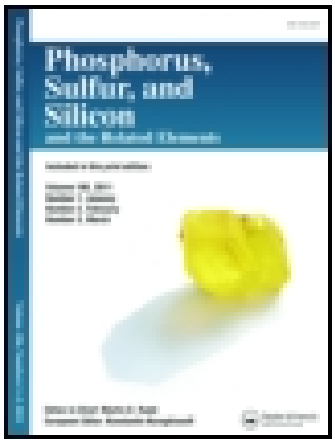
This article was downloaded by: [The University of Manchester Library]
On: 20 December 2014, At: 08:25
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
http://www.tandfonline.com/loi/gpss20

OXYDATION ALCALINE PAR L'ACIDE PERPROPIONIQUE D'ARYL MÉTHYL SULFURES EN SULFOXYDES. ETUDES EXPÉRIMENTALES ET THÉORIQUES DE L'OXYDATION NUCLÉOPHILE DE DÉRIVÉS P-SUBSTITUÉS DU THIOANISOLE PAR L'ANION PERPROPIONATE EN MILIEU MICELLAIRE

Claude Lion [a] , Louis da Conceição [a] , Gerard Hecquet [b] , Christian Pralus [c] , Jean-Pierre Schirmann [b] & Benoit Requieme [c]

[a] Université Paris , Paris, France

[b] Cours Michelet—La Défense , Paris, France

[c] Elf Atochem Centre de Recherche Rhône-Alpes , Pierre-Bénite, France

Published online: 16 Aug 2010.

To cite this article: Claude Lion , Louis da Conceição , Gerard Hecquet , Christian Pralus , Jean-Pierre Schirmann & Benoit Requieme (2004) OXYDATION ALCALINE PAR L'ACIDE PERPROPIONIQUE D'ARYL MÉTHYL SULFURES EN SULFOXYDES. ETUDES EXPÉRIMENTALES ET THÉORIQUES DE L'OXYDATION NUCLÉOPHILE DE DÉRIVÉS P-SUBSTITUÉS DU THIOANISOLE PAR L'ANION PERPROPIONATE EN MILIEU MICELLAIRE, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 179:6, 1131-1152, DOI: 10.1080/10426500490459740

To link to this article: http://dx.doi.org/10.1080/10426500490459740

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform. However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the Content should not be relied upon and should be independently verified with primary sources of information. Taylor and Francis shall not be liable for any losses, actions, claims, proceedings, demands, costs, expenses, damages, and other liabilities whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms & Conditions of access and use can be found at http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions

Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 179:1131–1152, 2004
Copyright © Taylor & Francis Inc.
ISSN: 1042-6507 print / 1563-5325 online
DOI: 10.1080/10426500490459740

Downloaded by [The University of Manchester Library] at 08:25 20 December 2014

OXYDATION ALCALINE PAR L'ACIDE PERPROPIONIQUE D'ARYL MÉTHYL SULFURES EN SULFOXYDES. ETUDES EXPÉRIMENTALES ET THÉORIQUES DE L'OXYDATION NUCLÉOPHILE DE DÉRIVÉS *P*-SUBSTITUÉS DU THIOANISOLE PAR L'ANION PERPROPIONATE EN MILIEU MICELLAIRE

Claude Lion,[a] *Louis da Conceição,*[a] *Gerard Hecquet,*[b] *Christian Pralus,*[c] *Jean-Pierre Schirmann,*[b] *and Benoît Requieme*[c]
Université Paris, Paris, France;[a] *Cours Michelet—La Défense Paris, France;*[b] *and Elf Atochem Centre de Recherche Rhône-Alpes, Pierre-Bénite, France*[c]

(Received September 4, 2003; accepted October 14, 2003)

*L'action de l'acide perpropionique $CH_3CH_2CO_3H$ (**1**) a été étudiée en milieu alcalin micellaire (pH ∼11; chlorure de cétyl triméthyl ammonium, CTACl) sur le thioanisole (**4**) et sur ses dérivés* p-*substitués, le* p-*méthoxy (**2**), le* p-*méthyl (**3**), le p-bromo (**5**) et le p-nitro (**6**). L'oxydation conduit exclusivement aux dérivés sulfoxydes (**2a–6a**). Les effets du pH, de la substitution et de la température ont permis de mieux comprendre la réaction d'oxydation de ces sulfures en sulfoxydes par l'acide perpropionique. Des calculs ab initio ont montré la cohérence de nos hypothèses. Enfin l'influence du milieu sur la cinétique de la réaction a été évalué en phase aqueuse (pH ∼11) en présence de CTACl.*

*The reaction of perpropionic acid $CH_3CH_2CO_3H$ (**1**) with thioanisole (**4**) and* p-*substituted thioanisoles [*p-*methoxy (**2**),* p-*methyl (**3**),* p-*bromo (**5**), and* p-*nitro (**6**)] in stoechiometric proportion has been carried out in micellar medium (cetyl trimethyl ammonium chloride, CTACl). Studies of the influence of the pH, the temperature and the substitution of the thioanisole, provide a better understanding of the sulfoxides (**2a–6a**) formation. Ab initio calculations have been achieved and the oxidation reaction has been studied in detail in aqueous medium (pH = 11).*

Keywords: Mechanistic study; perpropionic acid; *p*-substituted arylmethyl sulfide oxidation

Address correspondence to C. Lion, Institut de Topologie et Dynamique des Systèmes de l'Université Paris, 1, rue Guy de la Brosse, F-75005 Paris, France.

Downloaded by [The University of Manchester Library] at 08:25 20 December 2014

Nos travaux précédents sur la neutralisation de différentes classes de polluants toxiques, les organophosphates et les composés soufrés vésicants, ont permis de mettre en évidence l'efficacité des peracides,[1] comme le monoperphtalate de magnésium (MPPM),[2] dans la décontamination chimique douce et rapide. Nos études se sont intéressées au développement de différentes familles de peracides[3] et de leur mode d'action dans la réaction d'hydrolyse des composés phosphorés et dans l'oxydation des produits soufrés en milieu alcalin micellaire.[1–3]

Les peracides sont des composés instables peu solubles dans les solvants polaires.[4] Nous avons alors utilisé une solution anhydre d'acide perpropionique disponible dans l'industrie et qui présente les avantages suivants: présentation sous forme liquide, stabilité thermique et solubilité dans la majorité des solvants, notamment en phase aqueuse.[5]

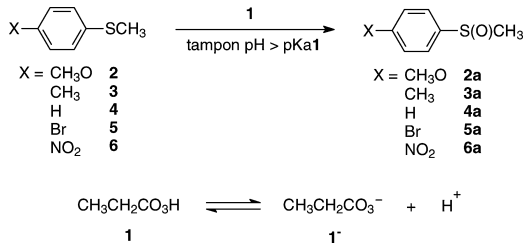
Les peracides sont des composés aux propriétés nucléophiles[6] ou électrophiles[7] suivant la nature du groupement fonctionnel à oxyder.[8,9]

Cependant la réaction d'oxydation des sulfoxydes en sulfones correspondantes par les peracides a permis de prouver le caractère à la fois nucléophile[10] et électrophile[11] de la fonction percarboxylique —C(O)OOH vis à vis d'une même fonction. Les propriétés évoluant selon son état de charge.[12]

Un tel mécanisme n'a pas été envisagé avec les dérivés sulfures, car les différents auteurs s'entendent à dire qu'un thioéther n'est oxydé en sulfoxyde que par les oxydants électrophiles, et qu'un peracide ne peut pas réagir sous sa forme percarboxylate —C(O)OO^- sur un dérivé sulfure.[13]

Nos travaux précédents ont démontré que l'acide perpropionique est relativement stable à pH basique et que son action en quantité stoechiométrique sur le n-dibutylsulfure conduit majoritairement au n-dibutylsulfoxyde dans le milieu aqueux alcalin.[5]

A partir de ces observations, nous avons envisagé l'étude de l'oxydation de dérivés *p*-substitués du thioanisole (**2**–**6**) en composés sulfoxydes par l'anion perpropionate (**1**$^-$) en milieu micellaire alcalin,un mécanisme cohérent a été proposé. Le travail effectué s'est intéressé également aux effets de la polarité du milieu et sur l'interaction des réactifs dans le milieu aqueux.



