

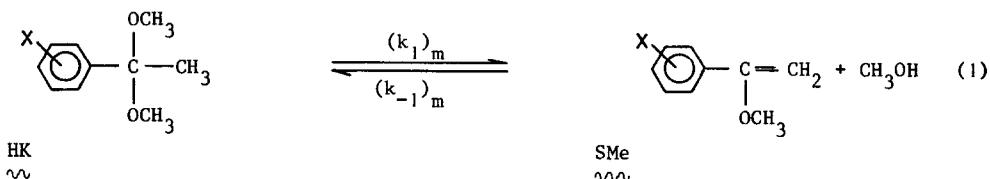
DETERMINATION CINETIQUE DES CONSTANTES D'EQUILIBRE ENTRE LES α -METHOXYSTYRENES
 ET LES ACETALS DIMETHYLIQUES DES ACETOPHENONES

Jean TOULLEC* et Mohiedine EL-ALAOUI(ex ALAYA)

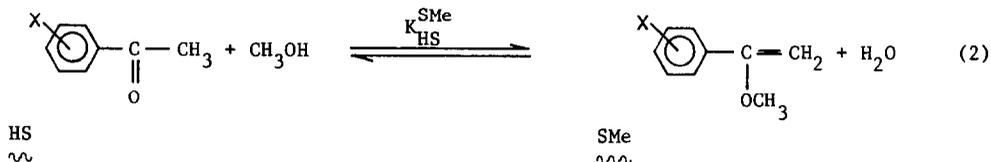
(Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes de l'Université Paris VII
 associé au C.N.R.S., 1, rue Guy de la Brosse, 75005 Paris - France)

Summary : Ketal-enol ether equilibrium constants (methanol, 25°C) were determined from kinetic data on bromination of equilibrated ketone-ketal systems and on "methanolysis" of the enol ethers.

La détermination des constantes des équilibres représentés par l'éq.1 est d'un intérêt essentiel pour l'analyse du mécanisme et des données cinétiques de nombreuses réactions intéressant les acétophénonnes et les éthers dérivés méthyliques. En particulier, leur combinaison avec



les données récentes sur l'interconversion des acétophénonnes et de leurs acétals diméthyliques¹ conduit à l'obtention des constantes des équilibres représentés par l'éq.2, modèles de la réaction



tion d'énolisation de ces composés. En effet, comme l'ont montré tout récemment Guthrie et Cullimore², les constantes $K_{\text{HS}}^{\text{SH}}$ de l'interconversion tautomère cétone-énol peuvent être estimées à partir des constantes $K_{\text{HS}}^{\text{SMe}}$ (éq.2). De plus, nous montrerons³ que la connaissance de ces constantes d'équilibre permet une évaluation des constantes d'acidité C-H des ions oxocarbénium, acides conjugués des α -méthoxystyrènes, dont la connaissance est importante pour l'analyse du mécanisme intime du transfert de proton au cours de l'hydrolyse des éthers vinyliques.

Comme nous l'avons déjà proposé^{4,5} les constantes de vitesse de formation de l'éther d'énol en milieu méthanolique idéalement pur peuvent être déduites des constantes de vitesse apparentes de bromation des systèmes cétone-acétal à l'équilibre, lorsque l'on modifie la concentration d'eau présente en petites quantités dans le méthanol. La constante expérimentale (k_{exp}) est alors une fonction linéaire (éq.3) de la fraction molaire de la forme acétal

