

UTILISATION DES EFFETS ISOTOPIQUES CINETIQUES EN MILIEU AQUEUX DEUTERE
POUR L'ETUDE DU MECANISME D'HYDRATATION DES α -METHYLSTYRENES

par Jean-Claude Simandoux, Bernard Torck, Michel Hellin et Fernand Coussemant
Institut Français du Pétrole, 92-Rueil-Malmaison

(Received 5 April 1967; in revised form 23 May 1967)

Pour les réactions catalysées par les acides en milieu aqueux, l'étude de l'effet isotopique de solvant dans les mélanges $H_2O - D_2O$ est susceptible d'apporter des renseignements sur le type de catalyse, spécifique ou générale, et par conséquent sur le mécanisme de la réaction. La théorie relative aux réactions impliquant un équilibre acide-base préalable (catalyse acide spécifique) a été établie par Gross (1), puis Butler (2) et leurs collaborateurs, et l'ensemble a été réexaminé par Purlee (3).

Plus récemment, Gold (4) a étendu la théorie aux réactions de catalyse acide générale, c'est-à-dire dans lesquelles le transfert du proton constitue l'étape lente. Moyennant quelques hypothèses, d'ailleurs très vraisemblables, sur les activités des molécules et ions du solvant et en considérant le cas des réactions qui obéissent à la règle de Bronsted sous la forme :

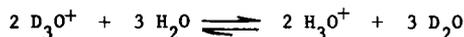
$$\frac{k_{HA}}{p} = G \left(\frac{qK_{HA}}{p} \right)^\alpha$$

où k_{HA} est la constante de vitesse due à un acide HA de constante d'acidité K_{HA} , p le nombre de protons transférables de cet acide et q le nombre de sites basiques de la base conjuguée, Gold établit l'expression de la constante de vitesse k_n dans un milieu de fraction atomique n en deutérium :

$$k_n = \left[k_{H_3O^+}^H (1-n) + k_{D_3O^+}^D n l^{1+2\alpha} \right] \frac{(1-n + n l^{1-\alpha})^2}{Q'(n)}$$

$k_{H_3O^+}^H$ et $k_{D_3O^+}^D$ constantes de vitesse de transfert d'un proton et d'un deutéron à partir des ions spécifiés

$l = L^{-1/6}$ L étant la constante de l'équilibre



$$l = 0,69 \pm 0,01 \quad (5)$$

$Q'(n)$ est la fonction de Nelson et Butler $Q'(n) = (1-n + n l)^3$

Pour $\alpha = 1$, c'est-à-dire pour la catalyse spécifique, l'expression précédente se réduit à la forme antérieure de Butler.

L'étude expérimentale de k_n en fonction de n permet en principe de distinguer une catalyse acide spécifique d'une catalyse générale et, dans ce cas, de déterminer l'exposant α de la règle de Brønsted. En pratique, l'influence de α n'est sensible et la méthode exploitable que si le rapport des constantes de vitesse dans l'eau légère et dans l'eau lourde $k_{H_3O^+}^H/k_{D_3O^+}^D$ est nettement supérieur à un.

Gold et Kessick (6) ont ainsi étudié l'hydratation de l'isobutène sous l'influence de l'acide perchlorique, pour lequel $k_{H_3O^+}^H/k_{D_3O^+}^D = 1,45$. Ils obtiennent une valeur $\alpha = 0,9$ environ, confirmée par l'étude de l'effet isotopique de produit.

Il a paru souhaitable de rechercher d'autres exemples du même type, plus favorables quant au rapport $k_{H_3O^+}^H/k_{D_3O^+}^D$ et de ce fait, quant à la valeur de α (7). Ces exemples ont été recherchés dans l'hydratation des α -méthylstyrènes pour lesquels l'effet isotopique de solvant est nettement supérieur à 2 en général et plus spécifiquement dans celle du p-méthoxy α -méthylstyrène que l'on peut faire réagir en solution diluée d'acide fort. L'oléfine a été préparée (8) par action d'iodure de méthylmagnésium sur l'anisate de méthyle; l'alcool formé par hydrolyse se déshydrate spontanément en p-méthoxy α -méthylstyrène.

L'étude cinétique a été faite à $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ en présence de 0,115 mole par litre d'acide sulfurique, en solution aqueuse homogène à des concentrations de 10^{-4} à 10^{-5} mole.l⁻¹ en oléfine, qui est dosé par spectrophotométrie ($\lambda = 258 \text{ m}\mu$). Les milieux réactionnels étaient constitués par mélange d'eau légère et d'eau lourde à 99,8 % ajustées au même titre d'acide. La réaction est réversible, mais l'équilibre qui résulte de l'opposition de deux réactions d'ordre un par dégénérescence correspond à l'hydratation presque totale de l'oléfine en alcool; les constantes de vitesse peuvent être déterminées en considérant la transformation comme une réaction simple jusqu'à des avancements de l'ordre de 40 à 50 %.

Les résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau I :

TABLEAU I - Constante de vitesse d'ordre un dans l'eau de fraction isotopique variable

n	$[H_2SO_4] = 0,115 \text{ mole.l}^{-1}$ $T = 25 \pm 0,1^\circ\text{C}$									
	0	0,0995	0,200	0,298	0,399	0,499	0,596	0,695	0,792	0,996
$k_n \cdot 100 \text{ mn}^{-1}$	8,20	7,92	7,65	7,32	6,92	6,52	6,00	5,32	4,63	2,64

La figure représente ces résultats placés dans le réseau de courbes théoriques correspondant au rapport $k_{H_3O^+}^H/k_{D_3O^+}^D = 3,15$. Il est visible que les points expérimentaux s'insèrent régulièrement dans le réseau théorique, ce qui montre que la réaction obéit à une catalyse générale, conformément à un résultat antérieur de la littérature (9) établi au moyen de la catalyse par les mélanges - tampons acide formique - formiate. Par interpolation, on établit facilement $\alpha = 0,45$.