Downloaded by [The University of Manchester Library] at 08:25 20 December 2014

RÉSULTATS ET DISCUSSION

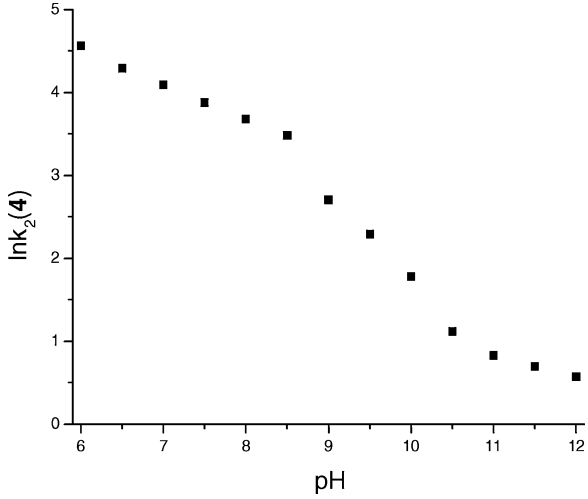
Effet du Milieu Tampon sur la Constante de Vitesse du 2ème Ordre k_2 d'Oxydation du Thioanisole (4) par l'Acide Perpropionique

Il a été démontré que la réaction d'oxydation d'un composé soufré (RSR') en dérivé sulfoxyde (RS(O)R') par un peracide (RCO_3H) suit une loi de vitesse du second ordre en milieu acide (équation 1),[14] alors que très peu de travaux ont été effectués sur cette réaction en milieu alcalin pour vérifier la loi de vitesse sur toute l'étendue de pH disponible en phase aqueuse.

$$-\frac{d[\mathrm{RSR}']}{dt} = k_2[\mathrm{RSR}'][\mathrm{RCO_3H}] \quad (1)$$

L'étude qui a été faite en premier lieu porte sur l'oxydation d'un composé soufré, le thioanisole **4**, par l'acide perpropionique sur une large gamme de pH pour tenter d'en définir la loi de vitesse quelle que soit la valeur du milieu tampon.

La constante de vitesse de la réaction d'oxydation du thioanisole par un équivalent d'acide perpropionique varie fortement dans tout le domaine de pH étudié comme on peut l'observer avec la courbe $\ln k_2 = f(\mathrm{pH})$ où k_2 est la constante de vitesse du second ordre d'oxydation du thioanisole par l'acide perpropionique (Graphe 1).



GRAPHE 1

Downloaded by [The University of Manchester Library] at 08:25 20 December 2014

D'une part, l'augmentation du pH permet progressivement de transformer l'acide perpropionique non dissocié en son anion conjugué, l'anion perpropionate, qui possède alors un meilleur pouvoir nucléophile que celui du peracide non dissocié. D'autre part, la vitesse d'oxydation diminue avec l'augmentation du pH, et elle varie peu au delà de pH ~11. La forme sigmoïdale de la courbe $\ln k_2 = f(pH)$ montre avec évidence un changement de régime de vitesse dans la réaction d'oxydation et divers mécanismes d'oxydation sont envisagés en tenant compte du pKa de l'acide perpropionique en milieu micellaire qui est égal à 8,3:

i) à pH inférieur à 7 la réaction suit un mécanisme d'oxydation électrophile qui a déjà été discuté avec d'autres peracides.[7,11]
ii) à pH supérieur à 11 l'anion perpropionate est l'espèce majoritaire dans le milieu et ses propriétés nucléophiles permettent de supposer dans un premier temps un mécanisme d'oxydation nucléophile de notre système.
iii) l'intervalle de pH 7–11 est le domaine où l'anion perpropionate coexiste avec l'acide perpropionique: il semble qu'il soit utile de faire appel aux deux composés pour résoudre la loi de vitesse indiquée ci-dessous:

$$v = -\frac{d[RSR']}{dt} = k_a[RSR'][RCO_3H] + k_b[RSR'][RCO_3^-]$$

Détermination de la loi de Vitesse du Thioanisole (4) par l'Acide Perpropionique à pH ~11

L'emploi du milieu alcalin pH ~11 (Na_2HPO_4/NaOH) permet d'obtenir majoritairement l'anion perpropionate $CH_3CH_2CO_3^-$ ($\mathbf{1}^- > 99\%$) dans le milieu micellaire (CTACl 3.10^{-3} M) d'après l'estimation de la concentration molaire de $\mathbf{1}^-$ que l'on peut faire avec l'équation 2:

$$pH = pKa + \log \frac{[CH_3CH_2CO_3-]}{[CH_3CH_2CO_3H]} \quad (2)$$

A concentration initiale en acide perpropionique invariable, les constantes de vitesse du premier ordre k_1 d'oxydation du thioanisole (**4**) ont été obtenues en faisant varier la concentration initiale en composé soufré (**4**) (Tableau I).

La courbe obtenue de $k_1 = f([\mathbf{4}])$ est une droite passant par l'origine ($r = 0.991$): ces résultats indiquent que la réaction est du second ordre général, du premier ordre pour chaque réactif. La loi de vitesse d'oxydation du thioanisole par l'acide perpropionique en milieu alcalin peut s'écrire alors comme dans l'équation 1.

TABLEAU I Influence de la Concentration en Thioanisole (**4**) sur les Constantes de Vitesse k_1 d'Oxydation de (**4**) par l'Acide Perpropionique [a,b] à pH ~11. Détermination des Constantes de Vitesse k_2 d'Oxydation[c]

10^4 [**4**], M	10^4 k_1, s^{-1}	k_2, M^{-1} s^{-1}
0.8	2.12	2.65
0.9	2.13	2.36
1	2.30	2.30
1.2	2.89	2.41
1.4	2.98	2.13
1.5	3.23	2.15
1.6	3.58	2.23
1.8	3.92	2.17
2	4.66	2.33
2.5	5.70	2.28

[a] [acide perpropionique] = 10^{-4} M, [CTACl] = 3.10^{-3} M, T = 25°C.

[b] k_1 est déterminé à partir de la partie linéaire ($r > 0.990$) de la courbe du pseudo premier ordre d'oxydation de (**4**) en fonction du temps après 20% de réaction.

[c] Les valeurs individuelles de k_2 sont estimées avec k_1/[**4**].

Mesure de la Vitesse de Décomposition de l'Acide Perpropionique en Fonction du Milieu Tampon et à pH ~11

La loi de vitesse de décomposition d'un peracide (RCO_3H), à un pH donné, peut être exprimée selon l'équation 3:[16]

$$-\frac{d[RCO_3H]}{dt} = k_{obs}[RCO_3H]^2 \qquad (3)$$

où k_{obs} est la constante de vitesse du second ordre de décomposition dépendante du pH.

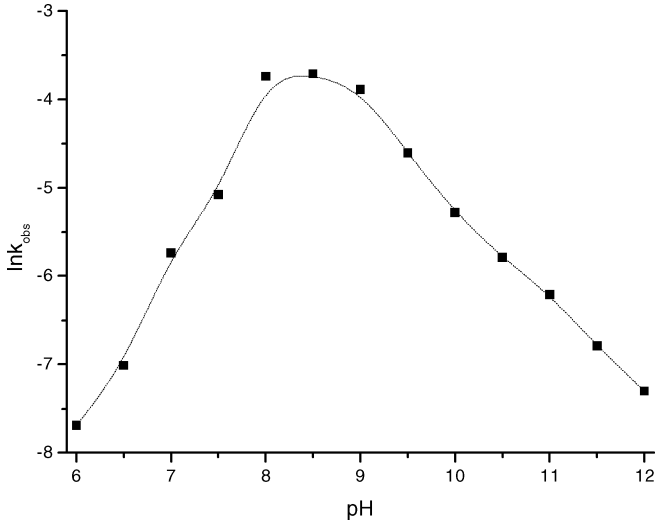
Les valeurs de k_{obs} ont été mesurées à des pH entre 6 et 12, pour une concentration initiale d'acide perpropionique égale à 10^{-4} M ([CTACl] = 3.10^{-3} M, T = 25°C) (Graphe 2).

La vitesse de décomposition spontanée de l'acide perpropionique présente un maximum vers pH ~8–8.5 dont la valeur correspond à la mesure du pKa de l'acide perpropionique dans le même milieu (équilibre ci-dessous).[17]

$$CH_3CH_2CO_3H \rightleftharpoons CH_3CH_2CO_3^- + H^+$$

L'étude de la loi de vitesse de décomposition de l'acide perpropionique en milieu alcalin micellaire (pH ~ 11, [CTACl] = 3.10^{-3} M) permet de

Downloaded by [The University of Manchester Library] at 08:25 20 December 2014



GRAPHE 2

déterminer l'ordre de cette réaction (Tableau II) dans les conditions opératoires de l'oxydation des sulfures en milieu basique.

