

50376  
1973  
131

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

50376  
1973  
131

# THESE

présentée

a l'Université des Sciences et Techniques de Lille

pour obtenir

le titre de Docteur Troisième Cycle

par

Michel BATAILLE

## SUR LE MECANISME DE LA SOLVOLYSE DU CHLORURE DE TERTIOBUTYLE DANS LE PHENOL



Membres du Jury	M.M. C. GLACET	Président
	J. LANDAIS	Rapporteur
	H. SLIWA	Examineur

Soutenue le 24 février 1973



DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE

DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René

Professeur de Biologie Marine

PROFESSEURS TITULAIRES

M.	BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M.	BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M.	BECART Maurice	Physique
M.	PLOCH Vincent	Psychophysiologie
M.	BLAYS Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M.	BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M.	BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M.	BOUGHON Pierre	Mathématiques
M.	BOURIQUET Robert	Botanique
M.	CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M.	CELET Paul	Géologie Générale
M.	CONSTANT Eugène	Physique Industrielle
M.	CORSIN Pierre	Paléobotanique
M.	DECUYPER Marcel	Mathématiques
M.	DEDECKER Paul	Mathématiques
M.	DEFRETIN René	Biologie Animale - Directeur de l'Institut de Biologie Maritime de Wimereux.
M.	DELATTRE Charles	Géologie Générale
M.	DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M.	FOURET René	Physique
M.	GABILLARD Robert	Radio-Electricité et Electronique
M.	GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M.	GLACET Charles	Chimie Organique
M.	GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M.	GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M.	HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale (Optique Atmosphérique)
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée

M.	MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M.	POUZET Pierre	Informatique
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
M.	VAILLAND Jean	Mathématiques
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Animale
M.	WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique Générale

#### PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M.	BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M.	DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M.	FLATRES Pierre	Géographie
M.	LEBRUN André	Electronique
M.	LINDER Robert	Botanique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	PARREAU Michel	Mathématiques
M.	PRUDHOMME Rémy	Sciences Economiques
M.	SAVART Jean	Chimie Générale
M.	SCHALLER François	Zoologie
M.	SCHILTZ René	Physique

#### PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLETT Jean	Physique
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLET Pierre	Physique
M.	DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mle	MARQUET Simone	Mathématiques
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie

#### MAITRES DE CONFERENCES (et chargés des fonctions)

M.	ADAM Michel	Economie Politique
M.	ANDRE Charles	Mathématiques et Statistiques
M.	ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M.	AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M.	BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M.	BILLARD Jean	Physique
M.	BKOUICHE Rudolphe	Mathématiques
M.	BOILLY Bénoni	Zoologie
M.	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M.	BRIDOUX Michel	Chimie
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CARREZ Christian	Analyse Numérique
M.	CHOQUET Marcel	Biologie Appliquée
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	CORTOIS Jean	Physique



M.	COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M.	DEBRABANT Pierre	Instrumentation Physique
M.	ESCAIG Bertrand	Physique
Mme	EVRARD Micheline	Chimie
M.	FAIDHERBE Jacques	Psychophysiologie
M.	FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M.	FROELICH Daniel	Chimie
M.	GAMBLIN André	Géographie
M.	GOBLOT Rémi	Mathématiques
M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M.	GRUSON Laurent	Mathématiques
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	HERMAN Maurice	Physique
M.	HUARD DE LA MARRE Pierre	Mathématiques Appliquées
M.	JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M.	JOURNEL Gérard	Physique Appliquée
Mle	KOSMANN Yvette	Mathématiques
M.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Générale
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M.	LANDAIS Jean	Chimie Organique
M.	LAURENT François	Automatique
M.	LAVAGNE Pierre	Gestion
Mle	LEGRAND Solange	Mathématiques
M.	LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme	LEHMANN Josiane	Mathématiques
M.	LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M.	LEROY Jean-Marie	Chimie
M.	LEROY Yves	Electronique
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique
M.	LOUAGE Francis	Mesures Industrielles
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Macromoléculaire
M.	MAES Serge	Physique
Mme	MAILLET Monique	Sciences Economiques
M.	MAIZIERES Christian	Automatique
M.	MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M.	MESSELYN Jean	Physique
M.	MIGEON Michel	Instrumentation Chimique
M.	MONTEL Marc	Physique
M.	MONTUELLE Bernard	Biologie Végétale
M.	MUSSCHE Guy	Economie et Sociologie d'Entreprises
M.	NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M.	OUZIAUX Roger	Construction Mécanique
M.	PANET Marius	Physique Industrielle
M.	PAQUET Jacques	Géotechnique
M.	PARSY Fernand	Mathématiques Appliquées
M.	PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M.	POVY Jean-Claude	Automatique non linéaire
M.	RACZY Ladislas	Physique Industrielle et Radioélectricité
Mme	RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	ROYNETTE Bernard	Mathématiques
M.	SALMER Georges	Radio-Electricité et Electronique
M.	SEGUIER Guy	Electronique
M.	SIMON Michel	Psychologie
M.	SMET Pierre	Physique

M. SOMME Jean  
Mle SPIK Geneviève  
M. THOMAS Daniel  
M. TOULOTTE Jean-Marc  
M. TREANTON Jean-René  
M. VANDORPE Bernard  
M. VILETTE Michel  
M. WATERLOT Michel  
Mme ZINN JUSTIN Nicole

Géographie  
Chimie Biologique  
Chimie Minérale Appliquée  
Informatique  
Psychologie  
Chimie Minérale  
Génie Mécanique  
Géologie  
Mathématiques

A la mémoire de mon père.

A ma famille.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Organique III de l'Université des Sciences et Techniques de Lille.

Monsieur le Professeur GLACET a accepté de présider mon Jury, qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'intérêt manifesté à mon égard.

Je tiens à exprimer ma plus vive reconnaissance à Monsieur le Professeur LANDAIS qui a inspiré et dirigé ce travail et m'a apporté l'aide précieuse de ses conseils et de son expérience.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur SLIWA pour l'honneur qu'il m'a fait d'avoir bien voulu accepter de faire partie du Jury.

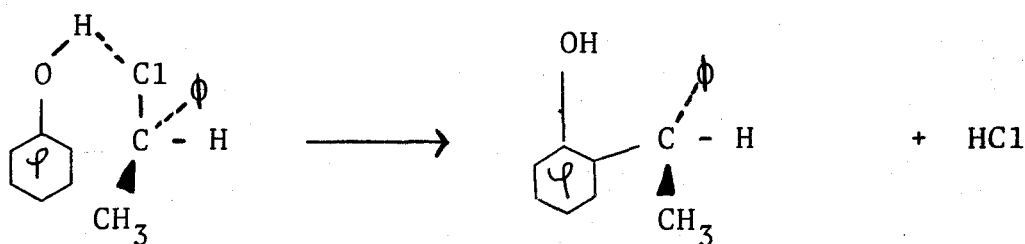
Je remercie également mes camarades de laboratoire pour leur aide précieuse. Que Messieurs R. HUBAUT et B. HECQUET trouvent ici mention de l'agrément que j'ai à travailler à leur côté.

## I N T R O D U C T I O N

-:-:-:-:-

Le mécanisme de l'alcoylation du phénol par des dérivés halo gènes a déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux.

HART et coll. (1) (2) ont étudié la tertbutylation d'un certain nombre de phénols et ont proposé un mécanisme réactionnel qui par certains côtés présente des analogies avec le mécanisme push pull de SWAIN (3). Selon les auteurs, le chlorure de tertibutyle se fixerait sur le phénol par la voie d'une entité non dissociée. L'argument essentiel de cette hypothèse prend son origine dans la différence qui existe entre l'énergie d'activation (17 kcal) et l'énergie requise pour dissocier le chlorure de tertibutyle (28 kcal). Les auteurs se sont également intéressés au mécanisme de l'alcoylation par le chlorure d' $\alpha$  phénéthyle (4) (5) (6). Le mécanisme serait de type  $SN_2$  ou  $SN_1$  selon la présence ou l'absence d'un accepteur de protons (phénate de sodium). Les résultats obtenus en absence d'une base appellent quelques remarques : si la configuration globale des produits formés est conforme aux résultats attendus d'un mécanisme  $SN_1$ , les auteurs ont observé que les sommets ortho et para subissent respectivement une rétention et une inversion de structure. Ceci semble indiquer qu'au moins en partie les phénols ortho alcoylés se forment par la voie d'un mécanisme cyclique à 6 centres selon le schéma suivant :



Beaucoup plus récemment, OKAMOTO et coll. solvolysent le chlorure de tertibutyle (7) ou celui d' $\alpha$  phénéthyle (8) (9) (10).

Toutes les études sont effectuées en présence d'une base

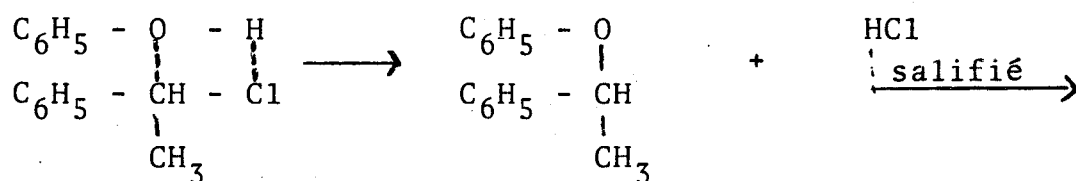


et dans des mélanges de phénols et de solvants soit aprotiques (benzène, acétonitrile ....) soit hydroxylés (eau, méthanol).

L'étude stéréochimique des produits formés en fin de réaction a conduit les auteurs aux conclusions suivantes :

1 - Les phénols ortho et para alcoylés se forment par l'intermédiaire d'une réaction de déplacement  $SN_2$

2 - L'éther-oxyde de phényle et d' $\alpha$  phénéthyle subit une rétention de la configuration et prend naissance à partir d'un mécanisme cyclique à 4 centres selon



La bibliographie fait donc apparaître un certain nombre de résultats dont il est difficile de faire la synthèse totale, ceci est du en particulier au fait que les auteurs ont changé de façon non systématique à la fois les conditions expérimentales et la nature des réactifs utilisés. Il est alors bien difficile de savoir quelle est la cause des variations observées. Nous nous sommes attachés ici à étudier la variation du comportement solvolytique pour un seul chlorure, celui de tertiobutyle, en ne faisant varier que les conditions expérimentales. Pour se faire, nous avons suivi la cinétique globale de la réaction proposée en fonction des variations du milieu et nous avons dosé par chromatographie les produits qui se forment à chaque instant de la réaction.

