

ÉTUDE DES EFFETS DE SELS DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES—I

MÉCANISME DE L'ADDITION DE L'ACIDE ACÉTIQUE AU CYCLOHEXÈNE EN SOLVANT ACIDE ACÉTIQUE

R. CORRIU et J. GUENZET*

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Faculté des Sciences, 86-Poitiers, France

(Received in France 8 July 1969; Received in the UK for publication 3 October 1969)

Résumé—Le mécanisme de l'addition de l'acide acétique au cyclohexène a été étudié dans l'acide acétique. L'étude de l'équation des vitesses a permis de mettre en évidence une corrélation entre $\log k_{exp}$ et H_0 , qui dépend de la nature de l'acide catalyseur. Il a ensuite été montré qu'il s'agissait d'un phénomène de catalyse acide générale. Enfin, l'examen des effets isotopiques permet d'envisager un mécanisme impliquant un transfert lent de proton, analogue à celui observé pour l'hydratation des oléfines. Ce travail permet de généraliser ce mécanisme au cas des solvants moins basiques que l'eau, tel que l'acide acétique.

Abstract—The mechanism of acetic acid addition to cyclohexene has been studied with acetic acid as solvent. Study of the rate gives a linear correlation between $\log k_{exp}$ and H_0 (Hammett acidity function). This correlation depends on the protonic acid nature (H_2SO_4 , $HClO_4$, $HSO_3C_6H_4CH_3(p)$ and HSO_3CH_3). It has also been demonstrated that general acid catalysis takes place, and solvent isotope effects show that the mechanism implies a slow proton transfer, analogous to that observed for olefinic hydration. This work has resulted in a general mechanism for solvents less basic than water, such as acetic acid.

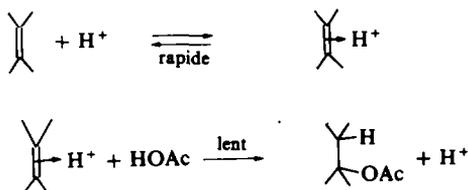
I INTRODUCTION

L'ÉTUDE des effets de sels en milieu organique a intéressé un certain nombre d'auteurs. Nous trouvons, en effet, dans la littérature, une grande variété d'exemples dans lesquels la présence de sels modifie notablement le cours de la réaction.¹⁻²⁴

Nous nous sommes proposés d'effectuer une étude des effets de sels dans l'acide acétique. Nous avons donc considéré une réaction qui puisse apporter le maximum de renseignements. Notre choix s'est porté sur l'addition acido-catalysée de l'acide acétique aux oléfines, en solvant acide acétique. Nous disposons en effet, de deux sources d'informations: la vitesse de la réaction d'addition d'une part et l'acidité du milieu d'autre part. Cette acidité est mesurée à l'aide de la fonction d'acidité de Hammett H_0 pour laquelle de nombreuses données existent dans le cas du solvant acide acétique.¹⁵⁻¹⁸

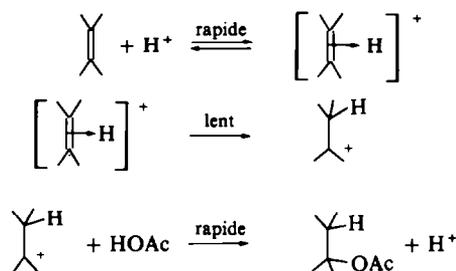
Pour l'addition d'acide acétique aux oléfines en milieu acide acétique, nous pouvons théoriquement envisager trois possibilités:

—Mécanisme (A)

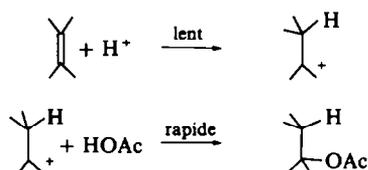


* Ce travail constitue une partie de la Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques de cet auteur.

—Mécanisme (B)



—Mécanisme (C)



Le mécanisme (A) fait appel à un pré-équilibre rapide de protonation, suivi d'une attaque lente du complexe π par l'acide acétique.¹⁹⁻²² Le mécanisme (B) implique la formation rapide d'un complexe π oléfine- H^+ qui se transforme lentement en carbocation.^{19, 23-24} Le mécanisme (C) fait intervenir un transfert lent de proton.^{25, 26}

Les mécanismes (A) et (B) ont souvent été invoqués. Cependant récemment, il a été montré que l'hydratation des oléfines^{25, 26} s'effectue selon le mécanisme (C). La protonation est l'étape lente du processus. Ce mécanisme a été établi grâce à l'étude des effets isotopiques de solvant.

Avant d'aborder l'étude des effets de sels, il nous a semblé nécessaire de connaître le mécanisme de la réaction d'addition de l'acide acétique au cyclohexène dans l'acide acétique. Il s'agit de savoir si le mécanisme (C) reste toujours valable lorsque les réactions d'addition envisagées sont différentes de l'hydratation. Par ailleurs, la réaction s'effectue dans un solvant dont les caractéristiques (basicité, constante diélectrique, etc) sont très différentes de celles de l'eau. Il ne s'agit pas là d'un problème purement formel. Par exemple, dans le cas où nous utilisons le phtalate d'éthyle comme solvant,²⁷ l'équation des vitesses est d'ordre I par rapport à l'acide acétique :

$$v = k_{\text{exp}}(\text{oléfine})(\text{HOAc})$$

alors que pour la dimérisation du *p*-méthoxystyrène, avec le dioxanne anhydre comme solvant,²⁸ nous avons montré que l'équation des vitesses est d'ordre I par rapport au *p*-méthoxystyrène :

$$v = k_{\text{exp}}(\textit{p}\text{-méthoxystyrène})$$

II RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons tout d'abord étudié l'équation des vitesses de la réaction d'addition. Nous nous sommes intéressés ensuite à la mesure de H_0 , aux corrélations entre k_{exp} et H_0 , et au problème de la catalyse générale acide. Enfin, les résultats expérimentaux portent sur les effets isotopiques de solvant.