La courbe $k_{dec} = f([\mathbf{1}])$ est une droite passant par l'origine ($r = 0.999$), ce qui indique que la réaction de décomposition de l'acide

TABLEAU II Constantes de Vitesse du Pseudo Premier Ordre k_{dec} de Décomposition de l'Acide Perpropionique[a,b] à pH ~11 et T = 25°C. Détermination des Constantes de Vitesse k_{obs} du Second Ordre de Dégradation[c]

[**1**], M	k_{dec}, s^{-1}	10^3 k_{obs}, M^{-1} s^{-1}
0.113	$1.92\ 10^{-4}$	1.70
0.051	$0.96\ 10^{-4}$	1.88
0.012	$0.21\ 10^{-4}$	1.75
$5\ 10^{-3}$	$9.25\ 10^{-6}$	1.85
10^{-3}	$1.75\ 10^{-6}$	1.75
$5\ 10^{-4}$	$9\ 10^{-7}$	1.80
10^{-4}	$2\ 10^{-7}$	2.00
$0.9\ 10^{-4}$	$1.5\ 10^{-7}$	1.66
$0.8\ 10^{-4}$	$1.5\ 10^{-7}$	1.87

[a] $[CTACl] = 3.10^{-3}$ M.

[b] k_{dec} est déterminé à partir de la partie linéaire ($r > 0.995$) de la courbe du pseudo premier ordre de décomposition de l'acide perpropionique en fonction du temps après 20% de réaction.

[c] Les valeurs individuelles de k_{obs} sont estimées avec $k_{dec}/[\mathbf{1}]$.

Downloaded by [The University of Manchester Library] at 08:25 20 December 2014

TABLEAU III Constantes de Vitesse k_{obs} de Décomposition de l'Acide Perpropionique (**1**)[a] à pH ∼11 et Selon la Température. Détermination des Paramètres d'Activation de la Réaction

	10^3 k_{obs} (M^{-1} s^{-1})					
T (K)	298	303	308	313	$\Delta H^{\neq b}$	$\Delta S^{\neq c}$
	2.0	3.6	6.3	10.7	84.3	−13.5

[a] [**1**] = 10^{-4} M, [CTACl] = 3.10^{-3} M.
[b] kJ mol^{-1}.
[c] J K^{-1} mol^{-1}.

perpropionique est également du second ordre en milieu alcalin et qu'elle peut être écrite comme dans l'équation précédente (3).

Afin de mesurer les paramètres d'activation de cette réaction, la décomposition de l'acide perpropionique a été suivie à quatre températures différentes (Tableau III).

Le calcul de l'enthalpie libre d'activation $\Delta G^{\neq}$ de cette réaction de dégradation à 25°C conduit à une valeur de 88.3 kJ mol^{-1}, elle est à comparer à la valeur de 125 kJ mol^{-1} obtenue dans les mêmes conditions pour l'acide peracétique.[16]

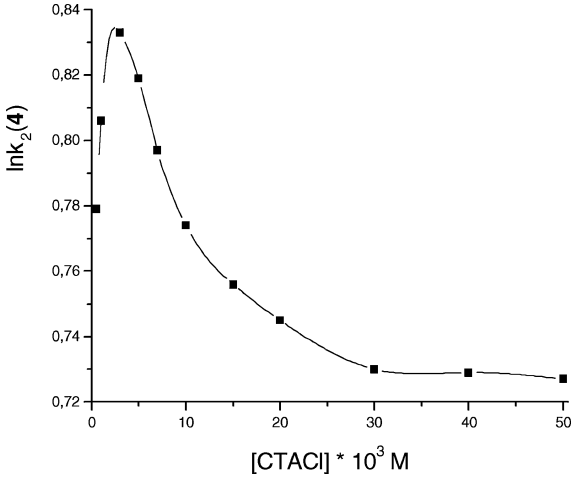
Ce travail a permis de montrer que l'acide perpropionique se décompose très lentement et n'influence pas les valeurs mesurées des constantes de vitesse de la réaction d'oxydation du thioanisole par l'acide perpropionique dans le domaine de pH utilisé.

Effet de la Concentration en Surfactant sur la Valeur de la Constante k_2 Pour l'Oxydation du Thioanisole (4) par l'Acide Perpropionique à pH ∼11

L'utilisation de composés surfactants cationiques (CTACl) permet d'augmenter les vitesses d'oxydation du thioanisole par l'acide perpropionique vers un maximum de [CTACl] ∼3.10^{-3} M (Graphe 3). A de hautes concentrations molaires de CTACl la vitesse d'oxydation diminue: cet effet pourrait venir d'une part de la compétition d'échange des anions (dont l'anion perpropionate) à l'interface micellaire, et d'autre part par l'augmentation du volume de la pseudophase micellaire qui favorise la dilution des réactifs dans la phase aqueuse.[18]

La forme de la courbe $\ln k_2 = f([CTACl])$ décrit un modèle de pseudophase dans lequel les concentrations des réactifs dans les phases aqueuse et micellaire peuvent être évaluées.[18] Elle permet également de voir que la diminution marquée de la constante de vitesse k_2 de l'oxydation du thioanisole par l'acide perpropionique en milieu alcalin est caractéristique d'une diminution de la polarité de la surface micellaire

Downloaded by [The University of Manchester Library] at 08:25 20 December 2014



GRAPHE 3

par rapport à l'eau[19] qui défavorise les réactions ioniques en phase aqueuse.[20]

Effet de la Substitution des Dérivés du Thioanisole sur la Vitesse de Leur Oxydation par l'Acide Perpropionique à pH ∼11 (Équation de Hammett)

La courbe $\ln k_2$ en fonction des paramètres σ_p pour une série de dérivés *p*-substitués du thioanisole permet de connaître l'influence de la substitution sur la réaction d'oxydation des aryl méthyl sulfures par l'acide perpropionique en milieu basique (Graphe 4).

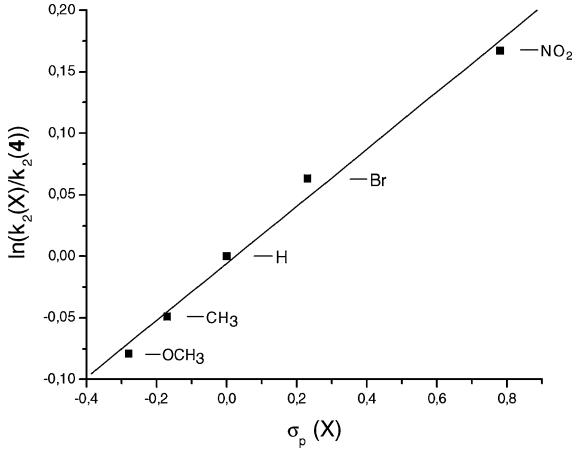
La valeur positive de la pente ρ de la courbe permet de supposer que l'on a une attaque nucléophile sur l'atome de soufre dans cette réaction.[21] Comme ρ varie peu avec les effets de substitution, on peut présumer une réaction engageant des réactifs "biphiles" (possédant à la fois des propriétés électrophile et nucléophile) ou bien qui implique un état de transition pouvant passer d'un mécanisme nucléophile à un mécanisme électrophile.[22]

Ces deux observations suggèrent que la polarisation négative de l'atome de soufre dans l'état de transition est peu élevée.

Effet D'un Co-Solvant sur la Réaction d'Oxydation des Dérivés du Thioanisole par l'Acide Perpropionique en Milieu Alcalin pH ∼11

L'addition d'éthanol au milieu réactionnel permet d'étudier l'influence de la composition du milieu sur les constantes de vitesses k_2 de la

Downloaded by [The University of Manchester Library] at 08:25 20 December 2014



GRAPHE 4

réaction d'oxydation des dérivés du thioanisole par l'acide perpropionique en milieu alcalin (Tableau IV).

On observe une diminution des constantes de vitesse k_2 avec l'augmentation de la concentration en éthanol. Ces résultats sont en accord avec un état de transition ionique solvaté sensible à la diminution de la polarité du milieu par l'introduction d'un solvant organique. On peut également supposer que l'introduction de l'éthanol augmente la dilution des réactifs dans la phase aqueuse, ce qui défavorise leur interaction et fait diminuer la vitesse d'oxydation.