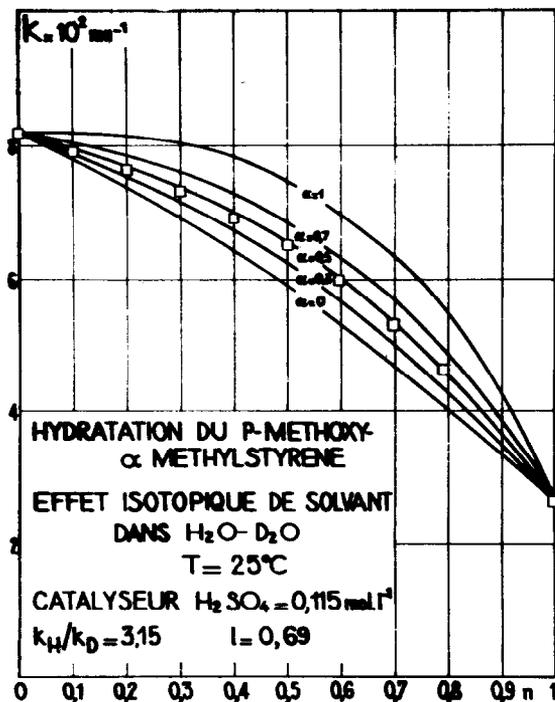


FIG.

Il était intéressant de vérifier directement l'ordre de grandeur du coefficient α par la méthode classique des mélanges-tampons. Quelque grande que soit la réactivité du p.méthoxy α -méthylstyrène, elle reste modérée en valeur absolue et le nombre des acides faibles utilisables est de ce fait assez restreint. On a opéré avec les acides acétique et formique et à température plus élevée ($48,5^\circ\text{C}$) et on observe que la constante de vitesse d'ordre un par rapport à l'oléfine, pour un rapport donné du mélange-tampon et une force ionique tenue constante et égale à 0,1 varie linéairement avec la concentration d'acide faible non dissocié.

Le tableau II indique les valeurs des constantes catalytiques de l'ion H_3O^+ , de l'acide acétique et de l'acide formique ainsi que les constantes de dissociation apparentes à la force ionique 0,1.

L'application de l'équation de Brønsted sous la forme rappelée plus haut permet de déterminer α . Dans cette application, on a compté $p = 3$ pour l'ion hydronium. Ce choix peut être discuté mais il est ici obligatoire par raison d'homogénéité avec les conditions d'établissement de l'équation de Gold. Graphiquement, on obtient trois points dont l'alignement laisse un peu à désirer mais qui permettent de calculer pour α une valeur très voisine de 0,50.

TABLEAU II - Constantes catalytiques de différents acides

$$T = 48,5^{\circ}\text{C} \quad r = \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = 2 \quad \mu = 0,1$$

acide	k mole ⁻¹ .l.mn ⁻¹	K mole.l ⁻¹
H ₃ O ⁺	2,01	55,5
CH ₃ COOH	1,86.10 ⁻³	1,09.10 ⁻⁴
HCOOH	15,2.10 ⁻³	6,8.10 ⁻⁴

L'accord avec la valeur déterminée par l'étude de l'effet isotopique de solvant est donc tout-à-fait correct, compte tenu de l'imprécision relative des deux méthodes.

En ce qui concerne le mécanisme de l'hydratation, ce résultat corrobore l'opinion qui prévaut actuellement, à savoir que l'étape cinétique consiste en un transfert lent du proton de l'acide à l'oléfine. La valeur de α , à peu près égale à 0,5 signifie que l'état de transition est sensiblement à mi-chemin entre les réactifs et les produits en ce qui concerne plus spécialement le transfert du proton (10).

REFERENCES

- (1) P. Gross, H. Steiner, F. Krauss, Trans. Faraday Soc., **32**, 877 (1936).
P. Gross, H. Wischen, Trans. Faraday Soc., **32**, 879 (1936).
P. Gross, H. Steiner, H. Svess, Trans. Faraday Soc., **32**, 883 (1936).
- (2) J. C. Hornel, J. A. V. Butler, J. Chem. Soc., 1361 (1936).
W. J. C. Orr, J. A. V. Butler, J. Chem. Soc., 330 (1937).
W. E. Nelson, J. A. V. Butler, J. Chem. Soc., 958 (1938).
- (3) E. L. Purlee, J. Am. Chem. Soc., **81**, 263 (1959).
- (4) V. Gold, Trans. Faraday Soc., **56**, 255 (1960).
- (5) V. Gold, Proc. Chem. Soc., 141 (1963).
A. J. Kresge, A. L. Allred, J. Am. Chem. Soc., **86**, 744 (1964); **85**, 1541 (1963).
K. Heinziger, R. E. Weston, J. Phys. Chem., **68**, 744 (1964).
- (6) V. Gold, M. A. Kessick, J. Chem. Soc., 6718 (1965).
- (7) F. H. Westheimer, Chem. Revs, **61**, 265 (1961).
J. Bigeleisen, Pur. Appl. Chem., **8**, 217 (1964).
- (8) A. Behal et M. Tiffenau, Bull. Soc. Chim., **4**, 3, 314 (1908).
- (9) W. M. Schubert, B. Lamm, J. R. Keefte, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4727 (1964).
- (10) J. E. Leffler et E. Grunwald, Rates and Equilibria of Organic Reactions, J. Wiley, New-York, 1963, p. 158.