Equation des vitesses

En maintenant constante la concentration en acide protonique, nous avons mis en évidence l'ordre I par rapport au cyclohexène. La vitesse est $v = k_{exp}$ (cyclohexène), (Cf Tableau 1).

TABLEAU 1. VARIATION DE k_{exp} EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN CYCLOHEXÈNE
(H_2SO_4) = 0.559 M. l⁻¹; $t = 45.5^\circ$

(Cyclohexène) M.l ⁻¹	0.102	0.21	0.44	0.63	0.833	1.185	1.350
$k_{exp} \cdot 10^4 s^{-1}$	0.360	0.372	0.365	0.375	0.381	0.370	0.368

La constante de vitesse k_{exp} varie avec la concentration en acide protonique (Tableau 2).

TABLEAU 2. INFLUENCE DE LA NATURE ET DE LA CONCENTRATION DE L'ACIDE CATALYSEUR SUR k_{exp} ; $t = 45.5^\circ$

(Cyclohexène) M.l ⁻¹	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.30	0.30	0.30
(H_2SO_4) M.l ⁻¹	0.44	0.56	0.66	0.77	0.88	0.99	1.1	0.56	0.77	0.99
$k_{exp} \cdot 10^4 s^{-1}$	0.207	0.374	0.509	0.667	0.992	1.25	1.56	0.36	0.66	1.26
($HClO_4$) M.l ⁻¹	0.045	0.062	0.086	0.111	0.136	0.160	0.259	0.062	0.111	0.16
$k_{exp} \cdot 10^4 s^{-1}$	0.26	0.27	0.42	0.64	0.71	0.89	1.50	0.26	0.64	0.90
(HSO_3CH_3) M.l ⁻¹	1.08	1.26	1.44	1.62	1.80	1.98	2.16	1.08	1.44	1.98
$k_{exp} \cdot 10^4 s^{-1}$	0.22	0.34	0.41	0.56	0.70	0.92	1.14	0.22	0.42	0.94
(HOTs) M.l ⁻¹	0.29	0.46	0.68					0.85	1.0	
$k_{exp} \cdot 10^4 s^{-1}$	0.087	0.17	0.38					0.45	0.58	

La valeur de k_{exp} étant fonction de la concentration en acide protonique, nous avons examiné quelle était la relation entre k_{exp} et la fonction d'acidité de Hammett H_0 .

Mesure de H_0

Afin de déterminer quantitativement l'acidité du milieu, nous avons fait appel à la fonction d'acidité de Hammett H_0 .

Dans le cas des mélanges acide acétique-acide sulfurique et acide acétique-acide perchlorique, la fonction d'acidité H_0 a été déterminée par différents auteurs.¹⁵⁻¹⁸ Pour les mélanges acide acétique-acide méthanesulfonique et acide acétique-acide *p*-toluènesulfonique, nous avons déterminé expérimentalement la fonction d'acidité H_0 . Les résultats obtenus sont consignés dans les Tableaux 6 et 7 (partie expérimentale).

Relation entre k_{exp} et H_0

Nous avons examiné s'il existait une relation entre le logarithme de chacune des constantes de vitesse et la fonction d'acidité H_0 correspondante. Comme le montre la Figure 1, $\log k_{exp} = f(-H_0)$ est une droite.

L'équation de la droite est $\log k_{exp} = -\alpha H_0 + \beta$ avec H_2SO_4 $\alpha = 1.30$; $HClO_4$ $\alpha = 1.30$; HSO_3CH_3 $\alpha = 1.20$; $HSO_3C_6H_4CH_3(p)$ $\alpha = 1.20$.

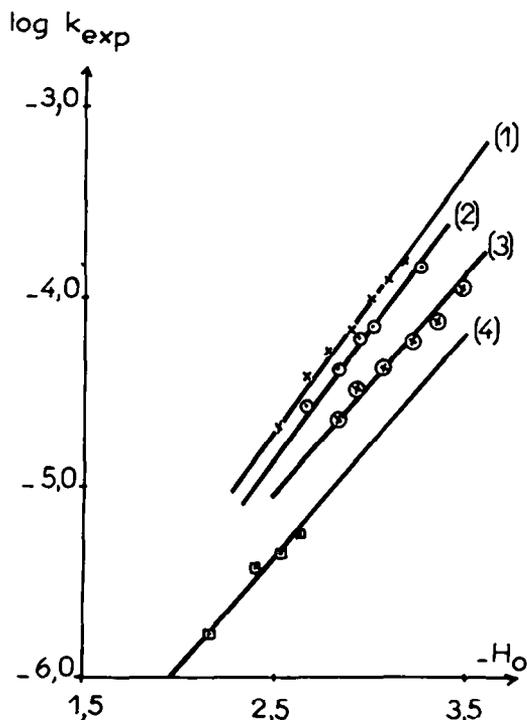


FIG. 1 Variations de $\log k_{\text{exp}}$ en fonction de $-H_O$ (1) H_2SO_4 ; (2) $HClO_4$; (3) HSO_3-CH_3 ; (4) $HSO_3-C_6H_4-CH_3(p)$.