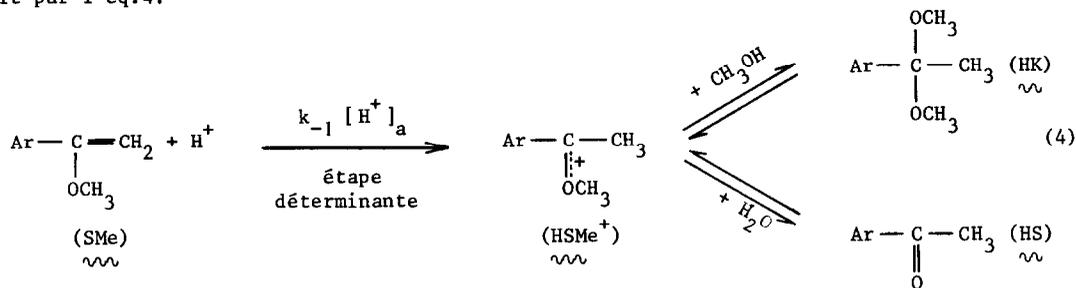
($x_{\text{eq}} = [\text{HK}]_{\text{eq}}/[\text{HS}]_{\text{eq}} + [\text{HK}]_{\text{eq}}$) et des constantes partielles $(k_A)_m$ et $(k_B)_m$ correspondant, respectivement, à la formation d'énol et d'éther d'énol en milieu méthanolique idéalement anhydre.

$$k_{\text{exp}} = \left\{ (k_A)_m + [(k_B)_m - (k_A)_m] x_{\text{eq}} \right\} [\text{CH}_3\text{OH}_2^+] \quad (3)$$

Le tracé de $k_{\text{exp}}/[\text{CH}_3\text{OH}_2^+]$ en fonction de x_{eq} permet l'obtention de $(k_A)_m$, ainsi que de $(k_B)_m$ qui est équivalent à $(k_1)_m$, la constante de formation de l'éther d'énol à partir d'acétal définie comme étant la valeur limite de $k_1 = k_{\text{exp}}/[\text{H}^+]_a$ pour une concentration nulle d'eau ($[\text{H}^+]_a = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{CH}_3\text{OH}_2^+]$, acidité totale du milieu).

Des mesures similaires à celles rapportées antérieurement pour l'acétone^{4,5} ont été effectuées pour différentes acétophénonnes substituées. Dans tous les cas, l'éq.3 est parfaitement vérifiée, bien que le plus souvent l'ordonnée à l'origine $(k_A)_m$ soit très faible et difficile à déterminer avec précision. Dans le Tableau I sont regroupées les valeurs obtenues pour $(k_B)_m = (k_1)_m$.

D'une manière identique à celle décrite pour les dérivés de l'acétone,⁵ les constantes de la réaction inverse, correspondant à la formation de l'acétal, peuvent être déduites des mesures cinétiques de la "méthanolise" des α -méthoxystyrènes, réaction qui correspond en réalité à la formation d'un mélange d'acétal (acétalisation) et de cétone (hydrolyse) selon le mécanisme décrit par l'éq.4.



Les constantes de vitesse expérimentales (k'_{exp}) vérifient l'éq.5, où $(k_{-1})_m$ représente la constante catalytique relative à l'ion lyonium pour la formation de l'acétal en milieu méthanolique idéalement anhydre dans lequel la formation de cétone est impossible.^{5,6} Les résultats sont regroupés dans le Tableau I.

$$k'_{\text{exp}} = (k_{-1})_m [\text{CH}_3\text{OH}_2^+] = k_{-1} [\text{H}^+]_a \quad (5)$$

A partir de ces données, les constantes des équilibres acétal-éther, $K_{\text{HK}}^{\text{SMe}}$ (éq.1), et cétone-éther, $K_{\text{HS}}^{\text{SMe}}$ (éq.2), peuvent être calculées (Tableau I).

Nous avons analysé les résultats obtenus à l'aide de l'équation de Yukawa-Tsuno, récemment modifiée dans sa forme par Young et Jencks (éq.6)⁷ pour faire apparaître plus clairement

$$\log k_X \text{ (ou } K_X) = \rho^\circ \sigma_X^\circ + \rho^r (\sigma_X^+ - \sigma_X^\circ) + \log k_H \text{ (ou } K_H) \quad (6)$$

les contributions des effets polaires du noyau aromatique substitué (ρ°) et les effets directs de résonance (ρ^r) (Tableau II). Il apparaît que les effets de substituant sur l'équilibre

Tableau I

Effets de substituant sur les constantes de vitesse et d'équilibre d'interconversion acétal diméthylque-éther d'énol pour les acétophénonnes substituées ($\text{XC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$) (25°C).