Afin de connaître l'effet du composé surfactant dans le milieu eau/éthanol, l'étude a été effectuée en absence de CTACl (l'éthanol peut avoir pour effet de dénaturer les micelles, ce qui donnerait simplement un système émulsif) (Tableau V).

TABLEAU IV Constantes de Vitesse k_2 d'Oxydation des Dérivés du Thioanisole par l'Acide Perpropionique[a] à pH ~11 et Selon le Pourcentage Volumique d'Éthanol

H_2O : EtOH[b]	Composés soufrés	k_2 (M^{-1} s^{-1})				
		2 X = OCH_3	**3** X = CH_3	**4** X = H	**5** X = Br	**6** X = NO_2
100/0		2.12	2.19	2.30	2.45	2.72
95/5		1.80	1.91	1.95	2.06	2.29
90/10		1.59	1.71	1.74	1.83	2.09
85/15		1.38	1.53	1.49	1.60	1.69

[a] [thioanisoles] = 10^{-4} M, [acide perpropionique] = 10^{-4} M, [CTACl] = 3.10^{-3} M.
[b] v/v.

Downloaded by [The University of Manchester Library] at 08:25 20 December 2014

TABLEAU V Constantes de Vitesse k_2 d'Oxydation du Thioanisole (**4**) par l'Acide Perpropionique[a] à pH ~11 dans des Mélanges Éthanol—eau à 25°C

H_2O : EtOH (v/v)	k_2 (M^{-1} s^{-1})	Y[b]
100/0	2.05 (2.00)[c]	3.49
95/5	1.78	3.39
90/10	1.51	3.31
85/15	1.25	3.18

[a] [**1**] = 10^{-4} M, [**4**] = 10^{-4} M.
[b] Paramètres de Grunwald–Winstein.
[c] La valeur entre parenthèse est extrapolée à partir de la courbe $\ln k_2$(**4**) = f([CTACl]).

Les résultats montrent que l'influence du CTACl est faible en présence d'éthanol car les valeurs de k_2 varient peu par rapport à celles reportées dans le tableau précédent. Dès lors nous pouvons tenter de comprendre l'effet du changement de polarité du milieu en appliquant l'équation de Grunwald-Winstein:[23]

$$\log\frac{k}{k_o} = mY \tag{4}$$

La courbe $\log k_2$ = f(Y) est une droite (r = 0.998) dont la pente est le facteur m de valeur 0.717. Comme nous l'avions proposé et comme l'indique la valeur de m, la diminution de la polarité du milieu par l'ajout d'éthanol influence défavorablement la réaction d'oxydation du thioanisole (**4**) par l'acide perpropionique.[24] De plus m est proche de l'unité ce qui suppose que l'on a bien une réaction entre une espèce neutre (et une espèce ionique $CH_3CH_2CO_3^-$.[15a]

Effet du Co-Solvant sur le pH et le pKa des Espèces Ionisables du Milieu Réactionnel

L'effet du co-solvant sur la polarité du milieu a été évalué par des mesures potentiométriques du pH du milieu réactionnel en fonction de la concentration d'éthanol (Tableau VI).

Une élévation du pH est observée avec l'augmentation de la quantité d'éthanol dans le milieu, et avec celle-ci une diminution de la vitesse d'oxydation. On peut relier nos résultats avec la première observation faite lors de notre étude du $\ln k_2$ = f(pH) où l'on remarquait également une diminution notable de la vitesse avec l'augmentation du pH du milieu.

En mesurant le pKa de deux espèces ionisables du milieu, l'acide propionique et l'acide perpropionique (Tableau VII), on met en évidence

Downloaded by [The University of Manchester Library] at 08:25 20 December 2014

TABLEAU VI Mesure du pH du Tampon Alcalin pH ~11[a] en Fonction du Volume d'Éthanol

H_2O : EtOH (v/v)	100/0	95/5	90/10	85/15
$pH_{observé}$	10.97	11.04	11.10	11.18

[a]Tampon 0,025 M Na_2HPO_4/0,004 M NaOH.

également une hausse de leurs pKa respectifs avec l'augmentation de la concentration d'éthanol, ce qui est en accord avec une diminution de la force ionique du milieu.

Ces résultats ne peuvent guère expliquer totalement la diminution de la vitesse d'oxydation avec l'augmentation de la concentration d'éthanol, et l'hypothèse de la dilution des réactifs dans le système doit être considérée comme l'ont fait la plupart des auteurs dans des réactions analogues.[18]

Effet de la Température sur la Vitesse d'Oxydation des Dérivés du Thioanisoles par l'Acide Perpropionique à pH ~11—Facteurs Thermodynamiques

L'oxydation des dérivés *p*-substitués du thioanisole par l'acide perpropionique en milieu micellaire alcalin a été effectuée à quatre températures différentes (Tableau VIII), et les paramètres thermodynamiques de l'état de transition ont été calculés.

Les enthalpies d'activation $\Delta H^{\neq}$ sont relativement faibles et sont comprises entre 14,3 et 31,0 kJ mol^{-1}, et les entropies d'activation $\Delta S^{\neq}$ sont négatives (−190,6 à—132,5 J K^{-1} mol^{-1}) ce qui suppose un faible effet de la substitution sur la vitesse d'oxydation.[25] Le calcul de l'enthalpie libre d'activation $\Delta G^{\neq}$ à 298 K permet également de démontrer la faible influence de la substitution sur l'oxydation. La différence de réactivité des dérivés du thioanisole serait due presque exclusivement à l'écart important des valeurs de $\Delta H^{\neq}$ (~16,7 kJ mol^{-1}) car les valeurs de $\Delta S^{\neq}$ sont presque similaires.[26]

TABLEAU VII Mesure du $pKa_{observé}$ de l'Acide Propionique et de l'Acide Perpropionique (**1**) dans le Milieu Alcalin pH ~11 en Fonction du Volume d'Éthanol

H_2O : EtOH (v/v)	100/0	95/5	90/10	85/15
pKa_{obs} (acide propionique)	4.86	5.05	5.18	5.35
pKa_{obs} (acide perpropionique)	8.30	8.51	8.60	8.77

[a][**1**] = 10^{-3} M, [acide propionique] = 1,17.10^{-3} M. $[NaOH]_{standard}$ = 2.10^{-3} M; [CTACl] = 3.10^{-3} M.

Downloaded by [The University of Manchester Library] at 08:25 20 December 2014

TABLEAU VIII Constantes de Vitesse k_2 d'Oxydation des Dérivés du Thioanisole par l'Acide Perpropionique[a] à pH ∼11 et Selon la Température. Détermination des Paramètres d'Activation de la Réaction

	k_2 (M^{-1} s^{-1})						
p Xthioanisole	298 K	303 K	308 K	313 K	$\Delta H^{\neq}$ [b]	$\Delta S^{\neq}$ [c]	$\Delta G^{\neq}_{(298\,K)}$ [b]
2 X = OCH_3	2.12	2.30	2.53	2.96	14.3	−190.6	71.1
3 X = CH_3	2.19	2.55	2.81	3.26	17.4	−179.7	70.9
4 X = H	2.30	2.65	3.09	3.65	21.3	−166.3	70.7
5 X = Br	2.45	2.89	3.50	4.17	25.0	−153.3	70.7
6 X = NO_2	2.72	3.43	4.22	5.20	31.0	−132.5	70.5

[a] [thioanisoles] = 10^{-4} M, [acide perpropionique] = 10^{-4} M, [CTACl] = 3.10^{-3} M.
[b] kJ mol^{-1}.
[c] J K^{-1} mol^{-1}.

Ces observations ne permettent pas de supposer un important développement de la charge négative sur l'atome de soufre dans l'état de transition de cette oxydation. L'état de transition devrait alors posséder des centres ioniques ou polaires interagissant fortement entre eux ou avec l'eau du milieu. Cette hypothèse peut être vérifiée avec les valeurs négatives de $\Delta S^{\neq}$ qui sont caractéristiques d'états de transition interagissant fortement avec l'eau,[27] ce qui a pour effet de donner des valeurs du $\Delta H^{\neq}$ faibles et de rendre la réaction moins sensible aux effets électroniques des substituants.