Catalyse générale acide ou catalyse spécifique

Nous avons examiné si la réaction était sujette à la catalyse acide générale ou à la catalyse spécifique²⁹

Dans le cas d'une catalyse générale, la constante de vitesse de la réaction globale k_{exp} , peut se décomposer en tenant compte des constantes catalytiques. Nous obtenons alors :

$$k_{\text{exp}} = k_{HCO_2CH_3}(HCO_2CH_3) + k_{H^+}(H^+) + k_{CH_3CO_2^-}(CH_3CO_2^-) + k_{HA}(HA) + k_{A^-}(A^-) \quad (1)$$

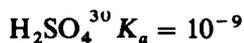
La réaction directe de l'acide acétique sur le cyclohexène ne se produit pas à 45°, en l'absence d'acide HA catalyseur. Donc, $k_{HCO_2CH_3} = 0$.

Par ailleurs, $(CH_3-CO_2^-)$ est certainement nulle car la réaction a lieu en milieu acide. Nous avons vérifié, en outre, que la catalyse par les ions acétates n'avait pas lieu en milieu acétique. Par conséquent, (1) devient :

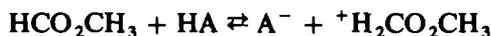
$$k_{\text{exp}} = k_{H^+}(H^+) + k_{HA}(HA) + k_{A^-}(A^-) \quad (2)$$

L'acide HA dans l'acide acétique est un acide faible. En effet, divers auteurs ont mesuré la constante d'acidité K_a de divers acides protoniques dans l'acide acétique ;

les résultats sont les suivants :



Nous pouvons donc écrire :



avec

$$K_a = \frac{(\text{A}^-)({}^+\text{H}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)}{(\text{HA})} \quad (3)$$

Il est alors possible de recourir à deux méthodes pour démontrer l'existence d'une catalyse générale acide.

(a) Si l'acide HA est en concentration globale C, il s'ensuit :

$$\frac{k_{\text{exp}}}{\sqrt{C}} = (k_{\text{H}^+} + k_{\text{A}^-} - k_{\text{HA}}) \sqrt{K_a} + k_{\text{HA}} \sqrt{C} \quad (4)$$

La valeur de k_{HA} s'obtient en portant k_{exp}/\sqrt{C} en fonction de \sqrt{C} . La pente de la droite ainsi obtenue (d'après 4) a pour valeur k_{HA} .

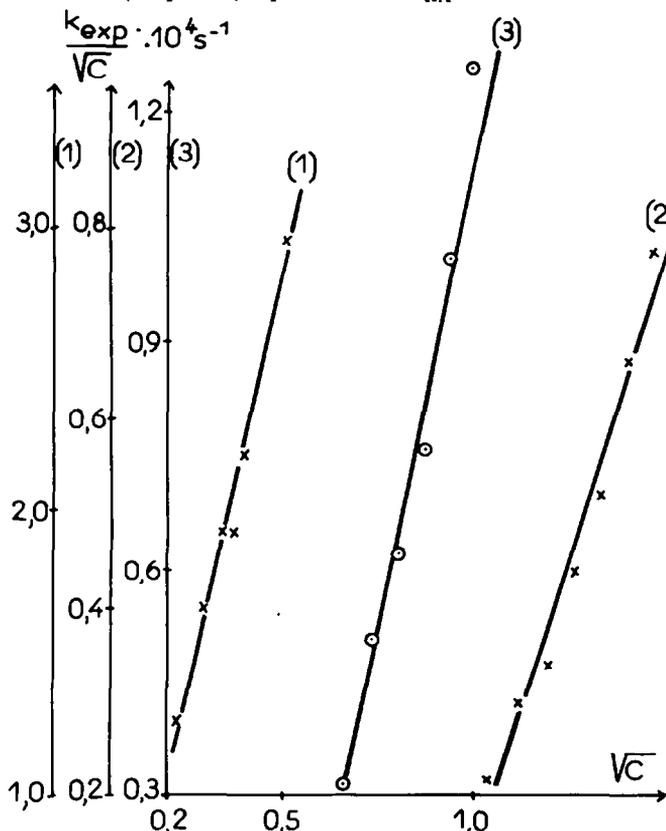


FIG. 2 Catalyse acide générale—Variations de k_{exp}/\sqrt{C} en fonction de \sqrt{C} . (1) HClO_4 catalyseur; (2) HSO_3-CH_3 catalyseur; (3) H_2SO_4 catalyseur.

A partir de la Fig. 2 nous déduisons :

$$k_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2.610 \cdot 10^{-4} \text{ S}^{-1}; \quad k_{\text{HSO}_3\text{CH}_3} = 1.27 \cdot 10^{-4} \text{ S}^{-1}; \quad k_{\text{ClO}_4\text{H}} = 5.94 \cdot 10^{-4} \text{ S}^{-1}$$

Il est à noter que cette méthode est approximative. En effet le raisonnement ne s'applique qu'aux solutions diluées. Il est donc certainement valable dans le cas de ClO_4H (concentration utilisée de 0.045 à 0.16 M.l^{-1}). Toutefois, dans le cas de SO_4H_2 (0.44 à 0.99 M.l^{-1}) et de $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (1.08 à 1.98 M.l^{-1}) il ne constitue qu'une approximation. D'ailleurs, la Fig. 2 montre un bon alignement des points expérimentaux dans le cas de ClO_4H alors qu'avec SO_4H_2 et $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ on observe une légère courbure des "droites".

(b) Nous pouvons recourir à un autre procédé. Il s'agit de considérer comment varie la vitesse de la réaction avec la concentration globale en acide catalyseur, en gardant constante l'acidité du milieu. S'il existe un phénomène de catalyse acide générale, la vitesse de la réaction doit augmenter avec la concentration en acide catalyseur bien que l'acidité du milieu soit constante. Par contre, si la catalyse spécifique règle la réaction, la vitesse ne doit pas varier puisque l'acidité du milieu est maintenue constante.