X	p-OCH ₃	p-CH ₃	H	p-F	p-Cl	m-Cl	m-CF ₃	m-NO ₂
$10^3 \times (k_1)_m^a$	1130	250	67,5	36,6	13,3	4,00	1,48	0,436
$(k_{-1})_m^b$	1180	273	81,1	45,2	18,1	6,95	2,73	0,81
$10^2 \times K_{\text{HK}}^{\text{SMe}c}$	2,35	2,24	2,04	1,98	1,80	1,41	1,33	1,32
$10^5 \times K_{\text{HS}}^{\text{HK}d}$	0,360	0,99	2,58	2,82	5,49	11,5	17,9	40,7
$10^7 \times K_{\text{HS}}^{\text{SMe}e}$	0,846	2,22	5,26	5,58	9,88	16,2	23,8	53,7

^a Constantes catalytiques de formation de l'éther d'énol à partir de l'acétal (éq.1), extrapolées à force ionique nulle ; $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$. ^b Constantes catalytiques d'acétalisation de l'éther (éq.1), extrapolées à force ionique nulle ; $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$. ^c Constantes d'équilibre acétal-éther (éq.1) ($= (k_1)_m [\text{CH}_3\text{OH}] / (k_{-1})_m$) ; M . ^d Constantes d'équilibre cétone-acétal (d'après réf.1, voir aussi réf.8) ; M^{-1} . ^e Constantes d'équilibre cétone-éther (éq.2) ($K_{\text{HS}}^{\text{HMe}} = K_{\text{HS}}^{\text{HK}} \times K_{\text{HK}}^{\text{SMe}}$).

Tableau II

Paramètres de l'équation de Yukawa-Tsuno modifiée (éq.6), appliquée aux interconversions cétone-acétal-éther d'énol, dans le méthanol. ^a

	ρ^o ^b	ρ^r ^b	$\log k_{\text{H}}$ (ou K_{H})	coeff. corr.	s ^c
$(k_1)_m$	$-3,1 \pm 0,08$	$-1,38 \pm 0,11$	-1,240	0,9992	0,02
$(k_{-1})_m$	$-2,81 \pm 0,07$	$-1,30 \pm 0,10$	1,850	0,9992	0,02
$K_{\text{HK}}^{\text{SMe}}$	$-0,28 \pm 0,05$ $(-0,32 \pm 0,04)^d$	$-0,08 \pm 0,06$	-1,704 $(-1,691)^d$	0,964 $(0,952)^d$	0,011 $(0,010)^d$
$K_{\text{HS}}^{\text{HK}}$	$1,72 \pm 0,02$	$0,99 \pm 0,03$	-4,585	0,9998	0,005
$K_{\text{HS}}^{\text{SMe}}$	$1,43 \pm 0,05$	$0,91 \pm 0,06$	-6,289	0,9990	0,011

^a Corrélations obtenues à partir des données du Tableau I, en utilisant les paramètres σ^o de R.W. Taft (J.Phys.Chem., 1960, 64, 1805), excepté pour m-CF₃ ($\sigma^o = 0,49$, W.A. Sheppard, J.Amer.Chem.Soc., 1965, 87, 2410) et les paramètres σ^+ de H.C. Brown et Y. Okamoto (J.Amer.Chem.Soc., 1957, 79, 1913 ; 1958, 80, 4979). ^b L'incertitude indiquée correspond à l'écart type sur ρ^o et ρ^r . ^c Ecart type sur $\log k_{\text{X}}$ (ou K_{X}). ^d Corrélation simple utilisant seulement σ^o .

acétal-éther (éq. 1) sont très faibles et ne correspondent, presque exclusivement, qu'à des effets polaires ; le terme ρ^r ($= -0,08 \pm 0,06$) est faible et peu significatif.