Enfin la courbe du $\ln k_2$ à 25°C en fonction du $\ln k_2$ à 40°C des différents dérivés du thioanisole est linéaire [a = 0,44 (r = 0,998)] et indique que tous les sulfures sont oxydés selon un même mécanisme.[28]

Calculs ab initio des Énergies Minimales des Orbitales Moléculaires des Dérivés du Thioanisole et de l'Anion Perpropionate—Etude de l'Interaction Moléculaire des Réactifs

L'interaction entre les orbitales moléculaires peut être définie par l'écart d'énergie ΔE le plus faible entre les orbitales H.O. et B.V. (Tableau IX) des différents réactifs, avec:

$$\Delta E = \left(E^{\text{Oxydant}}_{\text{B.V.}} - E^{\text{Substrat}}_{\text{H.O.}}\right) \text{ ou bien } \Delta E = \left(E^{\text{Oxydant}}_{\text{H.O.}} - E^{\text{Substrat}}_{\text{B.V.}}\right).$$

Le tableau des énergies minimales des orbitales moléculaires H.O. et B.V. des dérivés du thioanisole et de l'anion perpropionate montre que l'écart d'énergie le plus faible entre les orbitales des différents réactifs est obtenu pour la B.V. des dérivés du thioanisole et la H.O. de

Downloaded by [The University of Manchester Library] at 08:25 20 December 2014

TABLEAU IX Energie Minimale des Orbitales Moléculaires la Plus Basse Non Occupée et la Plus Haute Occupée des Dérivés du Thioanisole et de l'Anion Perpropionate

*p*Xthioanisole	**2** X = OCH_3	**3** X = CH_3	**4** X = H	**5** X = Br	**6** X = NO_2	$CH_3CH_2CO_3^-$
$\mathbf{E}_{B.V.}$ (eV)	0.339	0.323	0.296	−0.125	−1.140	6.514
$\mathbf{E}_{H.O.}$ (eV)	−7.923	−8.031	−8.128	−8.312	−8.863	−2.819

l'anion perpropionate. L'interaction la plus favorable se fait donc entre une orbitale vacante du soufre (orbitale d) et un doublet libre (orbitale pleine) de l'anion perpropionate.

L'hypothèse que dans le mécanisme d'oxydation des dérivés du thioanisole par l'acide perpropionique à pH ∼11, le thioanisole et ses dérivés jouent le rôle du réactif électrophile et que l'anion perpropionate est un nucléophile est émise comme il l'a déjà été démontré avec d'autres réactions.[6,10] Ces différents résultats sont en accord avec les différentes conclusions précédentes, et plus particulièrement avec les données obtenues et les hypothèses émises dans l'effet de la substitution sur la vitesse d'oxydation.

En utilisant les conclusions énoncées ci-dessus, on peut connaître l'influence de la densité de charge atomique Q(S) sur l'atome de soufre et du paramètre F, défini comme $(E_{B.V.}^{Substrat} - E_{H.O.}^{Oxydant})^{-1}$, sur les constantes des vitesses d'oxydation du thioanisole et de ses dérivés (**2**–**6**) (Tableau X).

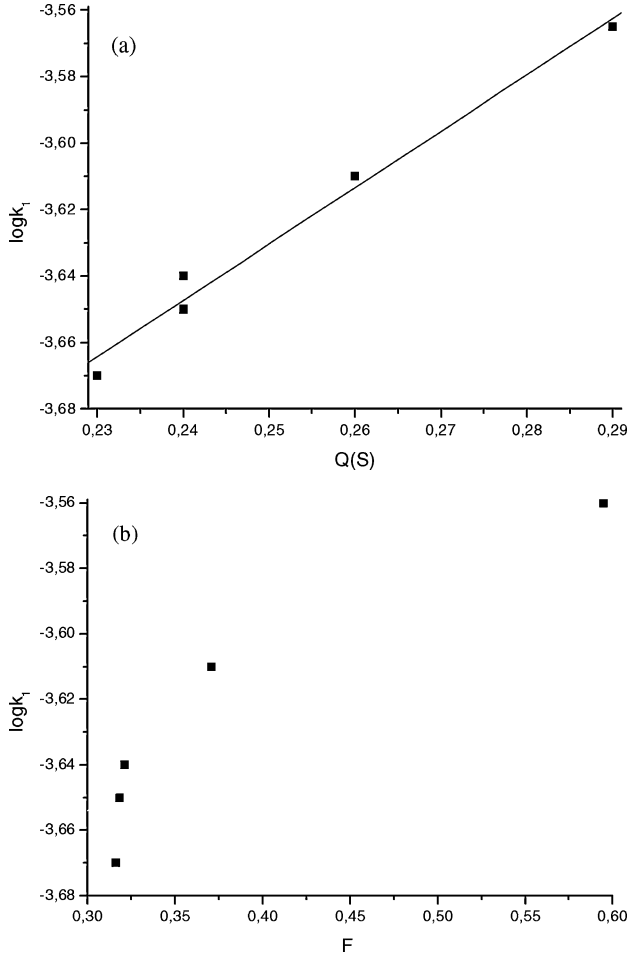
Une réaction peut être sous contrôle électrostatique Q(S) ou bien sous contrôle orbitalaire F, et la valeur de la corrélation des constantes de vitesse k_1 du pseudo premier ordre avec les paramètres Q(S) et F permet

TABLEAU X Valeurs Expérimentales de k_2, Calculées de k_1[a] et logk_1 et Théoriques des Paramètres Q(S) et F Pour la Réaction d'Oxydation des Dérivés du Thioanisole par l'Anion Perpropionate à pH ∼11 et 25°C

*p*Xthioanisole	k_2 (M^{-1} s^{-1})	10^4 k_1 (s^{-1})	log k_1	Q(S)[b]	F[c]
X = OCH_3	2.12	2.13	−3.67	0.23	0.316
X = CH_3	2.19	2.18	−3.65	0.24	0.318
X = H	2.30	2.29	−3.64	0.24	0.321
X = Br	2.45	2.45	−3.61	0.26	0.371
X = NO_2	2.72	2.75	−3.56	0.29	0.595

[a]Les valeurs de k_1 sont estimées avec $k_2 \times$ [*p*Xthioanisole], [*p*Xthioanisole] ∼10^{-4} M.
[b]Densité de charge atomique.
[c]eV^{-1}.

Downloaded by [The University of Manchester Library] at 08:25 20 December 2014



GRAPHE 5

de connaître le contrôle majoritaire dans la réaction d'oxydation du thioanisole et de ses dérivés (**2**–**6**) par l'acide perpropionique en milieu alcalin (Graphes 5a et 5b).

Le graphe 5a montre que la réactivité de la série des dérivés *p*-substitués du thioanisole se corrèle (r = 0.992) avec les valeurs de densité de charge atomique Q(S). Par contre il n'en est pas de même avec les paramètres F (Graphe 5b).

On peut supposer dans un premier temps que la réaction d'oxydation du thioanisole et de ses dérivés *p*-substitués par l'acide perpropionique en milieu micellaire basique est majoritairement sous contrôle

Downloaded by [The University of Manchester Library] at 08:25 20 December 2014

électrostatique, ce qui expliquerait l'influence notable des changements de milieu sur la vitesse de cette réaction à caractère ionique ($CH_3CH_2CO_3^-$).

Dans l'hypothèse où Q(S) et F contribuent à la réactivité des composés soufrés (**2**-**6**) vis à vis de l'acide perpropionique, c'est à dire une influence sur k_1, on introduit une équation de calcul de k_1 en fonction de ces paramètres (Équation 5):

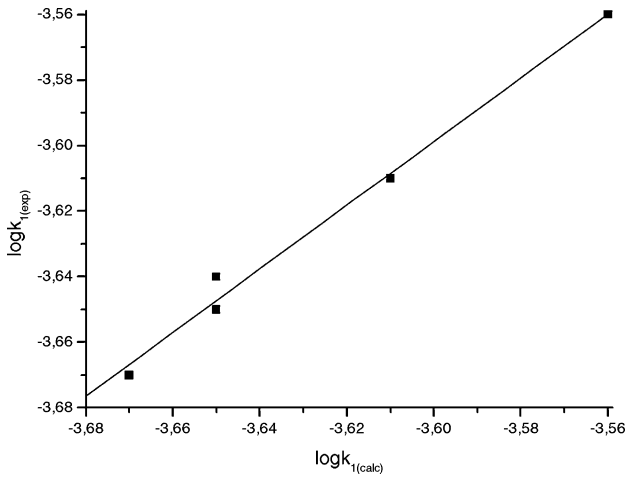
$$\log k_1 = aQ(S) + bF + c \tag{5}$$

où a et b sont l'ordre de grandeur de l'influence des paramètres Q(S) et F sur la vitesse de la réaction d'oxydation et c inclus tous les autres paramètres thermodynamiques et cinétiques non envisagés dans cette hypothèse.