L'acidité est maintenue constante à l'aide d'un mélange tampon $[\text{AH}]/[\text{A}^-] = r$. La constance est vérifiée par mesure de H_0 . On fait varier les quantités $[\text{AH}]$ et $[\text{A}^-]$ en maintenant r constant. Comme le montrent les Tableaux 3 et 4, la constante k_{exp} varie linéairement avec la concentration en acide $[\text{AH}]$. On peut donc conclure à l'existence d'une catalyse acide générale.

Dans le Tableau 3 nous avons examiné la variation de k_{exp} en fonction de la valeur de $r = [\text{HClO}_4]/[(\text{Et})_4\text{NClO}_4]^*$ pour HClO_4 . Nous avons pris 2 valeurs pour ce rapport : $r = 5.18$ et $r' = 1.042$. Cela nous a permis de construire des droites pour les 2 valeurs de r en portant k_{exp} en fonction de la concentration en ClO_4H .

TABLEAU 3. VARIATION DE k_{exp} EN FONCTION DE r ET DE LA CONCENTRATION EN HClO_4

$r = 5.18$			$r' = 1.042$		
$k_{\text{exp}} \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$[\text{HClO}_4]$ M.l^{-1}	$[(\text{Et})_4\text{NClO}_4]$ M.l^{-1}	$k_{\text{exp}} \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$[\text{HClO}_4]$ M.l^{-1}	$[(\text{Et})_4\text{NClO}_4]$ M.l^{-1}
0.36	0.0865	0.0162	0.330	0.0865	0.0805
0.375	0.096	0.0185	0.340	0.096	0.092
0.445	0.111	0.0208	0.360	0.111	0.104
0.49	0.1358	0.0255	0.400	0.136	0.126
0.52	0.148	0.0278	0.417	0.148	0.138

Nous avons opéré de la même façon avec HSO_3CH_3 pour les valeurs de $r = [\text{HSO}_3\text{CH}_3]/[(\text{Me})_4\text{NSO}_3\text{CH}_3]^*$, $r = 37$ et $r' = 24.7$. Nous avons également obtenu des droites en portant k_{exp} en fonction de la concentration en ClO_4H . Les résultats sont reportés dans le Tableau 4.

* Nous avons utilisé $(\text{Et})_4\text{NClO}_4$ et $(\text{Me})_4\text{NSO}_3\text{CH}_3$ car nous avons montré que ces deux sels n'ont pas d'effet de cation.

TABLEAU 4. VARIATION DE k_{exp} EN FONCTION DE r ET DE LA CONCENTRATION EN HSO_3CH_3

$r = 37$			$r' = 24.7$		
$k_{exp} \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	$[\text{HSO}_3\text{CH}_3] \text{ M.l}^{-1}$	$[\text{Me}_4\text{NSO}_3\text{CH}_3] \text{ M.l}^{-1}$	$k_{exp} \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	$[\text{HSO}_3\text{CH}_3] \text{ M.l}^{-1}$	$[\text{Me}_4\text{NSO}_3\text{CH}_3] \text{ M.l}^{-1}$
1.15	0.927	0.025	1.26	0.927	0.037
1.90	1.04	0.028	3.10	1.04	0.042
3.50	1.166	0.031	4.87	1.16	0.047
7.00	1.44	0.039	7.90	1.44	0.058

Il faut remarquer que cette méthode permet théoriquement d'accéder aux valeurs de k_{AH} . En effet, la relation $k_{AH} = (rP_r - r'P_{r'})/(r - r')$ permet de calculer k_{AH} à partir des valeurs de r et des pentes P_r et $P_{r'}$ des droites représentatives de k_{exp} en fonction de la concentration en acide. Cependant la précision est très faible dans les conditions où nous l'utilisons, à cause de l'erreur sur H_0 qui est important ($\Delta H_0 = \pm 0.1$). Il en résulte que la constance de l'acidité n'est maintenue que dans ces limites d'erreur. A titre d'exemple, nous avons calculé les valeurs limites qui peuvent être ainsi obtenues. L'erreur commise sur la mesure de la fonction d'acidité de Hammett H_0 ($\Delta H_0 = \pm 0.1$), nous permet de déterminer l'erreur sur k_{exp} qui en découle [à partir de la droite $\log k_{exp} = f(-H_0)$ de la Fig. 1]. On peut donc obtenir les droites limites représentatives de la variation de k_{exp} en fonction de la concentration en acide. Les pentes de ces droites permettent de calculer les valeurs limites de k_{AH} .

Dans le cas de HClO_4 , ce calcul nous a conduit à 2 valeurs limites très différentes $k_{\text{HClO}_4} = 2.9 \times 10^{-4} \text{ S}^{-1}$ et $6.15 \times 10^{-4} \text{ S}^{-1}$.

Effets isotopiques

Enfin, nous avons effectué l'étude de l'effet isotopique cinétique de solvant.³² La valeur du rapport k_H/k_D est représentée dans le Tableau 5. L'étude des oléfines, autres

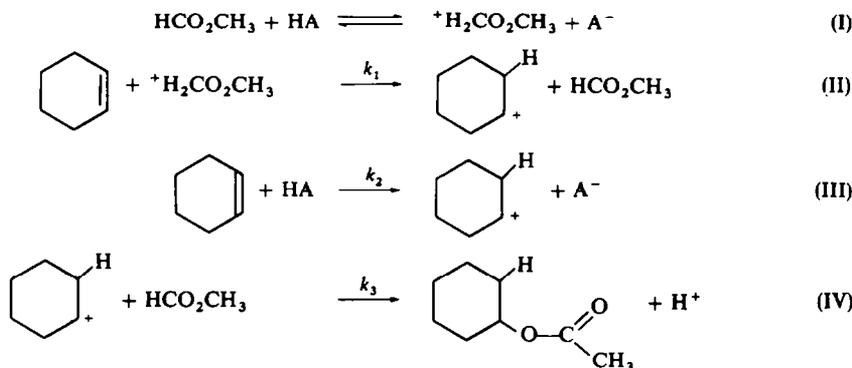
TABLEAU 5. VARIATION DU RAPPORT k_H/k_D EN FONCTION DE LA NATURE DE L'ACIDE CATALYSEUR ET DE LA NATURE DE L'OLÉFINE