Les constantes catalytiques de vitesse, relatives à l'ion CH_3OH_2^+ pour l'acétalisation des α -méthoxystyrènes, $(k_{-1})_m$, sont à comparer à celles de l'hydrolyse catalysée par les ions H_3O^+ , pour les mêmes substrats, dans l'eau ; ces deux réactions correspondent à l'addition déterminante d'un proton. Ainsi, à partir des résultats de Loudon et Berke,⁹ la relation suivante peut être déduite par application de l'éq. 6 :^{10,11}

$$(\log k_{\text{hydr}})_X = - (2,25 \pm 0,13) \sigma_X^\circ - (0,99 \pm 0,19) (\sigma_X^+ - \sigma_X^\circ) + 1,662$$

(coeff. corr. = 0,997 ; s = 0,04)

Il apparaît que les constantes de vitesse de transfert d'un proton, à partir de H_3O^+ dans l'eau, et à partir de CH_3OH_2^+ dans le méthanol, sont du même ordre de grandeur pour un même substrat [$(k_{-1})_m / (k_{\text{hydr}})_m = 1,5$ pour $X = \text{H}$] mais que les paramètres ρ° et ρ^r sont sensiblement différents. Cependant, les rapports $r^+ = \rho^r / \rho^\circ$ des contributions polaires et de résonance sont à peu près équivalents.

Références

1. J. Toullec et M. Alaya, Tetrahedron Letters, 1978, 5207.
2. J.P. Guthrie et P.A. Cullimore, Can.J.Chem., 1979, 57, 240.
3. J. Toullec, communication suivante.
4. J. Toullec et J.E. Dubois, J.Amer.Chem.Soc., 1976, 98, 5518.
5. J. Toullec et J.E. Dubois, Tetrahedron Letters, 1976, 1281.
6. V. Gold et S. Grist, J.Chem.Soc. (B), 1971, 2272.
7. P.R. Young et W.P. Jencks, J.Amer.Chem.Soc., 1977, 99, 8238.
8. Certaines valeurs de la constante d'équilibre cétone-acétal sont très légèrement différentes de celles rapportées ref.1. Ces écarts proviennent de l'utilisation de la valeur $K_r = 121$, publiée récemment par R. De Lisi, M. Goffredi et V. Turco Liveri (J.C.S. Faraday I, 1978, 1096) (au lieu de $K_r = 106$, comme précédemment) pour la constante de partage du proton entre l'eau et le méthanol ; celle-ci est nécessaire au calcul des concentrations d'eau. Cette valeur a aussi été utilisée dans ce travail pour le calcul des concentrations des ions CH_3OH_2^+ intervenant dans les équations 3 et 5.
9. G.M. Loudon et C. Berke, J.Amer.Chem.Soc., 1974, 96, 4508.
10. Une corrélation analogue ($\rho^\circ = -2,08 \pm 0,07$, $\rho^r = -0,78 \pm 0,09$, coeff. corr. = 0,994, s = 0,02) peut être déduite des résultats de Y. Chiang, W.K. Chwang, A.J. Kresge, L.H. Robinson, D.S. Sagatys et C.I. Young (Can.J.Chem., 1978, 56, 456).
11. Cette corrélation a été obtenue à partir des résultats (ref.9) obtenus à 29,9°C, dans un mélange dioxane-eau (95:5), ramenés à 25°C et dans l'eau. Pour cela, une enthalpie d'activation de 12 kcal/mol a été admise pour l'hydrolyse de l' α -méthoxystyrène non substitué, par analogie avec les données expérimentales pour l'hydrolyse d'éthers vinyliques de même réactivité (D.S. Sagatys, Ph. D. Thesis, Chicago, Illinois, University Microfilms, 70-10, 143 (1970)). Pour les autres composés, ΔH^\ddagger a été calculé en admettant que la réaction est isoentropique. Il a été tenu compte de l'effet de solvant, supposé identique pour tous les éthers, par référence à la valeur donnée par A.J. Kresge, D.S. Sagatys et H.L. Chen (J.Amer.Chem.Soc., 1977, 99, 7228) pour $X = \text{H}$, dans l'eau.