Les valeurs de a, b et c obtenues par une méthode de calcul de régression multilinéaire ont les valeurs respectives 2.227; −0.097 et −4.153.

La réalité de l'hypothèse donnée par l'équation 5 est vérifiée d'autre part par le tracé de la courbe des valeurs expérimentales $\log k_1$ en fonction des valeurs calculées $\log k_{1(calc)}$ à partir des valeurs a, b, et c (Graphe 6).

La corrélation des valeurs expérimentales et calculées de k_1 ($r = 0.995$) de l'oxydation du thioanisole et de ses dérivés (**2**–**6**) par l'acide perpropionique en milieu micellaire alcalin indique que l'influence de Q(S), donnée par la valeur de a, est de loin le facteur dominant la réactivité de ces composés soufrés. Cependant si Q(S) était le seul



GRAPHE 6

Downloaded by [The University of Manchester Library] at 08:25 20 December 2014

paramètre qui détermine la réactivité de (**2**–**6**), on pourrait conclure que les dérivés du thioanisole sont des nucléophiles trop faibles pour réagir avec l'acide perpropionique.

Proposition d'un Mécanisme Réactionnel Pour l'Oxydation du Thioanisole et de ses Dérivés par l'Anion Perpropionate en Milieu Alcalin

Toutes ces expériences ont amené à supposer que l'oxydation des dérivés *p*-substitués du thioanisole par l'acide perpropionique en milieu alcalin pH ∼11 nécessite une première étape limitante avec transfert nucléophile concerté de l'oxygène de l'anion perpropionate vers le groupement sulfure (Schéma 1).

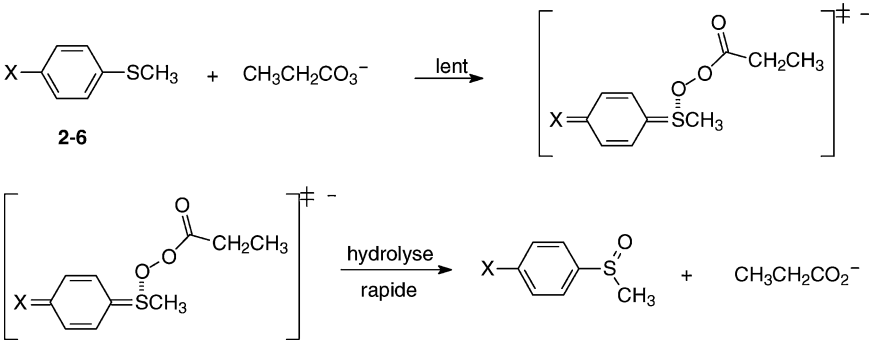


SCHÉMA 1

Cependant un état de transition avec une structure similaire à celle du schéma suivant (Schéma 2) est compatible avec la valeur peu élevée de $\rho = 0{,}232$, car cet intermédiaire polaire avec moins d'une charge négative sur l'atome de soufre devrait posséder une dépendance relativement faible vis à vis des effets de substitution.

De plus cet intermédiaire serait fortement hydraté ce qui est en excellent accord avec les grandes valeurs négatives de $\Delta S^{\neq}$.[29]

L'état de transition du transfert de l'atome d'oxygène vers l'atome de soufre ne peut donc être envisagé comme l'une de ces représentations, mais doit être écrit comme un intermédiaire hybride entre ces deux formes résonantes.

Les valeurs peu élevées de $\Delta H^{\neq}$ de la réaction d'oxydation des dérivés du thioanisole par l'acide perpropionique en milieu basique pH ∼11 indique que l'hydratation diminue remarquablement la barrière enthalpique de la réaction. De plus la dépendance de la vitesse de la réaction vis à vis du pH du milieu suggère la participation de l'eau dans

Downloaded by [The University of Manchester Library] at 08:25 20 December 2014

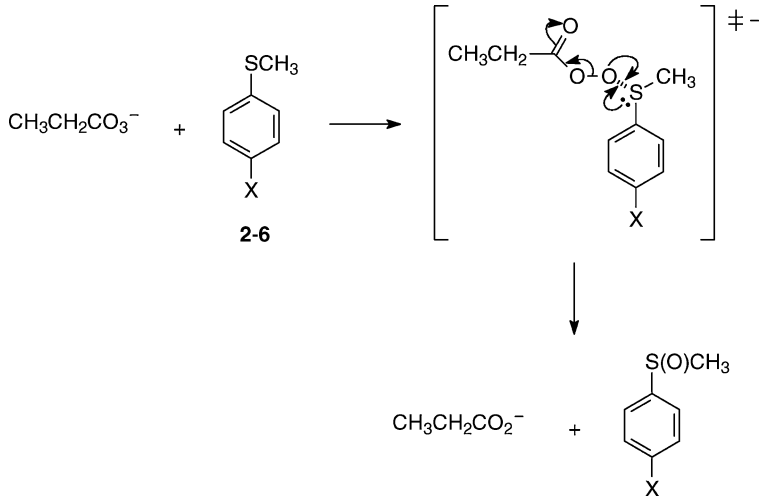


SCHÉMA 2

la seconde étape de la réaction d'oxydation pour donner les dérivés sulfoxydes.

CONCLUSION

L'étude cinétique de la réaction d'oxydation du thioanisole par l'acide perpropionique en fonction du pH a mis en évidence une modification du mécanisme d'oxydation selon la valeur du tampon. Nous avons tenté d'expliquer la réactivité à partir de la mesure des effets électroniques de substituants en position para sur le thioanisole selon l'équation de Hammett. Un mécanisme réactionnel impliquant l'anion perpropionate avec des propriétés nucléophiles a été proposé dans la réaction d'oxydation des dérivés du thioanisole en milieu alcalin pH ~11. Il semble être en accord avec le traitement des valeurs thermodynamiques et des données de calculs ab initio de ces réactions d'oxydation. Enfin l'influence de la polarité du solvant a été évaluée et a permis de démontrer la nature ionique de l'intermédiaire réactionnel.

Partie Expérimentale

Généralités

La solution anhydre d'acide perpropionique (15% en masse) a été obtenue auprès de la société ATOFINA. Tous les sulfures **3**–**6**, à

Downloaded by [The University of Manchester Library] at 08:25 20 December 2014

l'exception du *p*-méthoxyphényl méthyl sulfure **2**, sont commerciaux et sont purifiés par distillation ou par recristallisation dans l'éthanol. Leur pureté est vérifiée par CG-SM et par leurs propriétés physiques: **3** Eb. 100–101°C/19–20 mm Hg, lit. Eb. 52–54°C/1 mm Hg;[30] **4** Eb. 80–81°C/16–17 mm Hg, lit. Eb. 193.5–195°C/737 mm Hg[31]; **5** F. 38–39°C, lit. F. 34–37°C[32]; **6** F. 72–73°C, lit. F. 71–72°C.[33]

Le *p*-méthoxyphényl méthyl sulfure **2** est obtenu de la manière suivante: dans un tricol de 100 mL, surmonté d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome, 5 g (35.66 mmol) de *p*-méthoxybenzènethiol et 1.8 g (45 mmol) de NaOH sont dissous dans 20 mL d'éthanol anhydre sous atmosphère d'argon. Le mélange est porté au reflux et 5.34 g (37.62 mmol) d'iodométhane sont ajoutés goutte à goutte. Après 5 heures de chauffage, l'éthanol est chassé sous vide, le résidu est dissous dans l'éther (10 mL) et la phase organique éthérée est lavée à l'eau (3 X 50 mL), puis séchée sur $MgSO_4$, le solvant est chassé sous pression réduite. L'huile obtenue est distillée et conduit au composé **2** (4.31 g, 78%) Eb. 114–115°C/10–11 mm Hg, lit. Eb. 98–100 °C/4 mm Hg).[34]

La majorité des réactions sont effectuées en utilisant un rapport de 1/1 en acide perpropionique et en sulfures **2**–**6** et conduisent à la formation quantitative (Rdt > 96%, vérifié par CG-SM) du dérivé sulfoxyde **2a**–**6a** dans tous les cas. Le suivi de ces réactions d'oxydation est effectué avec l'aide de courbes-étalons tracées à partir du mélange sulfure **2**-**6**/sulfoxyde **2a**–**6a** dans les proportions molaires suivantes: 10/0, 9/1, 8/2, 7/3, 6/4, 5/5, 4/6, 3/7, 2/8, 1/9, et 0/10 dans le milieu tampon micellaire d'étude.