Olefine	(D_2SO_4)		(HClO_4)		$(\text{HSO}_3\text{CH}_3)$		t°		
	M.l^{-1}	$k_H \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$k_D \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	k_H/k_D	M.l^{-1}	k_H/k_D			
Heptène normal	1.68	1.2	1.01	1.19	0.44	1.10	2	1.20	45
Cyclohexène	0.77	0.667	0.47	1.42	0.11	1.44	1.44	1.52	45
<i>p</i> Cl styrène	1.68	3.5	2.26	1.55					40
Styrène	1.12	12	7.4	1.62					40
<i>p</i> CH ₃ styrène	0.25	1.4	0.76	1.85					25
Diméthyl-2,5 styrène	0.20	1.5	0.77	1.95					25
<i>p</i> OCH ₃ styrène	0.020	1.83	0.85	2.16					25

que le cyclohexène, a été entreprise dans le but d'examiner la variation du rapport k_H/k_D en fonction de la nature de l'oléfine. Par ailleurs, avec le cyclohexène et l'heptène normal, nous avons étudié la variation de k_H/k_D en fonction de la nature de l'acide catalyseur HA.

III DISCUSSION

Tous les résultats obtenus sont compatibles avec un mécanisme impliquant un transfert lent de proton. Il semble donc possible de conclure au schéma réactionnel suivant :



Les étapes II et III sont des processus lents qui gouvernent la cinétique de l'ensemble. L'étape IV est rapide. Nous allons développer les arguments qui permettent d'arriver à cette conclusion.

L'équation des vitesses précédemment obtenue est de la forme $v = k_{\text{exp}} (\text{Cyclohexène})$.

Les équations II et III montrent bien qu'il est normal que la réaction soit d'ordre 1 par rapport au cyclohexène.

Par ailleurs, k_{exp} varie avec l'acidité du milieu (cf. Tableau 2); cependant, nous avons observé que les droites représentatives de $\log k_{\text{exp}} = f(-H_0)$ pour les différents acides ne sont pas confondues (cf. Fig. 1); ce qui veut dire que pour une valeur donnée de H_0 , k_{exp} n'est pas le même pour tous les acides catalyseurs employés. Cet indice permettrait de penser à une catalyse acide générale. Cependant, les phénomènes de catalyse acide sont bien connus en solution aqueuse. Il peut être très délicat de les étendre au solvant acide acétique. En effet, l'acide acétique possède une faible constante diélectrique ($\epsilon = 6.29$ à 40°). Les différents ions se trouvent alors associés sous forme de paires d'ions du type $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+\text{A}^-$. Il s'ensuit que, même dans le cas où il ya pré-équilibre:



du fait de l'association de A^- et de l'acide conjugué du cyclohexène, chaque acide peut intervenir de manière différente. La relation $\log k_{\text{exp}} = f(-H_0)$ est alors modifiée en fonction de la nature de l'acide.

L'étude de la catalyse générale acide a alors été entreprise. Cette étude a été rendue possible par le fait que les acides catalyseurs utilisés se comportent comme des acides faibles dans l'acide acétique.^{30, 31} Les résultats obtenus montrent que la catalyse n'est

pas spécifique, mais qu'elle est acide générale, ce qui est compatible avec ce que nous avons précédemment noté en ce qui concerne H_0 .

Nous n'avons effectué aucune correction de force ionique. En effet, l'acide acétique étant un milieu de faible constante diélectrique, la force ionique n'intervient pas.^{33, 34} Par suite de la formation de paires d'ions, il n'existe pas l'atmosphère ionique qui est en général considérée comme responsable des effets de la force ionique. L'accroissement de k_{sp} que nous avons noté lorsque (HA) croît est donc effectivement dû à une augmentation de l'acidité du milieu, et non pas à un effet de la force ionique. Il convient de noter que les résultats relatifs à la catalyse ont été obtenus jusqu'alors en milieu aqueux. Nous avons opéré en milieu acide acétique. Il nous est donc difficile de considérer sur ces seules expériences qu'il y a effectivement catalyse acide générale.

A ce stade de notre analyse, il ne nous est donc pas possible de choisir entre les trois éventuels mécanismes. Nous avons eu recours aux effets isotopiques de solvant pour déterminer le mécanisme exact de la réaction d'addition.

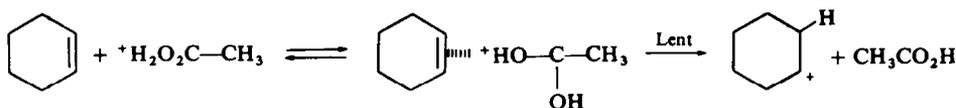
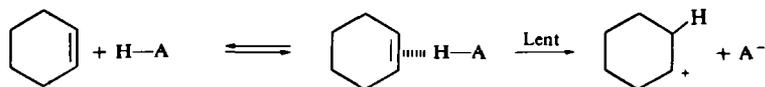
Les résultats expérimentaux concernant les effets isotopiques permettent de mettre en évidence un effet positif (cf Tableau 5): $k_H/k_D > 1$. Cet effet est compatible avec une réaction de catalyse générale acide impliquant un transfert lent de proton. Cependant le fait que k_H/k_D prenne une valeur nettement supérieure à 1, et que ce rapport varie avec la nature de l'oléfine, nous permet de rejeter la possibilité d'un transfert rapide de proton et confirme le mécanisme (C). On observe donc une généralisation du mécanisme d'hydratation des oléfines.^{25, 26}

La variation du rapport k_H/k_D dépend du degré de transfert du proton dans l'état de transition, en accord les considérations de Bunton et Shiner,^{32d} de Bigeleisen^{32b} et de Westheimer.^{32c}

Il est évident que la nature de l'oléfine joue un rôle très important dans la nature de l'état de transition. L'effet isotopique augmente avec la basicité de l'oléfine. (Tableau 5). Ainsi, dans la série des styrènes, le rapport k_H/k_D croît dans l'ordre suivant: *p*-chlorostyrène, styrène, *p*-méthylstyrène, diméthyl-2,5 styrène et *p*-méthoxystyrène.