PARTIE EXPERIMENTALE

-----

-----

## PARTIE EXPERIMENTALE

A -	ETUDE CINETIQUE .....	3
I -	PRINCIPE DE LA MESURE .....	3
II -	RESULTATS EXPERIMENTAUX .....	3
MILIEU ANHYDRE .....	3	
a) Effet de la dilution .....	3	
b) Etude de l'action des ions chlorures .....	4	
c) Etude en milieu basique .....	5	
1 - Nature de la base .....	6	
2 - Action de concentration en base .....	6	
3 - Action des ions chlorures .....	6	
MILIEU AQUEUX .....	7	
a) Effet de la concentration en eau .....	7	
b) Etude de l'action des ions chlorures .....	8	
EFFETS DE SELS SPECIAUX .....	8	
a) Effet de sel en milieu anhydre en absence d'ions chlorures .....	8	
1 - $\text{LiClO}_4$ .....	8	
2 - $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ .....	9	
b) Effet de sel en milieu anhydre en présence de $\text{Et}_4\text{NCl}$ .....	10	
c) Effet de sel en milieu hydraté à 1 % .....	11	
B -	ETUDE ANALYTIQUE .....	11
I -	DOSAGE DES PHENOLS ALCOYLES .....	12
a) Principe de la mesure .....	12	
b) Conditions chromatographiques .....	12	
c) Validité des dosages .....	12	
d) Résultats expérimentaux .....	13	
1 - Milieu anhydre en absence des ions communs .....	13	
2 - Milieu anhydre en présence des ions communs .....	13	
3 - Milieu hydraté .....	14	

4) Effet de sel .....	15
a) Milieu anhydre sans $\text{Et}_4\text{NCl}$ .....	15
b) Milieu anhydre en présence d'ions chlorures: .....	15
c) Milieu hydraté à 1 % .....	16
5) Transposition des produits alcoylés sous l'action du milieu .....	17
II - DOSAGE D'ALCOOL TERTIOBUTYLIQUE .....	18
III - DOSAGE D'ISOBUTYLENE .....	19
a) Principe de la mesure .....	19
b) Validité des mesures .....	19
c) Résultats des dosages.....	20



## A - ETUDE CINETIQUE

### I - PRINCIPE DE LA MESURE.

La technique utilisée est celle des essais séparés. Pour se faire, on remplit une série de tubes à sceller de 11 g de phénol par le moyen d'une ampoule à décanter que l'on chauffe. Lorsque le phénol des tubes est cristallisé, on ajoute à la pipette,  $1 \text{ cm}^3$  de chlorure de tertiobutyle en solution dans le cyclohexane. On scelle alors les tubes et on les place dans un bain thermostaté au  $1/10^\circ$  de degré. C'est cet instant que l'on choisit arbitrairement comme temps zéro. Le phénol fond en l'espace de 2 à 3 minutes pendant lesquelles chaque tube subit plusieurs agitations vigoureuses. A des temps différents, les ampoules sont brisées au sein d'un mélange composé de  $100 \text{ cm}^3$  d'eau très froide et de  $100 \text{ cm}^3$  d'éther ce qui provoque la démixion des réactifs. On sépare la phase aqueuse de la phase étherée que l'on sèche. Cette dernière sera conservée pour l'étude ultérieure des produits formés. On ajoute à la phase aqueuse une quantité de nitrate d'argent équivalente à la quantité totale de chlorure organique à l'instant zéro contenu dans chaque échantillon. On dose le nitrate restant par potentiométrie à courant nul au moyen d'une solution de chlorure de sodium de titre connu. Les résultats de ces dosages nous donnent les quantités de chlorure organique solvolysé au cours du temps.

### II - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Toutes les études ont été menées à  $50^\circ\text{C}$ .

#### MILIEU ANHYDRE

##### a) Effet de la dilution.

Nous avons travaillé à des concentrations allant de N/112,5 jusqu'à N/ 5,6 en chlorure de tertiobutyle.

Le tableau n° 1 donne les valeurs des coefficients de vitesse calculés à partir de l'équation intégrée d'une réaction monomoléculaire.

$\frac{N}{112,5}$		$\frac{N}{22,5}$		$\frac{N}{11,25}$		$\frac{N}{5,6}$	
$t_{mn}$	$10^4 k_1, mn^{-1}$	$t_{mn}$	$10^4 k_1, mn^{-1}$	$t_{mn}$	$10^4 k_1, mn^{-1}$	$t_{mn}$	$10^4 k_1, mn^{-1}$
15	165	15	152	15	144	15	127
32	166	30	148	23	140	32	125
50	168	50	147	31	137	47	120
70	167	75	148	42	134	80	114
100	166	100	139	55	126	110	107
112	166	125	135	75	125	145	102
140	164	150	136	90	126	185	96
170	163	185	128	120	121	210	94
200	161			150	115		
				180	110		

Tableau N° 1

Ce tableau permet de tirer les conclusions suivantes :

1 - La réaction est d'ordre un selon les valeurs des vitesses initiales.

2 - En milieu dilué (N/112,5), les coefficients de vitesse calculés sont constants.

3 - Pour les milieux plus concentrés en chlorure de tertiobutyle, ces mêmes coefficients de vitesse diminuent au cours du temps.

b) Etude de l'action des ions chlorures.

Nous avons maintenu constante la concentration en dérivé halogéné (N/11,25) et nous avons étudié la variation de la vitesse en fonction de la quantité d'ions chlorures qui ont été introduits dans le milieu sous la forme d'un sel dissociable : le chlorure de tétraéthylammonium.

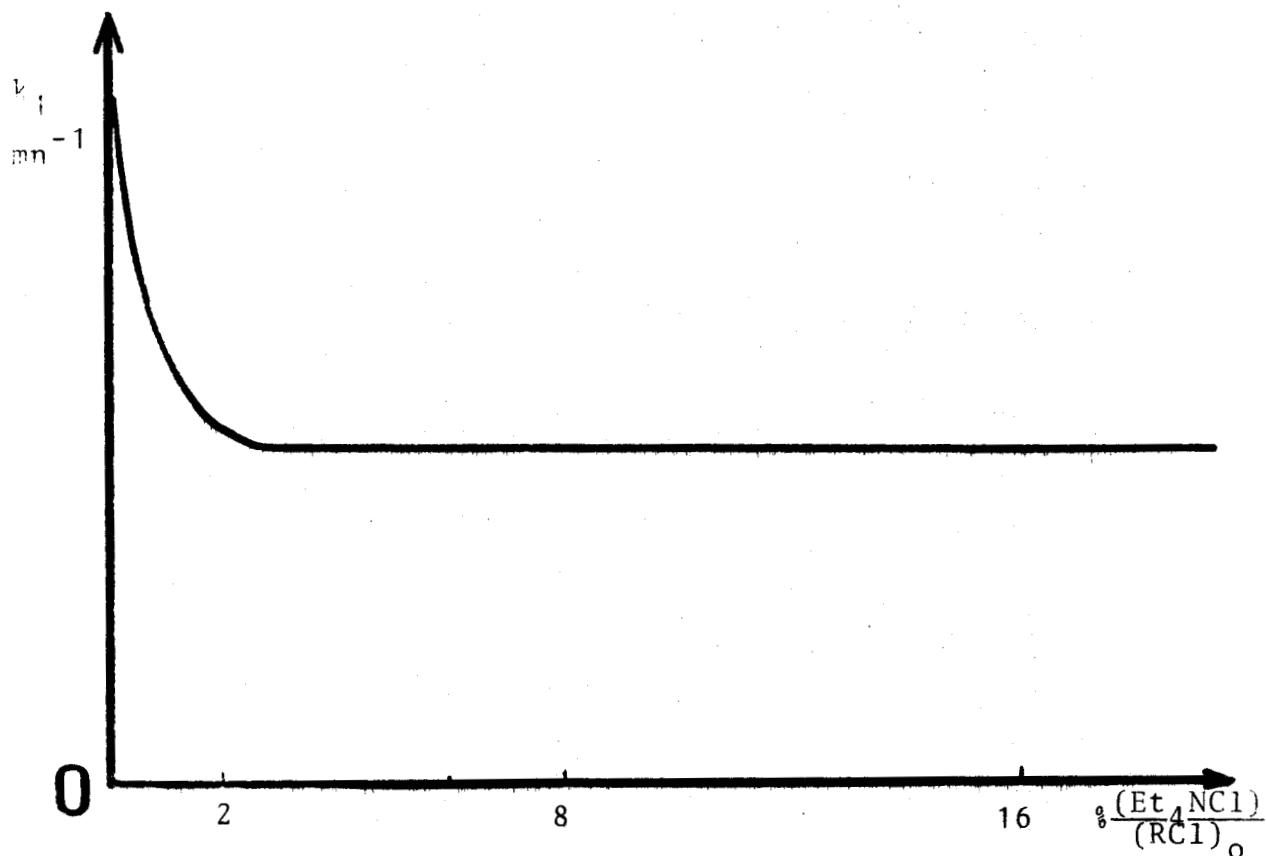


Fig. 1 - Variation de la vitesse solvolytique en fonction de la concentration en chlorure de tétraéthylammonium