Les sulfoxydes **3a** et **4a**, sont obtenus auprès de Aldrich et sont purifiés par recristallisation dans l'éthanol et par distillation. *p*-$XC_6H_4S(O)CH_3$, X = CH_3 **3a** F. 43–44°C, lit. F. 42–43°C[35] et X = H **4a** Eb. 138–139°C/14–15 mm Hg, lit. Eb. 115°C/2 mm Hg.[36]

Les sulfoxydes X = CH_3O **2a**, X = Br **5a** et X = NO_2 **6a** sont synthétisés à partir d'une procédure générale utilisant la solution anhydre d'acide perpropionique comme oxydant. On opère de la manière suivante: dans un tricol de 100 mL, surmonté d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome, 25 mmol de sulfure (**2**, **5** ou **6**) sont dissous dans 20 mL d'un mélange CH_2Cl_2/EtOH (1:1) sous atmosphère d'argon. Puis sont ajoutés goutte à goutte 20 mmol (12 mL) de la solution anhydre d'acide perpropionique. Après 24 heures d'agitation à température ambiante, le mélange est lavé une fois à l'eau (30 mL), puis avec une solution saturée de $NaHCO_3$ (3 × 30 mL) et enfin lavée à l'eau (3 × 30 mL). La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ et le solvant chassé sous vide. Le résidu purifié par distillation ou par recristallisation dans l'éthanol conduit aux sulfoxydes **2a** Eb. 186–187°C/20–21 mm

Downloaded by [The University of Manchester Library] at 08:25 20 December 2014

Hg, lit. Eb. 153–154°C/5 mm Hg[35]; **5a** F. 85–86°C, lit. F. 86–87°C[37] et **6a** F. 149–150°C, lit. F. 152–153°C (non corrigé).[38]

Les solutions tampons (100 mL) sont préparées à partir du mélange de solutions aqueuses de sels de phosphates, de sels de carbonates ou d'hydroxyde de sodium selon les calculs suivants:[39] x mL d'une solution 0.2 M Na_2HPO_4 + (50 − x mL) d'une solution 0.2 M KH_2PO_4 (la dilution à 100 mL est effectuée sur ce mélange), ou bien x mL d'une solution 0.1 M Na_2CO_3 + (100 − x mL) d'une solution 0.1 M $NaHCO_3$, ou encore x mL d'une solution 0.1 M NaOH + 50 mL d'une solution 0.05 M Na_2HPO_4 (la dilution à 100 mL est effectuée à partir de ce mélange). Le pH a pu être ajusté grâce à des solutions aqueuses standards 0.1 M de NaOH ou de HCl.

Le milieu tampon pH ∼11 est obtenu à partir du mélange 0.025 M Na_2HPO_4/0.004 M NaOH (100 mL).

Mesures Cinétiques de l'Oxydation du Thioanisole 4 par l'Acide Perpropionique

La cinétique de la réaction d'oxydation de **4** (10^{-4} M) par l'acide perpropionique (10^{-4} M) dans différents milieux tampons (pH compris entre 6 et 12) en présence de chlorure de cétyl triméthyl ammonium (CTACl 3 10^{-3} M) a été suivie grâce à un spectromètre UV-Vis SHIMADSU UV-40 dans des cuves standards en quartz de 1 cm de côté thermostatées à ±0.1°C. L'oxydation du sulfure **4** est mesurée par la diminution de l'absorbance à $\lambda_{max} \sim 250$–260 nm[40] selon la valeur de pH jusqu'à 70% de la réaction ou plus. La stoechiométrie de la réaction d'oxydation de **4** par l'acide perpropionique en milieu alcalin micellaire (pH ∼11) a été déterminée en utilisant différentes concentrations molaires de **4** (0.8 à 2.5 × 10^{-4} M) pour une solution 10^{-4} M d'acide perpropionique. Les constantes de vitesse du pseudo premier ordre sont obtenues à partir des droites $\ln(A_\infty - A_t)$ en fonction du temps, où A_∞ est l'absorbance à l'infini quand la réaction est terminée et A_t est l'absorbance au temps t. Les constantes de vitesse du second ordre k_2 sont calculées à partir de la relation $k_2 = k_1/[\mathbf{4}]$. Une étude supplémentaire de la réaction d'oxydation de **4** a été conduite en milieu alcalin pH ∼11 en faisant varier la concentration molaire en CTACl (0.5; 1; 3; 5; 7; 10; 15; 20; 30; 40; 50 × 10^{-3} M) avec toutes les autres conditions restant inchangées.

Mesures Cinétiques de la Dégradation de l'Acide Perpropionique en Phase Aqueuse

La décomposition de l'acide perpropionique (10^{-4} M) en présence de CTACl (3 10^{-3} M) dans les différents milieux tampons (pH compris

Downloaded by [The University of Manchester Library] at 08:25 20 December 2014

Downloaded by [The University of Manchester Library] at 08:25 20 December 2014

entre 6 et 12) est suivie en prélevant 10 mL du mélange réactionnel auxquels sont ajoutés 0.3–0.5 mL d'acide acétique glacial contenant du KI (15% en masse) et de l'empois d'amidon, ce qui permet d'obtenir un milieu acide (pH ~4) sans variation significative du volume de la solution aqueuse d'acide perpropionique peu concentrée. La solution brune-violacée obtenue est rapidement dosée jusqu'à décoloration complète par une solution standard 10^{-4} M de thiosulfate de sodium.[41] Le même procédé est utilisé pour la dégradation de l'acide perpropionique à différentes concentrations molaires en milieu alcalin micellaire (pH ~11), et la mesure de l'évolution de la quantité de peracide dans le temps permet de calculer les constantes du pseudo premier ordre k_{dec} et du second ordre k_{obs} (avec $k_{obs} = k_{dec}/[\mathbf{1}]$) de décomposition de l'acide perpropionique en milieu basique micellaire.

Les constantes de vitesse de dégradation de l'acide perpropionique (10^{-4} M) à pH ~11 en présence de CTACl (3.10–3 M) obéissent à l'équation de Eyring:

$$\ln(k_{obs}/T) = \ln(R/N_A h) + \Delta S^{\neq}/R - \Delta H^{\neq}/RT$$

où T est la température (K), N_A le nombre d'Avogadro, R la constante des gaz parfaits, h la constante de Planck, et les paramètres d'activation $\Delta H^{\neq}$ et $\Delta S^{\neq}$ ont été calculés à partir de la droite $\ln(k_{obs}/T)$ en fonction de (1/T).[42]

Mesures Cinétiques de l'Oxydation des Dérivés*p-Substitués du Thioanisole 2–6 par l'Acide Perpropionique*

L'oxydation des sulfures **2–6** (10^{-4} M) par l'acide perpropionique (10^{-4} M) en milieu alcalin micellaire (pH ~11, [CTACl] = 3.10^{-3} M) est suivie comme précédemment grâce à des méthodes spectrométriques UV-Visible à des longueurs d'onde maximales comprises entre 250 et 270 nm pour les sulfures **2**, **3** et **5** et 340–350 nm pour le sulfure **6**.[39]

Les valeurs de σ_p décrites par Jaffe[43] pour les substituants en position para pour les sulfures **2–6** permettent de tracer la courbe de Hammett $\log k_2 = f(\sigma_p)$ avec k_2 constante de vitesse du second ordre de l'oxydation des sulfures par l'acide perpropionique en milieu alcalin micellaire. Les paramètres thermodynamiques d'activation sont déterminés comme ci-dessus avec la droite $\ln(k_2/T)$ en fonction de (1/T). Les mesures cinétiques de la réaction d'oxydation des sulfures **2-6** en milieu eau–éthanol sont effectuées avec des mélanges de volumes exacts de solvants à température ambiante, et les valeurs des coefficients Y pour chaque mélange sont obtenues d'après les travaux de Grunwald et Winstein.[23]

Downloaded by [The University of Manchester Library] at 08:25 20 December 2014

Les calculs semiempiriques des orbitales moléculaires des différents réactifs (dérivés du thioanisole, acide perpropionique et anion perpropionate) selon le modèle de Austin (AM1) ont été effectués avec le logiciel SPARTAN 4.0. La géométrie des molécules a été optimisée en utilisant des mécanismes moléculaires de routine (MM2). L'optimisation a été poursuivie jusqu'à l'apparition de la conformation avec le niveau d'énergie le plus bas. Les énergies minimales des orbitales la plus haute occupée (H.O.) et la plus basse vacante (B.V.) ont ainsi été calculées en utilisant les mêmes calculs théoriques.