L'effet isotopique ayant démontré l'existence d'un transfert lent de proton, il en résulte que la réaction subit une catalyse acide générale. Cela confirme les résultats que nous avons obtenus à ce sujet et montre qu'il est possible de mettre en évidence ce type de catalyse de la même manière qu'en solvant aqueux.

Il convient de remarquer que les arguments cinétiques confirment le mécanisme envisagé. Toutefois, il est possible de concevoir un mécanisme impliquant une association préalable entre les acides et le cyclohexène. Le carbocation serait formé ensuite lentement à partir de ce complexe moléculaire. Cette hypothèse semble



justifiée par le fait que les composés à caractère acide tels que le phénol, donnent des associations moléculaires avec les hydrocarbures benzéniques et les oléfines.³⁵ En particulier, dans le cas de l'association cyclohexène-phénol, Yoshida et Osawa³⁵ relèvent un déplacement de la bande OH: $\Delta_{OH} = 108 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

Ce mécanisme peut se schématiser de la manière suivante:

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation des produits—Purification

Cyclohexène^{36, 37} et *styrènes*. Pour le styrène nous avons purifié le produit commercial par distillation. Les styrènes substitués ont été préparés par déshydratation des alcools correspondants.³⁸ Nous avons ainsi obtenus: *p*-Chlorostyrène; *p*-Méthoxystyrène; *p*-Méthylstyrène; Diméthyl-2,5 styrène.

Acide acétique. La teneur en eau de l'acide acétique commercial est déterminée par la méthode de Karl-Fischer. L'eau existante, dans l'acide acétique, est neutralisée par la quantité nécessaire d'anhydride acétique, en présence de quelques ml d'acide sulfurique. L'acide acétique est alors distillé.

Dosage de l'eau. Le dosage de l'eau est effectué par volumétrie, selon la méthode de Karl-Fischer, en utilisant une solution (qu'il faut étalonner à chaque emploi) constituée par un mélange de SO₂ dans C₂H₅N et de I₂ dans CH₃-OH. Le virage est repéré à l'aide d'un titravit.

Acide perchlorique, sulfurique. Les acides commerciaux sont distillés, l'eau qu'ils contiennent après distillation du mélange azéotropique est éliminée par addition de la quantité calculée d'anhydride acétique.

Acide méthane sulfonique. Nous procédons à une double distillation de l'acide commercial, ce qui conduit à un produit qui passe à 175° sous 0.25 mm Hg. Le point de fusion de cet acide est de 19.5°.

Acide p-toluène sulfonique. L'acide *p*-toluène sulfonique est recristallisé dans l'alcool à plusieurs reprises $F = 104^\circ$. Il est desséché sous vide, dans une enceinte légèrement chauffée (vers 40°), pendant une journée; puis, la teneur en eau est déterminée (environ 8%). L'eau ainsi introduite est compensée, comme dans le cas de l'acide perchlorique, par la quantité calculée, nécessaire, d'anhydride acétique.

Acide acétique deutéré. L'acide acétique deutéré est préparé par action de l'eau lourde D₂O sur l'anhydride acétique, en quantité stoechiométrique et en présence d'acide sulfurique comme catalyseur. L'acide ainsi obtenu est distillé 2 fois.

Acide sulfurique deutéré. L'acide sulfurique deutéré est obtenu par action de l'eau lourde sur l'anhydride sulfurique. L'acide deutéré est alors distillé 2 fois.

Etude cinétique

L'évolution de la réaction d'addition est suivie par titrage volumétrique de la quantité de cyclohexène restant dans le mélange réactionnel. Le dosage est effectué en versant le mélange réactionnel dans une solution acétique de brome. Le brome en excès est ensuite titré par iodométrie.

Mesure de H₀

La fonction d'acidité de Hammett H_0 , définie par:

$$H_0 = \log \frac{f_B}{f_{BH^+}} \cdot a_{H^+} = - \log h_0$$

peut s'écrire sous la forme:

$$H_0 = pk_a - \log \frac{(BH^+)}{(B)}$$

pk_a étant le pk de l'indicateur coloré basique.

Si D_B , D_{BH^+} et D sont respectivement les densités optiques des solutions de l'indicateur sous forme entièrement basique, entièrement acide et dans les conditions de la mesure (à une concentration initiale donnée de l'indicateur et à une même longueur d'onde),

$$\frac{(BH^+)}{(B)} = \frac{D_B - D}{D - D_{BH^+}} = \frac{\epsilon_B - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_{BH^+}}$$

$$\text{soit } H_0 = pk_a - \log \frac{D_B - D}{D - D_{BH}} = pk_a - \log \frac{\epsilon_B - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_{BH}}$$

ϵ_B , ϵ_{BH} , et ϵ étant respectivement les coefficients d'extinction moléculaire de l'indicateur sous forme entièrement basique, entièrement acide et dans les conditions de la mesure.

Pour opérer cette mesure, nous avons utilisé le spectrographe Cary.

Les indicateurs colorés utilisés sont les suivants: chloro-4 nitro-2 aniline, dichloro-2,4 nitro-6 aniline et dichloro-2,5 nitro-4 aniline. Ces indicateurs ont été purifiés par recristallisation, à plusieurs reprises, dans l'acide acétique.