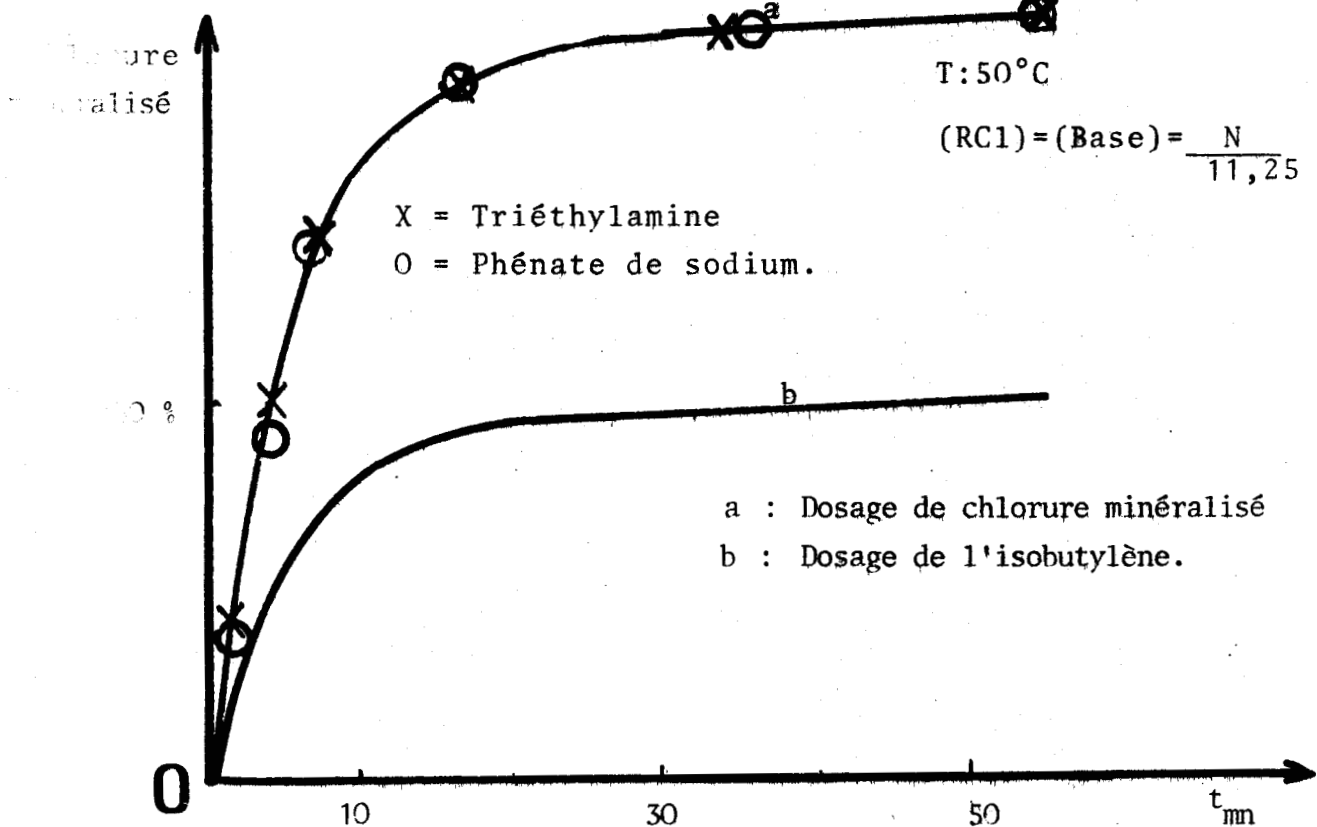


Fig.2 - Etude en milieu basique.



Le tableau n° 2 donne les valeurs des coefficients de vitesse calculés pour une réaction du premier ordre. La première ligne de ce tableau indique les valeurs des rapports entre la concentration en sel ( $\text{Et}_4\text{NCl}$ ) et la concentration initiale en chlorure de tertiobutyle.

0,25 %		2 %		5,5 %		8,5 %		17 %	
$t_{mn}$	$10^4 k_{1mn}^{-1}$	$t_{mn}$	$10^4 k_{1mn}^{-1}$	$t_{mn}$	$10^4 k_{1mn}^{-1}$	$t_{mn}$	$10^4 k_{1mn}^{-1}$	$t_{mn}$	$10^4 k_{1mn}^{-1}$
16	100	16	62	16	62	11	66	16	62
33	91	31	62	33	60	21	66	33	61
51	87	52	62	51	60	36	62	51	60
71	85	71	62	71	59	56	61	71	59
96	83	90	61	96	59	86	60	48	59
137	76	121	61	121	59	126	60	130	58
151	80	151	62						

Tableau N°2

Les valeurs du tableau n° 2 permettent de tracer la courbe n° 1 où l'on représente les variations de la vitesse solvolytique en fonction de la quantité de chlorure d'ammonium IV.

L'examen de la courbe obtenue permet de montrer que :

1 - La vitesse de la réaction est fortement ralentie par les ions chlorures.

2 - La solvolysse s'effectue à une vitesse constante lorsque la quantité d'ions chlorures est supérieure à 2 ou 3 % par rapport à la quantité initiale de chlorure de tertiobutyle.

c) Etude en milieu basique.

En raison de la rapidité des phénomènes observés, il n'a pas été possible dans le cas présent d'utiliser la méthode expérimentale qui a été décrite précédemment. La base va en outre salifier l'acide chlorhydrique libéré, aussi l'échantillon n'a pas besoin d'être parfaitement étanche. Nous avons utilisé des tubes à essais dans lesquels le phénol a été préchauffé à 50°.



Le temps zéro sera alors celui de l'introduction du chlorure de tertio-butyle.

En maintenant constante la concentration en dérivé halogéné (N/11,25), nous avons étudié successivement l'influence de plusieurs facteurs.

1) *Nature de la base.*

Nous avons retenu le phénate de sodium et la triéthylamine. Les courbes d'apparition des ions chlorures pour l'une et l'autre de ces deux bases sont pratiquement les mêmes et peuvent être représentées au moyen de la figure n° 2. Il nous est apparu comme peu valable d'entreprendre des calculs de constantes de vitesse, ceci en raison de l'évolution trop rapide de la réaction.

2) *Action de la concentration en base.*

Le tableau n° 3 montre que la vitesse n'est que très modérément augmentée lorsque l'on double la concentration en phénate de sodium.

Avancement de la réaction	$t_{mn}$	2	4	7	12	18	30
	$(\phi O Na) = \frac{N}{11,25}$	26	47	70	86	94	98
	$(\phi O Na) = \frac{2N}{11,25}$	29	52	74	90	96	98

Tableau n° 3

3) *Action des ions chlorures.*

L'introduction de  $Et_4NCl$  ne ralentit pas la vitesse lorsque la solvolysé est effectuée en présence d'un accepteur de protons.

D'une façon générale, la présence d'une base dans le milieu réactionnel accélère notablement la vitesse de la réaction solvolytique, mais cette augmentation ne dépend pas de la nature de la base.

En accord avec les observations de K. OKAMOTO et coll. (8), au delà d'une certaine concentration, le phénate de sodium n'intervient que très modestement sur le phénomène solvolytique.

## MILIEU AQUEUX

La concentration en chlorure de tertiobutyle a été maintenue constante (N/11,25). Nous nous sommes intéressés aux variations de la vitesse réactionnelle en fonction de la quantité d'eau dans le milieu. Pour un certain nombre de mélanges, l'action des ions chlorures a été étudiée.

### a) Effet de la concentration en eau.

Nous avons étudié des milieux pour lesquels la teneur en eau varie de 0,05 % à 5 %.

Les figures n° 3,4,5 et 6 sont relatives respectivement à 1,2,4 et 5 % d'eau.

L'allure générale des courbes obtenues indique qu'il est vain d'essayer de calculer des coefficients de vitesse pour les solvolyses dans les milieux considérés.

Au fur et à mesure de l'évolution vers le milieu anhydre, les courbes deviennent plus régulières bien que cependant le calcul des constantes de vitesse donne des valeurs qui diminuent au cours du temps. Pour étudier les variations de vitesse pour les milieux les moins hydratés (0,05 à 0,25 %), nous avons été amenés à tracer les courbes  $\text{Log } \frac{a}{a-x} = f(t)$  où  $a$  et  $a-x$  sont les concentrations en chlorure de tertiobutyle à l'instant 0 et à l'instant  $t$ . La vitesse initiale sera représentée par la valeur de la tangente à l'origine de la courbe désignée ci-dessus. La figure n° 7 représente l'évolution de la vitesse initiale depuis le milieu anhydre jusqu'au milieu contenant 0,25 % d'eau. Nous n'avons pas voulu appliquer la méthode de la tangente pour les milieux plus hydratés en raison des imprécisions dans les mesures dues aux vitesses initiales élevées.

L'allure générale des phénomènes observés permet de tirer les conclusions suivantes :

1 - La vitesse initiale de la réaction décroît lentement lorsqu'on introduit de petites quantités d'eau, passe par un minimum et croit alors rapidement pour les milieux les plus hydratés.

2 - Les courbes présentent des allures discontinues et ceci est d'autant plus marqué que le milieu est riche en eau.