Détermination du pH du Milieu et du pKa des Acides Perpropionique et Propionique

Les valeurs du pH du milieu tampon pH ~11 sont déterminées, à l'aide d'un pH-mètre muni d'une électrode pour milieux micellaires, après l'addition du volume donné d'éthanol. Les valeurs du pKa des acides perpropioniques (**1**, 10^{-3} M) et propionique ($1.17\ 10^{-3}$ M), contenu comme matière non réactive dans la solution anhydre initiale, dans les solutions H_2O/EtOH en présence de CTACl sont mesurées à partir du dosage par une solution standard $2\ 10^{-3}$ M de NaOH à $25 \pm 0.1^{\circ}$C. Après l'addition de chaque volume de NaOH, les valeurs de pH sont relevées et la courbe du nombre d'équivalents de base ajoutés en fonction du pH permet de déterminer les valeurs de pKa des deux acides.

RÉFÉRENCES

[1] a) C. Lion, V. Soubeyran, M. Hedayatullah, O. Abou-Teim, F. Pires, and C. Charvy, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **113,** 307 (1996); b) M. Hedayatullah, C. Lion, A. Tourki, G. Delmas, and G. Magnaud, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **89,** 1 (1994).

[2] G. Delmas, M. Desgranges, C. Lion, G. Magnaud, and H. Sentenac-Roumanou, Brevet Français 96 03 204 (1996).

[3] a) C. Lion, L. Da Conceiçao, and H. Sayag, *C. R. Acad. Sci. Paris, t. 2, Série II c*, 57 (1999); b) C. Lion, L. Da Conceiçao, and M. Hedayatullah, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **161,** 97 (2000).

[4] H. Heany, *Aldrichim. Acta*, **26,** 35 (1993).

[5] a) C. Pralus, J. P. Schirmann, C. Lion, and L. Da Conceiçao, Brevet Français 99 13 571 29/10 (1999); b) *New J. Chem.*, **26,** 1515 (2002); c) *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **177,** 2679 (2002); d) L. Da Conceiçao, Thèse Université Paris 7 (19 Novembre 2001).

[6] R. Curci and G. Modena, *Tetrahedron*, **22,** 1227 (1966).

[7] a) R. P. Hanzlik and G. O. Shearer, *J. Am. Chem. Soc*., **97,** 5231 (1975); b) B. Plesnicar, in *The Chemistry of Peroxides*, edited by S. Patai (Wiley, Chichester, 1983), p. 521.

[8] a) E. Buncel, H. Wilson, and B. Chuaqui, *J. Am. Chem. Soc*., **104,** 4896 (1982); b) C. H. De Puy, E. W. Della, J. Filley, J. J. Grabowski, and V. M. Bierbaum, *J. Am. Chem. Soc*., **105,** 2481 (1983); c) W. Adam and D. Golsch, *J. Org. Chem*., **62,** 115 (1997).

[9] J. M. Brown and J. R. Darwent, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*., **166,** 171 (1969).
[10] Y. Ogata and Y. Sawaki, *J. Am. Chem. Soc*., **94,** 4189 (1972).
[11] a) R. Curci, A. Giovine, and G. Modena, *Tetrahedron*, **22**, 1235. (1966); b) Y. Sawaki, Y. Ogata, *J. Am. Chem. Soc*., **103**, 3832 (1981).
[12] M. Bonchio, S. Campestrini, V. Conte, F. Di Furia, and S. Moro, *Tetrahedron*, **51,** 12363 (1995).
[13] Y. Sawaki, in *Organic Peroxides*, edited by W. Ando (Wiley, Chichester, 1992), p. 425.
[14] a) R. Curci, R. A. Di Prete, J. O. Edwards, and G. Modena, *J. Org. Chem*., **35,** 740 (1970); b) C. G. Overberger and R. W. Cummins, *J. Am. Chem. Soc*., **75,** 4250 (1953).
[15] a) F. Ruff and A. Kucsman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2,** 683 (1985); b) D. Bethell, A. E. Graham, J. P. Heer, et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2,** 2161 (1993).
[16] E. Koubek, M. L. Haggett, C. J. Battaglia, et al., *J. Am. Chem. Soc*., **85,** 2263 (1963).
[17] T. Cassagne, Thèse de l'Université de Montpellier II, France (1996).
[18] a) R. Bacaloglu, A. Blaskó, C. A. Bunton, and H. Foroudian, *J. Phys. Org. Chem*., **5,** 171 (1992); b) C. A. Bunton and G. Savelli, *Adv. Phys. Org. Chem*., **22,** 213, (1986); c) A. Blaskó, C. A. Bunton, and S. Wright, *J. Phys. Chem*., **97,** 5435 (1993).
[19] a) K. A. Zacharriase, N. V. Phuc, and B. Kozankiewicz, *J. Phys. Chem*., **85,** 2672 (1981); b) C. Ramachandran, R. A. Pyter, and P. Mukerjee, *J. Phys. Chem*., **66,** 3198 (1982).
[20] a) L. S. Romsted, in *Surfactants in Solution*, edited by K. L. Mittal et B. Lindman, (Plenum, New York, 1984), vol. 2, p. 1015; b) L. S. Romsted, *J. Phys. Chem*., **89,** 5107 (1985); c) F. H. Quinq, and H. Chaimovich, *J. Phys. Chem*., **83,** 1844 (1979).
[21] R. Curci and G. Modena, *Gazz. Chim. Ital*., **94,** 1257 (1964).
[22] C. D. Johnson, in *Hammett Equation* (Cambridge University, New York, 1980).
[23] E. Grunwald and S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc*., **70,** 846 (1948).
[24] A. H. Fainberg and S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc*., **78,** 2770 (1956).
[25] T. H. Lowry and K. S. Richardson, in *Mechanism and Theory in Organic Chemistry* (Harper and Row, New York, 1987), 3rd ed., ch. 2.2.
[26] C. A. Bunton, H. J. Foroudian, and A. Kumar, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2,** 33 (1995).
[27] G. Modena and L. Maioli, *Gazz. Chim. Ital*., **87,** 1306 (1957).
[28] A. Chellamani and P. Kulanthaipandi, and S. Rajagopal, *J. Org. Chem*., **64,** 2232 (1999).
[29] A. Indelli, F. Ferranti, and F. Secco, *J. Phys. Chem*., **70,** 631 (1966).
[30] H. Gilman and N. J. Beaver, *J. Am. Chem. Soc*., **47,** 1450 (1925).
[31] C. C. Price and J. J. Hydock, *J. Am. Chem. Soc*., **74,** 1943 (1952).
[32] F. G. Bordwell and H. M. Anderson, *J. Am. Chem. Soc*., **75,** 6021 (1953).
[33] K. Brand and A. Wirsing, *Ber. Dtsch. Chem. Ges*., **45,** 1763 (1912).
[34] C. M. Suter and H. L. Hansen, *J. Am. Chem. Soc*., **54,** 4101 (1932).
[35] A. Cerniani and G. Modena, *Gazz. Chim. Ital*., **89,** 843 (1959).
[36] I. B. Douglass and B. S. Farah, *J. Org. Chem*., **23,** 805 (1958).
[37] P. G. Sergeev, *J. Gen. Chem. (U.R.S.S.)*, **1,** 279 (1931).
[38] F. G. Bordwell and P. J. Boutan, *J. Am. Chem. Soc*., **79,** 717 (1957).
[39] R. G. Bates and V. E. Bower, *Anal. Chem*., **28,** 1322 (1956).
[40] E. A. Fehnel and M. Carmack, *J. Am. Chem. Soc*., **71,** 2889 (1949).
[41] B. D. Sully and P. L. Williams, *Analyst*, 653 (1962).
[42] H. Maskill, in *The Physical Basis of Organic Chemistry* (Oxford Univesrity Press, Oxford, 1989).
[43] H. H. Jaffe, *J. Am. Chem. Soc*., **76,** 4261 (1954).

Downloaded by [The University of Manchester Library] at 08:25 20 December 2014