Les pk_a de ces différents indicateurs ont été déterminés par plusieurs auteurs²²⁻²⁵ et le tableau IV donne les valeurs déterminées de proche en proche, par rapport à la même acidité, l'un d'entre eux étant utilisé comme référence.

TABLEAU 6. VALEURS DES pk DES INDICATEURS DANS L'ACIDE ACÉTIQUE

Chloro-4-nitro-2-aniline	$pk_a = -1.03^*$
Dichloro-2,5-nitro-4-aniline	$pk_a = -2.02$
Dichloro-2,4-nitro-6-aniline	$pk_a = -3.77$

* La chloro-4-nitro-2-aniline sert de référence (dilution infinie dans l'eau).

Les résultats relatifs à l'acide méthanesulfonique et à l'acide *p*-toluènesulfonique figurent dans les Tableaux 7 et 8.

TABLEAU 7. VALEURS LISSÉES DE LA FONCTION D'ACIDITÉ H_0 DES MÉLANGES ACIDE ACÉTIQUE-ACIDE MÉTHANE-SULFONIQUE À 25°

(HSO ₃ CH ₃) M.l ⁻¹	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90
- H_0	1.12	1.31	1.45	1.62	1.74	1.96	2.16	2.31	2.44	2.56
(HSO ₃ CH ₃) M.l ⁻¹	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.50	1.80	2.00	2.20	2.60
- H_0	2.67	2.77	2.86	2.96	3.04	3.11	3.35	3.49	3.61	3.71

TABLEAU 8. VALEURS LISSÉES DE LA FONCTION D'ACIDITÉ H_0 DES MÉLANGES ACIDE ACÉTIQUE-ACIDE *p*-TOLUÈNE SULFONIQUE À 25°

[HSO ₃ C ₆ H ₄ CH ₃ (<i>p</i>)] M.l ⁻¹	0.17	0.29	0.35	0.46	0.68	0.75	0.85	1.0
- H_0	1.54	1.82	1.95	2.16	2.40	2.45	2.53	2.63

Par ailleurs, les tableaux 9 à 12 donnent la valeur de H_0 en fonction de $\log k_{exp}$ pour les différents acides.

TABLEAU 9. VALEUR DE H_0 AVEC H₂SO₄

- H_0	2.518	2.664	2.787	2.90	3.00	3.09	3.17
$\log k_{exp}$ (s ⁻¹)	-4.68	-4.43	-4.29	-4.17	-4.00	-3.90	-3.80

La pente de la droite est $\alpha = 1.30$ (Fig. 1).

TABLEAU 10. VALEUR DE H_0 AVEC HClO₄

- H_0	2.55	2.66	2.82	2.93	3.00	3.06	3.25
$\log k_{exp}$ (s ⁻¹)	-4.59	-4.57	-4.38	-4.19	-4.15	-4.05	-3.82

La pente de la droite est $\alpha = 1.30$ (Fig. 1).

TABLEAU 11. VALEUR DE H_0 AVEC HSO_3CH_3

$-H_0$	2.84	2.92	3.07	3.22	3.35	3.48	3.48
$\log k_{\text{exp}} (\text{s}^{-1})$	-4.65	-4.47	-4.39	-4.25	-4.15	-4.03	-3.94

La pente de la droite est $\alpha = 1.20$ (Fig. 1).

TABLEAU 12. VALEUR DE H_0 AVEC $\text{HSO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})$

$-H_0$	1.82	2.16	2.40	2.53	2.63
$\log k_{\text{exp}} (\text{s}^{-1})$	-6.16	-5.76	-5.41	-5.34	-5.24

La pente de la droite est $\alpha = 1.20$ (Fig. 1).

Catalyse acide générale

La catalyse acide générale a été mise en évidence de deux façons distinctes, comme nous l'avons montré dans les résultats expérimentaux. Les Tableaux 13-15 donnent les résultats relatifs à la première méthode, et les Tableaux 3 et 4 récapitulent les résultats concernant la deuxième méthode.

TABLEAU 13. VARIATIONS DE k_{exp}/\sqrt{C} EN FONCTION DE \sqrt{C} AVEC HClO_4 COMME CATALYSEUR, $t = 45.5^\circ$

$C(\text{M} \cdot \text{l}^{-1})$	0.045	0.0618	0.0865	0.1112	0.1358	0.1604	0.259
$k_{\text{exp}} (\text{s}^{-1}) \cdot 10^4$	0.257	0.268	0.416	0.637	0.711	0.888	1.495
\sqrt{C}	0.212	0.248	0.294	0.333	0.368	0.40	0.509
$k_{\text{exp}}/\sqrt{C} \cdot 10^4$	1.27	1.08	1.635	1.92	1.93	2.22	2.94

De la Fig. 2 nous déduisons $k_{\text{HClO}_4} = 5.94 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

TABLEAU 14. VARIATIONS DE k_{exp}/\sqrt{C} EN FONCTION DE \sqrt{C} AVEC H_2SO_4 COMME CATALYSEUR, $t = 45.5^\circ$

$C(\text{M} \cdot \text{l}^{-1})$	0.440	0.549	0.6615	0.770	0.880	0.990	1.10
$k_{\text{exp}} \cdot 10^4 (\text{s}^{-1})$	0.207	0.374	0.509	0.667	0.992	1.252	1.565
\sqrt{C}	0.662	0.742	0.812	0.877	0.938	0.995	1.05
$k_{\text{exp}}/\sqrt{C} \cdot 10^4$	0.313	0.505	0.627	0.76	1.06	1.26	1.49

La Fig. 2 permet de déduire:

$$k_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2.6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