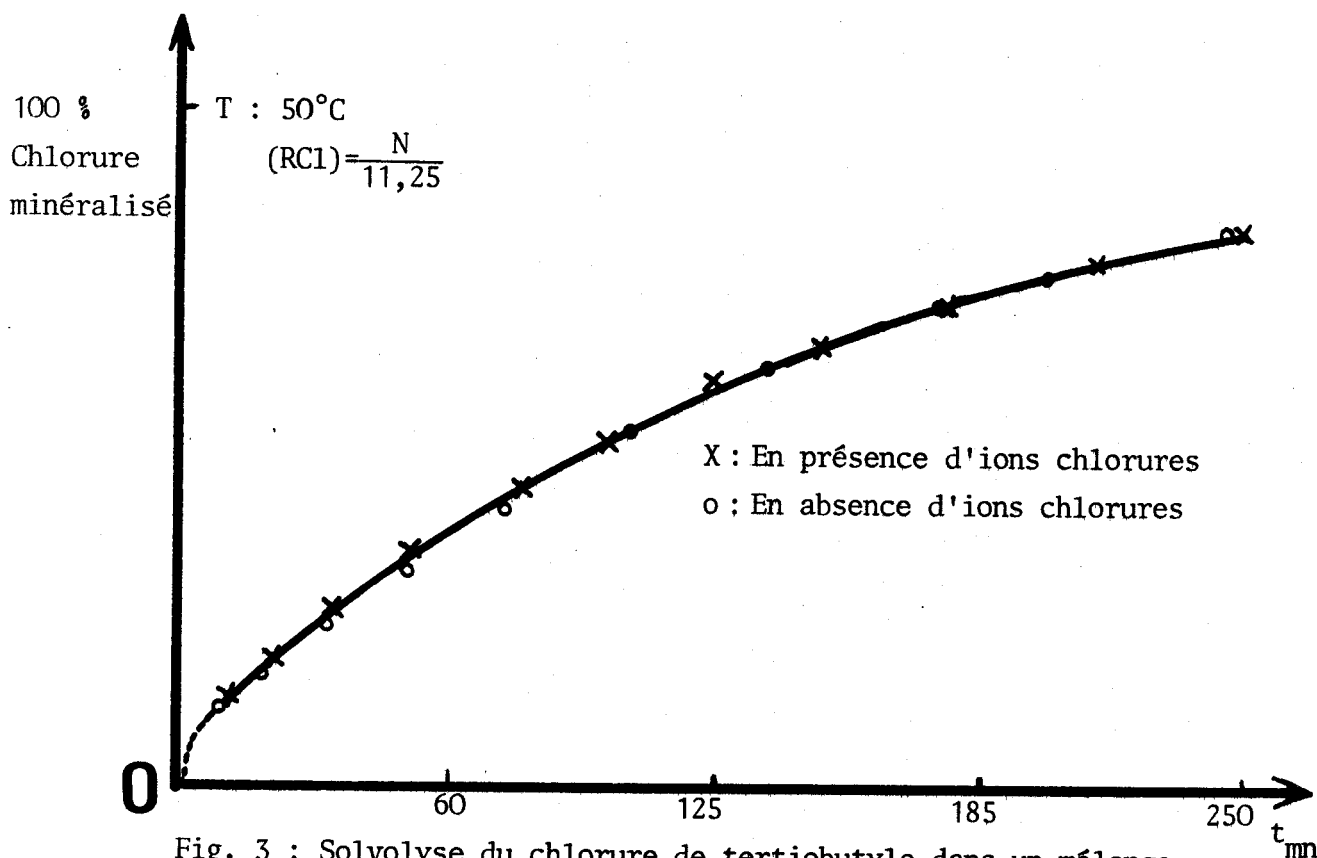


Fig. 3 : Solvolyse du chlorure de tertio-butyle dans un mélange hydraté à 1 % en poids.

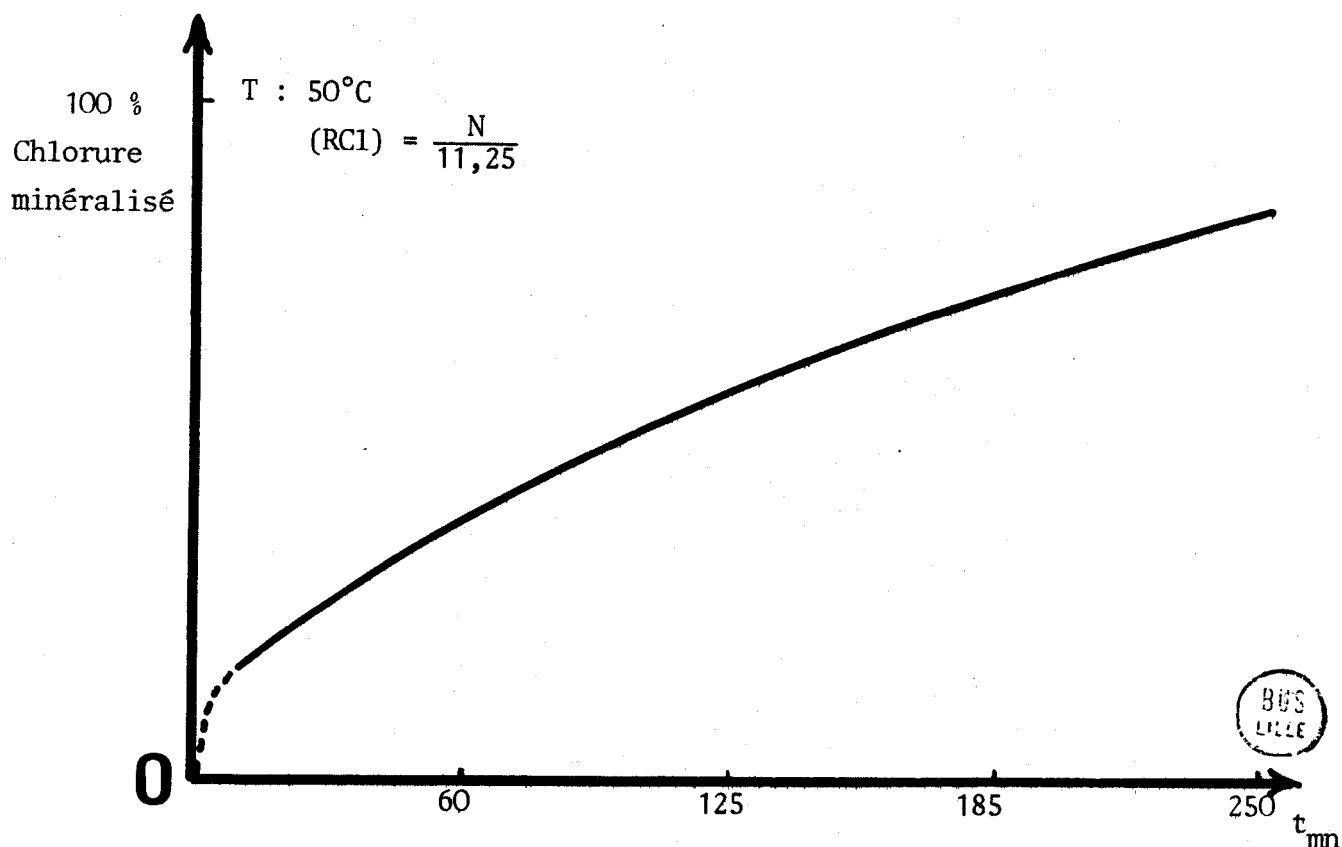
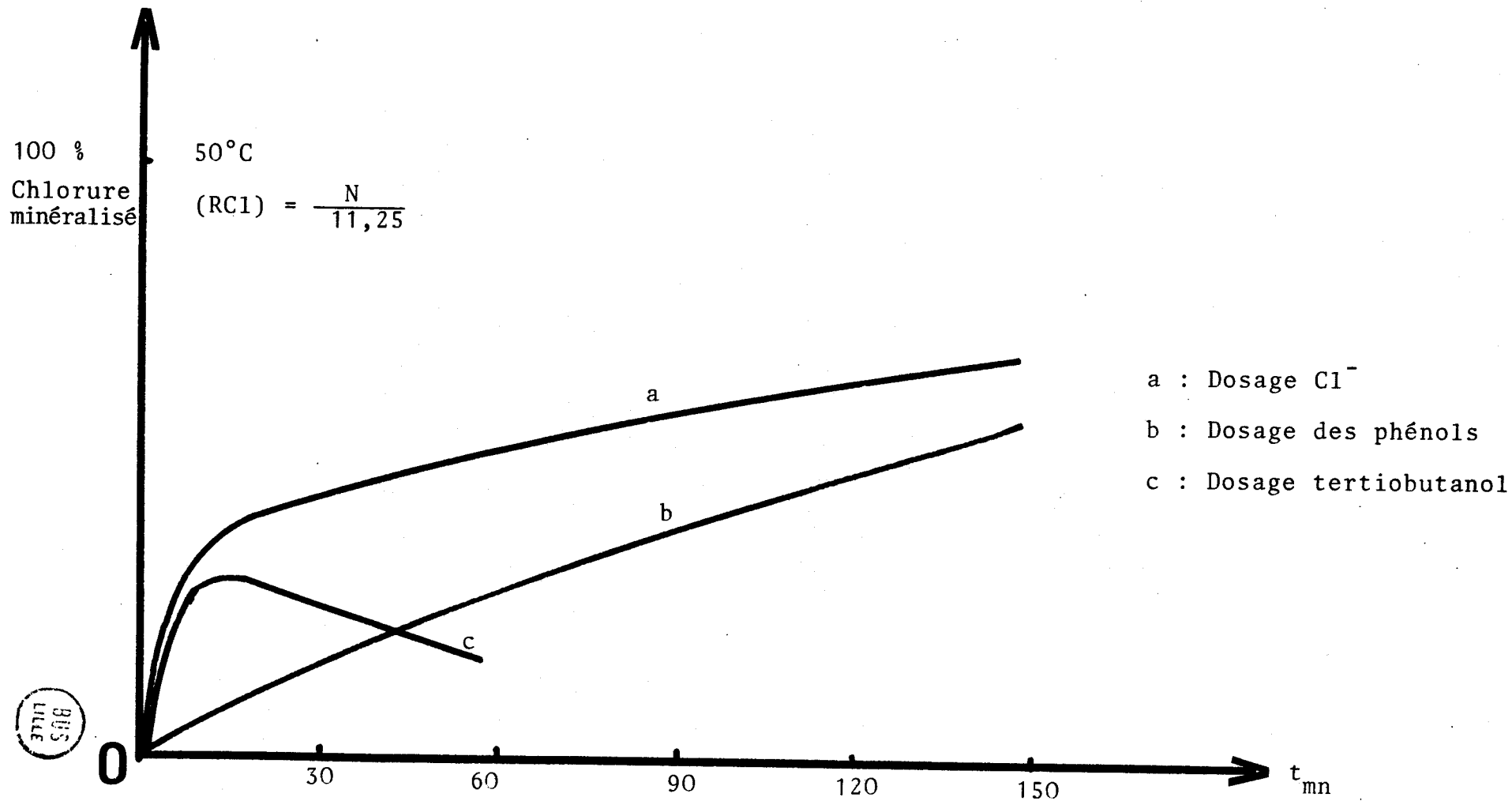


Fig. 4 : Solvolyse du chlorure de tertio-butyle dans un mélange hydraté à 2 % en poids.