TABLEAU 15. VARIATIONS DE k_{exp}/\sqrt{C} EN FONCTION DE \sqrt{C} AVEC HSO_3CH_3 COMME CATALYSEUR, $t = 45.5^\circ$

$C(\text{M. l}^{-1})$	1.08	1.26	1.44	1.62	1.80	1.98	2.16
$k_{exp} \cdot 10^4 (\text{s}^{-1})$	0.224	0.336	0.408	0.562	0.697	0.923	1.137
\sqrt{C}	1.04	1.12	1.20	1.27	1.34	1.41	1.47
$k_{exp}/\sqrt{C} \cdot 10^4$	0.215	0.30	0.341	0.443	0.52	0.655	0.775

La Fig. 2 nous montre que :

$$k_{\text{HSO}_3\text{CH}_3} = 1.27 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Remerciements—Nous remercions vivement Mademoiselle Tchoubar Directeur de Recherches au C.N.R.S., ainsi que Monsieur le Professeur Coussement pour de fructueuses discussions.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ B. Tchoubar et O. Sackur, *C.R. Acad. Sci. Paris* **208**, 1020 (1939).
- ² A. S. Kende, *Org. Reactions* **11**, 286 (1960).
- ³ A. Skropek et B. Tchoubar, *C.R. Acad. Sci. Paris* **263**, 80 (1966).
- ⁴ S. Winstein, S. Gall, Masaru Hojo et S. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1010 (1960).
- ⁵ A. F. Diaz, I. Larzins et S. Winstein, *Ibid.* **90**, 1904 (1968).
- ⁶ S. Winstein, L. G. Savadoff, S. Smith, I. D. R. Stevens et J. S. Gall, *Tetrahedron Letters* No. 9, 24 (1960).
- ⁷ S. Winstein, E. C. Friedrich et S. Smith, *Ibid.* No. 22, 12 (1960).
- ⁸ S. Winstein, E. C. Friedrich et S. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 305 (1964).
- ⁹ S. Winstein, E. Klinedinst, Jr. et G. G. Robinson, *Ibid.* **83**, 885 (1961).
- ¹⁰ S. Winstein et J. S. Gall, *Tetrahedron Letters* No. 2, 31 (1960).
- ¹¹ A. Brandstrom, *Ark. Kemi.* **11**, 567 (1967).
- ¹² E. A. S. Cavell, *J. Chem. Soc.* 4217 (1958).
- ¹³ G. R. Lucas et L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1928 (1942).
- ¹⁴ P. B. D. de la Mare, *J. Chem. Soc.* 3169 (1955).
- ¹⁵ N. F. Hall et W. F. Spengeman, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 2487 (1940).
- ¹⁶ M. A. Paul et L. P. Hammett, *Ibid.* **58**, 2182 (1936).
- ¹⁷ V. Gold et B. W. V. Hawes, *J. Chem. Soc.* 2102 (1951).
- ¹⁸ M. Mollard, B. Tork, M. Hellin et F. Coussement, *Bull. Soc. Chim.* **83** (1966).
- ¹⁹ J. B. Levy, R. W. Taft, Jr. et L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 1253 (1953).
- ²⁰ C. H. Collins et G. S. Hammond, *J. Org. Chem.* **25**, 911 (1960).
- ²¹ S. Winstein et N. J. Holness, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5502 (1955).
- ²² P. Von R. Schleyer, *Ibid.*, in press.
- ²³ H. Kwart et L. B. Weisfeld, *Ibid.* **80**, 4670 (1958).
- ²⁴ R. W. Taft, Jr., J. B. Levy, D. Aaron et L. P. Hammett, *Ibid.* **74**, 4735 (1952); R. W. Taft, Jr., *Ibid.* **74**, 5375 (1952).
- ²⁵ E. J. Stamhuis et W. Drenth, *Rec. Trav. Chim.* **80**, 797 (1961); **82**, 385, 394 (1963).
- ²⁶ A. J. Kresge et Y. Chiang, *J. Chem. Soc. B*, 53 (1967).
- ²⁷ R. Corriu et J. Guenzet, résultats non publiés.
- ²⁸ C. Reye, Thèse de 3^e Cycle, Faculté des Sciences de Poitiers (1969).
- ²⁹ J. C. Jungers, *Cinétique Chimique appliquée*, p. 355. Technip. Paris (1958).
- ³⁰ N. F. Hall et R. Voge, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 239 (1933).
- ³¹ T. L. Smith et J. H. Elliott, *Ibid.* **75**, 3566 (1953).
- ³² ^a F. A. Long et J. Bigeleisen, *Trans. Faraday Soc.* **55**, 2077 (1959).
- ^b J. Bigeleisen, *Pure Appl. Chem.* **8**, 217 (1964).
- ^c F. H. Westheimer, *Chem. Revs* **61**, 265 (1961);
- ^d C. A. Bunton et V. J. Shiner, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 42 (1961); **83**, 3206 (1961); **83** 3214 (1961).

- ³³ C. A. Bunton, *Reaction mechanisms in Organic Chemistry*, Vol. I, p. 127. Elsevier, Londres (1963).
- ³⁴ R. Bury et J. C. Justice, *J. Chem. Phys.* **64**, 1491 (1967).
- ³⁵ Z. Yoshida et E. Osawa, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1467 (1965); Z. Yoshida et E. Osawa, *Ibid.* **88**, 4019 (1966).
- ³⁶ A. I. Vogel, *A text-book of Practical Organic Chemistry*, (2e Edition) p. 243. Longmans, Green, London (1956).
- ³⁷ P. E. Greene, Thèse, p. 8. The Ohio State University (1955).
- ³⁸ J. P. Durand, M. Davidson, M. Hellin et F. Coussebant, *Bull. Soc. Chim.* **1**, 43, 52 (1960).