Fig. 5 - Solvololyse du chlorure de tertiobutyle dans un mélange hydraté à 4 % en poids.





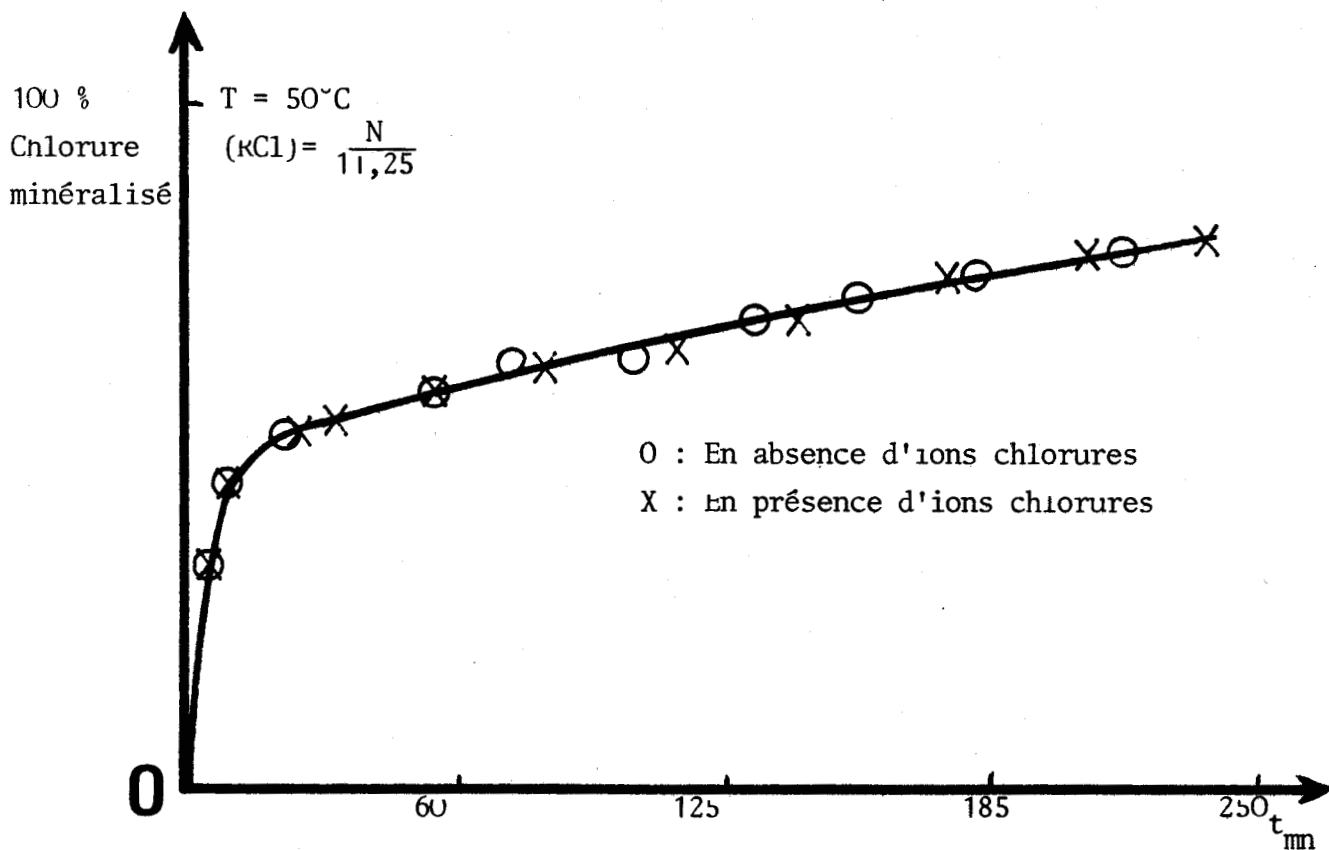


Fig. 6 : Solvolyse du chlorure de tertiobutyle dans un mélange hydraté à 5 % en poids.

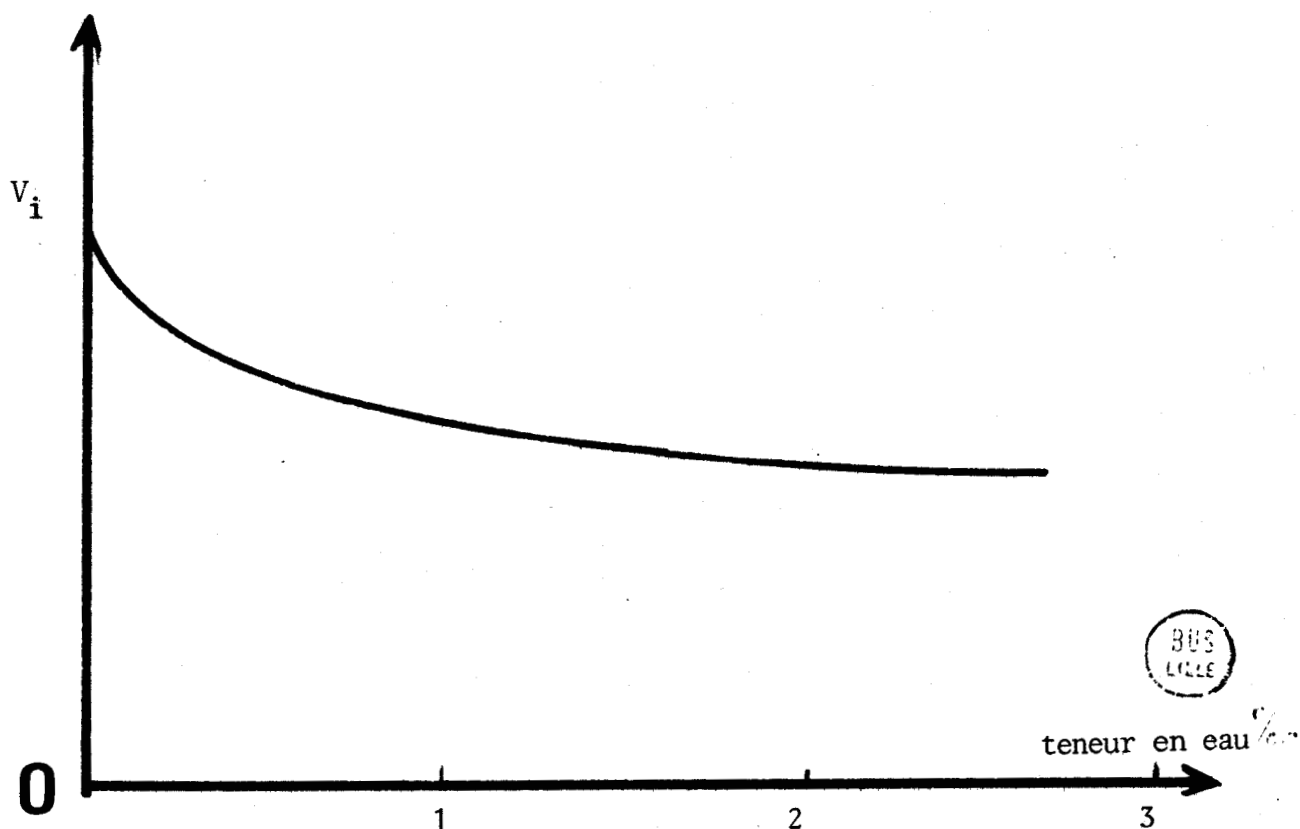


Fig. 7 : variation de la vitesse initiale en fonction de la quantité d'eau.

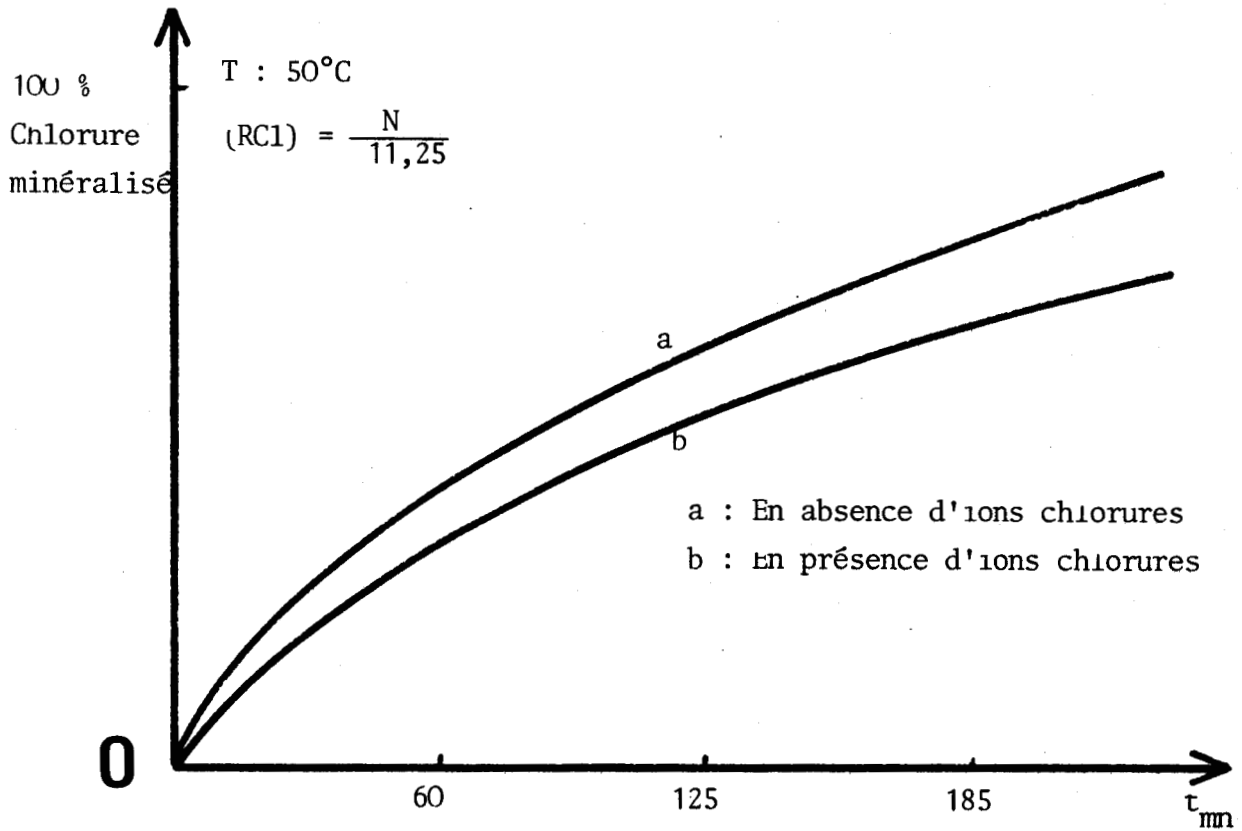


Fig. 8 : Solvolyse du chlorure de tertio-butyle dans un mélange hydraté à 0,25 % en poids.

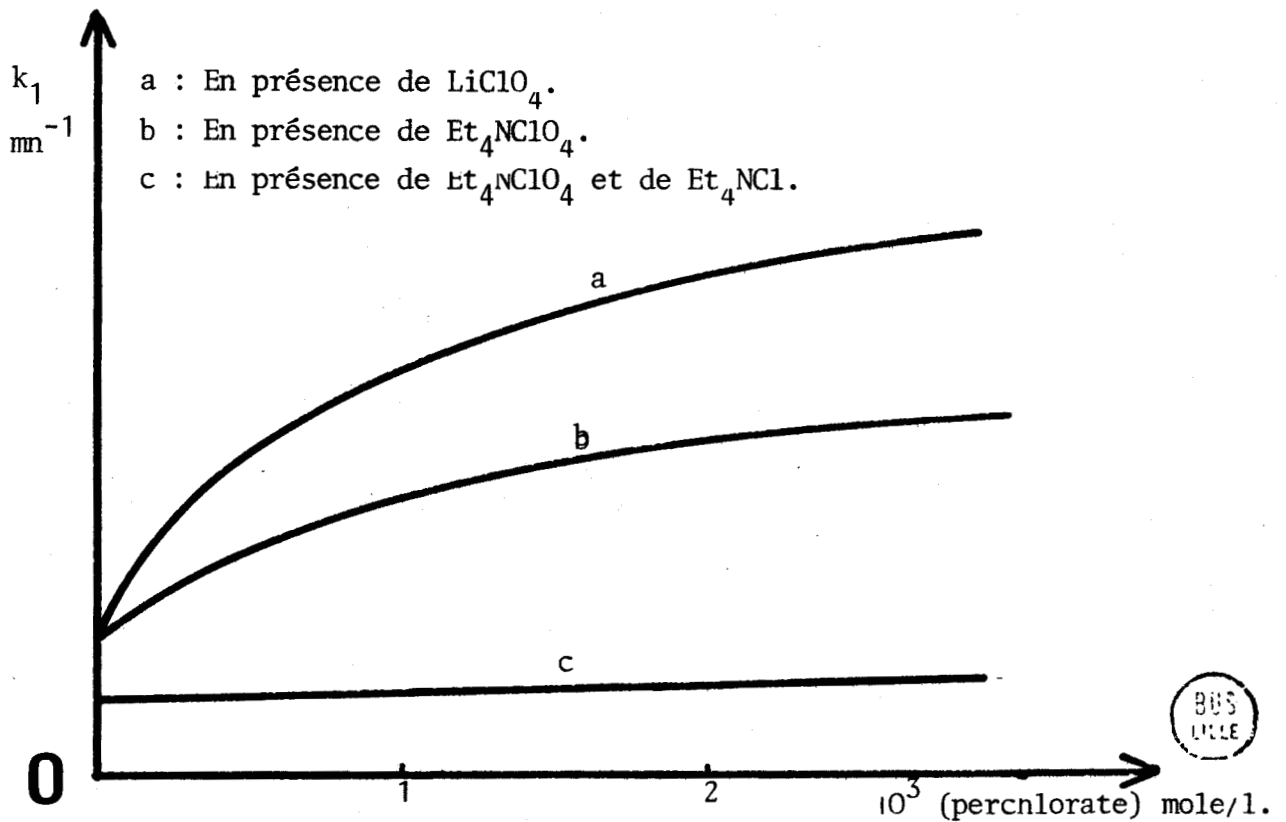


Fig. 9 : Variation de la vitesse en fonction de la concentration en perchlorate.

b) Etude de l'action des ions chlorures.

Nous avons étudié l'action des ions communs pour trois milieux : 0,25 %, 1 % et 5 % d'eau.

Les résultats obtenus sont représentés au moyen des figures 3, 6 et 8.

Si pour les milieux à 1 % et 5 % d'eau, les ions chlorures ne ralentissent pratiquement pas la vitesse, il en va différemment pour le milieu moins hydraté (0,25 %).

Le tableau n° 4 donne les valeurs des coefficients de vitesse calculés pour le mélange à 0,25 % d'eau en présence de  $\text{Et}_4\text{NCl}$ .

$t_{mn}$	: 12	: 23	: 37	: 47	: 63	: 83	: 110	: 143	: 167	: 187
$10^4 k_{1,mn}^{-1}$	: 61	: 61	: 60	: 59	: 59	: 60	: 58	: 58	: 58	: 60

Tableau n° 4

Nous pouvons constater que les valeurs obtenues sont homogènes et qu'en outre, elles sont égales à celles qui ont été calculées en milieu anhydre en présence des ions communs.

EFFETS DE SEL SPECIAUX

Dans le cadre de cette étude, nous avons maintenu constante la concentration en chlorure de tertio-butyle (N/11,25) et nous avons étudié successivement l'action de  $\text{LiClO}_4$  ou  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  sur le comportement cinétique dans le phénol anhydre ou faiblement hydraté avec ou sans ions communs.

a) Effet de sel en milieu anhydre en absence d'ions chlorures.

1 -  $\text{LiClO}_4$

Nous avons étudié la variation de la vitesse solvolytique en présence de quantités croissantes de  $\text{LiClO}_4$ . Le

calcul des coefficients de vitesse a donné une série de valeurs qui décroissent au cours du temps. A titre d'exemple, le tableau n° 5 présente l'un de ces calculs.

$t_{mn}$	8	14	24	39	56	76	101
$10^4 K_{1,mn}^{-1}$	181	177	169	162	159	152	145

Tableau n° 5

$$[\text{LiClO}_4] = 0,039 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l.}$$

Nous avons donc mesuré dans chaque cas la pente de la tangente à l'origine de la courbe  $\text{Log } \frac{a}{a-x} = f(t)$  par le méthode décrite plus haut. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau n° 6.

$10^3 [\text{LiClO}_4] \text{ mole/l}$	0,039	0,14	0,37	0,73	0,138	2,9
$10^4 K_{1,mn}^{-1}$	184	240	292	402	478	579

Tableau n° 6

## 2 - $\text{Et}_4\text{NClO}_4$

Pour les mêmes raisons que précédemment, nous avons du mesurer la tangente à l'origine. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau n°7.

$10^3 [\text{Et}_4\text{NClO}_4] \text{ mole/l}$	0,11	0,24	0,44	0,78	1,2	1,67	3,04
$10^4 k_1 \text{ mn}^{-1}$	186	210	230	282	299	323	388

Tableau n° 7

La figure n° 9 rassemble les résultats des tableaux n° 6 et 7 et représente les variations de la vitesse initiale en fonction des concentrations en sel.

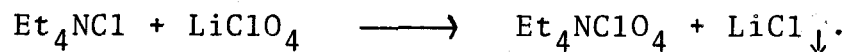
L'ensemble des résultats obtenus permet de tirer les conclusions suivantes :

1 - La vitesse de solvolysé est fortement augmentée par la présence de très faibles quantités de sel.

2 - Pour une concentration égale, le perchlorate de lithium accélère davantage la réaction que ne le fait le perchlorate d'ammonium IV. Il y a une spécificité pour l'action de chaque sel.

b) Effet de sel en milieu anhydre en présence de  $\text{Et}_4\text{NCl}$

Nous nous sommes intéressés essentiellement à l'étude de l'action de  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  bien que des essais pour le lithium aient été faits. Les résultats obtenus avec  $\text{LiClO}_4$  sont en accord avec ceux de l'ammonium IV. Cependant nous n'avons pas voulu en tenir compte car nous avons au préalable constaté que les chlorures des métaux alcalins étaient insolubles dans le phénol anhydre. Il était alors possible de penser à une précipitation de  $\text{LiCl}$  selon la réaction d'échange:



Le tableau n° 8 rassemble les valeurs des coefficients de vitesse calculés pour une réaction monomoléculaire.

$10^3 [\text{Et}_4\text{ClO}_4]$ mole/l	1,26	2,64	3,37	3,37
$[\text{Et N Cl}] / [\text{RCl}]_0$	0,11	0,08	0,08	0,30
$10^4 k_1$ mn <sup>-1</sup>	66,8	71,6	80	73,6

Tableau n° 8

Pour le milieu le plus concentré en perchlorate ( $3,37 \cdot 10^{-3}$  mole/l) 8 % d'ions communs ne suffisent plus pour observer un ralentissement maximum de la vitesse puisque 30 % de ces mêmes ions permettent d'induire un ralentissement supplémentaire.

Nous avons reporté sur la figure 9 la variation de la vitesse en fonction de la concentration en  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ .

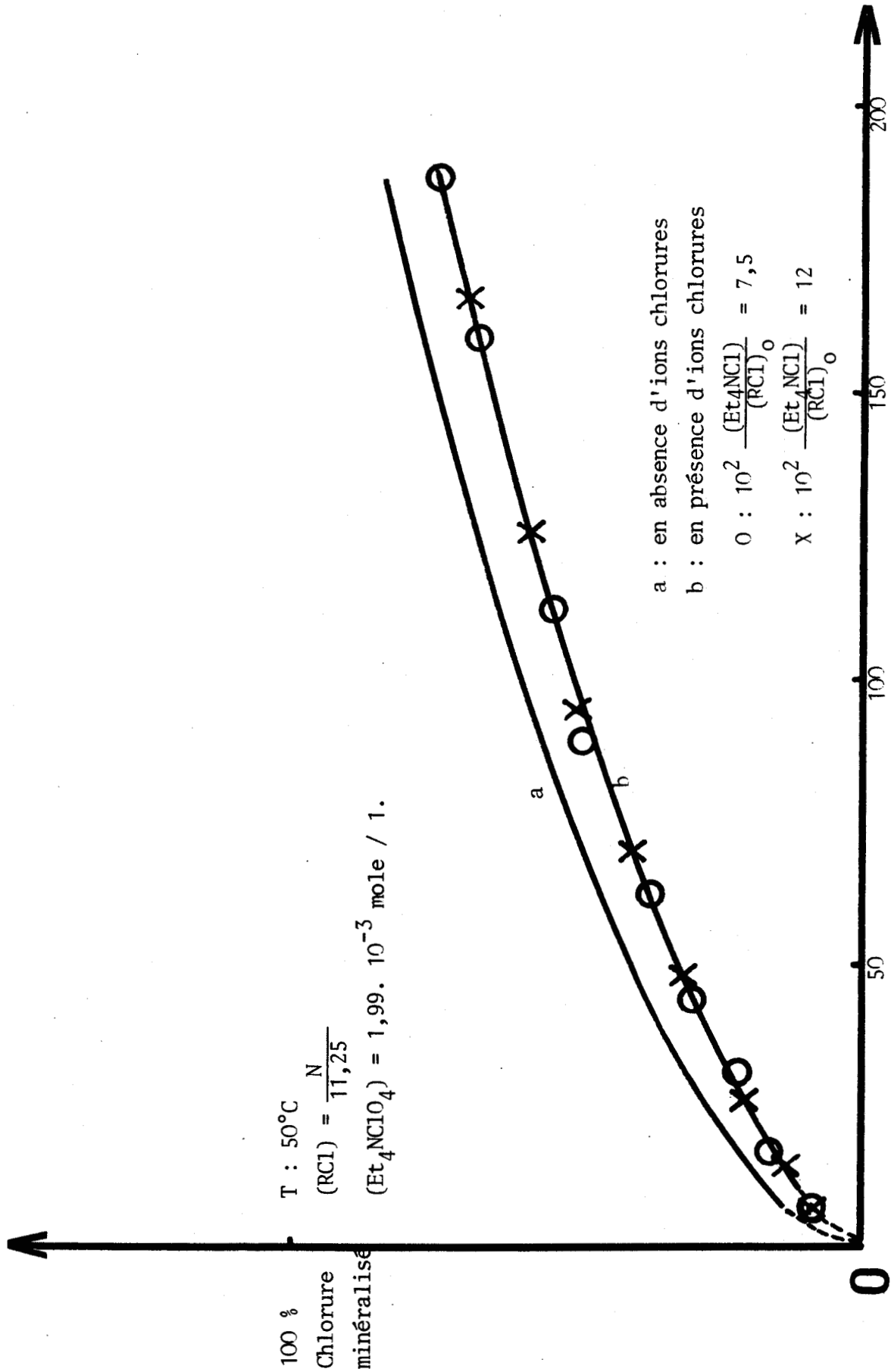


Fig. 10 : Etude de l'action de  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  sur la solvolyse du chlorure de tertio-butyle dans le milieu hydraté à 1 %.

Il apparait que :

1 - Quel que soit la concentration en perchlorate, la réaction de solvolyse est ralentie par les ions chlorures.

2 - La présence d'ions communs inhibe fortement l'action accélératrice de  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ .

c) Effet de sel ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ) en milieu hydraté à 1 %.

Nous avons étudié un seul mélange hydraté (1 % d'eau pour une concentration unique en perchlorate ( $1,99 \cdot 10^{-3}$  mole/l) et nous avons fait varier la quantité d'ions communs.

L'allure générale des courbes ne permet pas de faire un calcul de constantes de vitesse ni de mesurer avec une précision suffisante la vitesse initiale de la réaction.

Les résultats sont rassemblés par le moyen de la figure 10 qui représente les diverses courbes de solvolyse obtenues pour un certain nombre de concentrations en ions chlorures.

L'examen des courbes obtenues permet de faire les observations suivantes :

1 - La vitesse de la réaction n'est que modérément accélérée par le perchlorate.

2 - Les ions communs ralentissent la vitesse de solvolyse contrairement aux résultats obtenus pour le même milieu mais en l'absence de perchlorate.

3 - A partir d'une certaine concentration en  $\text{Et}_4\text{NCl}$  la solvolyse se fait avec une vitesse constante.

## B - E T U D E A N A L Y T I Q U E

Nous avons effectué des dosages quantitatifs des produits formés par une méthode chromatographique en phase vapeur. L'appareil utilisé est un Perkin-Elmer F 20.

## I - DOSAGE DES PHENOLS ALCOYLES.

### a) Principe de la mesure.

Les phases étherées issues de la demixion sont mises à sécher sur  $\text{SO}_4\text{Mg}$ . Elles contiennent du phénol, du chlorure de tertiobutyle qui n'a pas réagi et les produits de la réaction. Nous ajoutons à ces solutions, une quantité déterminée de tertiobutyl-2 méthyl-4 phénol qui servira d'étalon interne pour le dosage chromatographique. On chasse l'éther et les produits volatils sous vide : il n'est pas possible de distiller au bain-marie, la présence simultanée du phénol et du chlorure de tertiobutyle risquant à nouveau d'engendrer des produits. On injecte  $1 \mu\text{l}$  de résidu huileux de l'évaporation. Les chromatogrammes obtenus permettent de connaître les quantités de chacun des isomères ortho et para alcoylés par référence à des courbes d'étalonnage.

### b) Conditions chromatographiques.

La colonne utilisée est longue de 1 m. Elle est remplie de chromosorb W (granulométrie 20 Mesh) imprégnés de Reoplex 400 (20 %) et de Carbowax 20 M (6 %). La présence de trace d'acide phosphorique permet de modérer les trainées qui caractérisent les chromatogrammes de produits polaires tels que les phénols.

Le débit du gaz vecteur est de 15,5 cc/mm, la colonne étant chauffé à 158°C.

### c) Validité des dosages.

On ajoute à 10 g de phénol une très petite quantité d'ortho et de para tertiobutyl phénol. On ajoute quelques gouttes d'éther pour faire fondre et on injecte  $1 \mu\text{l}$  du mélange. Le rapport entre les aires des chromatogrammes obtenus pour les isomères est 1,35.

On se place ensuite dans les conditions de l'expérience ; c'est à dire que l'on effectue une demixion par 100 cc d'eau et 100 cc d'éther en ayant soin d'additionner un peu de chlorure de tertiobutyle. Après séparation et séchage de la phase étherée, on concentre sous vide et on injecte  $1 \mu\text{l}$  du résidu. Le



rapport entre les aires est maintenant 1,37. La méthode parait donc utilisable.

d) Résultats expérimentaux.

1 - Milieu anhydre en absence des ions communs.

Les résultats des dosages sont rassemblés dans le tableau n° 9. La première ligne donne les valeurs des concentrations en chlorure de tertiobutyle. R est la valeur du rapport d'alcoylation obtenue en divisant l'aire du chromatogramme obtenu pour le dérivé ortho par celle du dérivé para.

$\frac{N}{5,6}$		$\frac{N}{11,25}$		$\frac{N}{28}$		$\frac{N}{112,5}$	
$t_{mn}$	R	$t_{mn}$	R	$t_{mn}$	R	$t_{mn}$	R
15	1,95	15	2,04	15	1,90		
32	1,98	25	1,92	30	1,98		
47	1,96	50	2,02	50	1,92		
80	1,97	75	1,92	75	1,93		
110	1,95	108	1,92	100	1,93		
145	1,97	143	1,92	125	1,95		
185	1,94	179	1,94	150	1,91		
210	1,97			185	1,93	170	1,95
				210	1,95	200	1,95
				240	1,95		

Tableau n° 9

2 - Milieu anhydre en présence de  $\text{Et}_4\text{NCl}$ .

Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau n° 10. La première ligne donne les rapports entre les concentrations en chlorure de tétraethylammonium et la concentration initiale en chlorure de tertiobutyle ( $N/11,25$ ).

0,25 %		2 %		5,5 %		17 %	
$t_{mn}$	R	$t_{mn}$	R	$t_{mn}$	R	$t_{mn}$	R
16	2,20	52	2,58	33	2,68	10	2,60
33	2,28	71	2,50	51	2,63	29	2,55
51	2,26	96	2,64	71	2,60	50	2,74
71	2,32	121	2,59	98	2,76	75	2,59
96	2,32	151	2,57			100	2,74
137	2,35					130	2,59
						155	2,62

Tableau n° 10

## 3 - Milieu hydraté.

Les résultats obtenus pour les différentes conditions expérimentales sont rassemblés dans le tableau n° 11. La première ligne donne la teneur en eau du milieu, la seconde représente les rapports entre les quantités d'ions chlorures et le dérivé halogéné initial (N/11,25).

% eau	5	4	2	1	0,53	0,25	0,1	0,0			
$\frac{[Et_4NCl]}{[RCl_0]}$	0	9 %	0	0	10 %	0	0	9 %	0	0	
Rapports	2,52	2,42	2,40	2,82	2,59	2,54	2,41	2,29	2,59	2,21	2,2
d'alcoyla-	2,54	2,50	2,44	2,50	2,66	2,71	2,44	2,46	2,68	2,24	2,1
tion au	2,47	2,61	2,40	2,47	2,56	2,76	2,54	2,31	2,65	2,23	2,2
cours du	2,47	2,59	2,46	2,55	2,55	2,63	2,47	2,43	2,62	2,22	2,17
temps	2,45	2,46	2,50	2,43	2,62	2,54	2,53	2,39	2,63	2,25	2,1
	2,43	2,50	2,53	2,53	2,59	2,70	2,53	2,40	2,63	2,23	2,2
	2,46	2,50	2,52	2,54	2,50	2,64	2,51	2,39	2,70	2,28	2,15
	2,44	2,49	2,51	2,55	2,61	2,45	2,47	2,37	2,69	2,21	2,1
				2,50	2,55	2,50	2,54	2,35	2,59	2,24	2,2
				2,43	2,64			2,36	2,63	2,25	

Tableau n° 11

4 - Effet de sel.

a- Milieu anhydre sans  $\text{Et}_4\text{NCl}$ .

Le tableau n° 12 donne les valeurs obtenues au cours du temps pour les diverses concentrations en perchlorate.

$10^3 [\text{M ClO}_4]$ mole/l	0,04 (a)	0,12 (b)	0,14 (a)	0,78 (b)	1,57 (b)
	1,99	1,87	1,89	1,83	1,75
	1,86	1,91	1,90	1,85	1,72
Rapports	1,91	1,93	1,90	1,80	1,72
d'alcoylation	1,97	1,84	1,98	1,78	1,69
au cours du temps	1,89	1,87	1,88	1,76	1,65
	1,97	1,91	1,90	1,66	1,64
	1,95	1,88	2,0	1,60	
			1,85		
			1,88		

Tableau n° 12

(a) =  $\text{LiClO}_4$ .

(b) =  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ .

b- Milieu anhydre en présence d'ions chlorures.

Les résultats des dosages des isomères ortho et para alcoylés sont rassemblés dans le tableau n° 13.

$10^3 [\text{Et}_4\text{NClO}_4]$ mole/l	1,26	2,67		3,37
$[\text{Et}_4\text{NCl}] / [\text{RCl}_c]$	0,11	0,08	0,08	0,30
Valeurs des rapports	2,66	2,63	2,27	2,59
d'alcoylation au cours	2,67	2,63	2,45	2,59
du temps.	2,58	2,58	2,47	2,63
	2,61	2,63	2,37	2,61
	2,66	2,53	2,39	2,60
	2,61	2,55	2,43	2,63
	2,61	2,57	2,33	2,56
	2,56	2,60	2,40	
			2,39	

Tableau n° 13



c - Milieu hydraté à 1 %.

Nous avons maintenu constante la concentration en perchlorate de tétraéthylammonium et nous avons reporté dans le tableau n° 14 les valeurs des rapports d'alcoylation obtenus selon la quantité de  $\text{Et}_4\text{NCl}$  ajoutée.

$[\text{Et}_4\text{NCl}] / [\text{RCl}_0]$	0	1,5	7,5	12,5
	2,09	2,29	2,46	2,59
	2,15	2,33	2,54	2,56
	2,23	2,38	2,51	2,56
Valeurs des	2,32	2,40	2,58	2,55
rapports	2,34	2,44	2,51	2,62
d'alcoylation	2,37	2,52	2,64	2,62
au cours du temps.	2,40	2,53	2,55	2,61
	2,41	2,49	2,50	
	2,40	2,43	2,61	
	2,44			
	2,42			

Tableau n° 14

L'examen des tableaux 9 à 14 permet de tirer les conclusions suivantes :

1 - En milieu anhydre, les rapports d'alcoylation obtenus sont différents selon que la solvolysse s'effectue avec ou sans la présence d'ions communs.

L'introduction d'un sel tel que  $\text{LiClO}_4$  ou  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  ne modifie pas l'essentiel des résultats précédents bien que quelques caractères particuliers se dégagent ; en absence de  $\text{Et}_4\text{NCl}$  pour les concentrations les plus élevées en  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ , les rapports d'alcoylation diminuent au cours du temps.

2 - En milieu hydraté, les résultats dépendent essentiellement de la concentration en eau du milieu. Pour les mélanges les plus hydratés [1 à 5 %], les valeurs obtenues pour les rapports d'alcoylation sont pratiquement identiques pour les diverses conditions expérimentales choisies (absence ou présence de  $\text{Et}_4\text{NCl}$ ).

Pour les milieux moins hydratés (0 à 1 %) le rapport d'alcoylation diminue lorsque l'on évolue vers le milieu anhydre.

L'introduction d'ions chlorures dans un mélange intermédiaire (0,25 % d'eau) ralentit la vitesse solvolytique, le rapport d'alcoylation se fixant à nouveau aux environs de 2,6.

Le perchlorate de tétraéthylammonium ne semble avoir qu'une action limitée en présence des ions communs, mais en leur absence, les valeurs du rapport d'alcoylation varient depuis une valeur proche de 2 jusqu'aux environs de 2,5 selon l'avancement de la réaction.

*5 - Transposition des produits alcoylés sous l'action du milieu.*

Les valeurs obtenues pour les rapports d'alcoylation ne pourront être utilisées comme éléments de conclusion que dans la mesure où les isomères ortho et para ne se transforment pas mutuellement sous l'action du milieu et en particulier sous l'action de l'acide chlorhydrique puisqu'il est connu que les alkyl phénols se transposent sous l'action des acides. C'est ce qui nous a conduit à étudier la variation éventuelle du rapport d'alcoylation pour un certain nombre de paramètres : HCl seul ou en présence de  $Et_4NCl$  ou encore  $Et_4NClO_4$ .

Comme il n'a pas été possible de solubiliser un peu d'acide chlorhydrique dans le phénol, nous l'avons créé dans le milieu par le moyen de la réaction de solvolysé. Pour se faire, nous avons laissé évoluer un temps suffisant pour que la solvolysé soit complète. Dans ces conditions, tout le chlorure de tertio-butyle ayant été détruit, la variation du rapport à partir de cet instant ne peut être attribuée qu'à la transformation des produits.

Le tableau n° 15 donne les valeurs obtenues pour les différentes conditions expérimentales.

[Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> ] mole/l	0						2x10 <sup>-3</sup>			
	0			0,16			0			
$\frac{[Et_4NCl]}{[RClO]}$	t <sub>mn</sub>	% réac.	R	t <sub>mn</sub>	% réac.	R	t <sub>mn</sub>	% réac.	R	
Valeurs des rapports d'alcoylation	60	58	1,96	90	43	2,87	60	76,5	1,81	
	120	79	2,02	180	67	2,69	135	93,5	1,63	
	180	86	2,05	285	81	2,67	188	97,5	1,52	
	340	96	1,80	380	90	2,61	240	98	1,43	
	450	97,5	1,73	465	93	2,56	300	98	1,35	
	570	97,5	1,63	540	95	2,54	350	97,5	1,27	
	690	98	1,53	630	98	2,52	420	98,5	1,19	
				720	98	2,49				

Tableau n° 15

Il est assez délicat de tirer des conclusions très précises en raison de l'évolution simultanée de deux paramètres : le temps et la quantité d'HCl.

Cependant nous constatons que si dans chaque cas l'isomère ortho se transpose en isomère para, le phénomène est nettement plus marqué en présence de Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>.

Remarque : Si nous portons en abscisse le temps et en ordonnée les valeurs du rapport d'alcoylation obtenues pour l'étude en présence de Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, nous pouvons avoir la valeur extrapolée à l'origine: 1,96.

## II - DOSAGE D'ALCOOL TERTIOBUTYLIQUE.

L'alcool tertiobutylique est soluble aussi bien dans l'eau que dans les solvants organiques, il n'a pas été possible d'utiliser la méthode par demixion précédemment décrite.

Les ampoules scellées contenant les réactifs ont donc été brisées dans un solvant (toluène). Après séchage, on dose par chromatographie en phase vapeur, mais les résultats ont été fort

imprécis en raison des quantités importantes de solvant et de phénols qui agissent sur la colonne chromatographique pour en modifier les qualités. Il en résulte des pics d'aspect assez irréguliers pour lesquels la triangulation est délicate.

En raison des difficultés expérimentales rencontrées nous nous sommes limités aux dosages de l'alcool tertiobutylique pour un seul mélange (4 % d'eau) et uniquement pour le début de la réaction.

Les résultats sont reportés sur la figure n° 5. Ils permettent de montrer qu'en début de réaction, la formation d'alcool est rapide, puis nous aboutissons à un équilibre, ce que traduit le passage par un maximum et ensuite l'alcool se résorbe au cours du temps.

Si nous considérons l'ensemble des phénols et de l'alcool formés, nous constatons qu'il manque environ 4 % de produits par référence à la quantité de chlorure organique solvolysé. Nous avons alors entrepris une recherche et un dosage éventuel de l'isobutylène et du diisobutylène (pouvant provenir d'une dimérisation de la première oléfine sous l'action de HCl). Les résultats analytiques n'ont permis de mettre en évidence que des quantités infimes d'isobutylène (inférieure à 1 %) ; quant au dimère, nous n'en avons pas trouvé la moindre trace.

Le défaut constaté dans la quantité de produits formés a été attribué à l'imprécision du dosage du tertiobutanol.

### III - DOSAGE D'ISOBUTYLENE.

#### a) Principe de la mesure.

Après un certain nombre d'essais, nous avons retenu comme méthode celle par prélèvements directs dans les échantillons au moyen d'une seringue de 1  $\mu$ l. Les prises d'essais ont été faites à travers une pastille élastomère et injectée directement dans le chromatographe.

#### b) Validité des mesures.

Nous avons utilisé comme référence le pentane. Nous avons introduit dans un tube à essais 11 g de phénol que nous avons amené à 50°. Au temps 0, on ajoute 1 cc de cyclohexane contenant

une certaine quantité d'isobutylène et de pentane. A des temps différents, nous avons injecté  $1\mu\text{l}$  du contenu du tube à essais et nous avons étudié la variation du rapport entre les aires des chromatogrammes du produit à analyser (oléfine) et de la référence (pentane).

Le tableau n° 16 présente les résultats obtenus.

$t_{mn}$	0	15	40	56	75
$R = \frac{S \text{ oléfine}}{S \text{ pentane}}$	1,30	1,25	1,25	1,24	1,24

Tableau n° 16

La méthode de dosage paraît donc utilisable.

c) Résultats des dosages.

Le tableau n° 17 rassemble les résultats obtenus pour les diverses conditions expérimentales évoquées dans la partie cinétique.

$t_{mn}$	3	5	7	12	22	32	50
$[RX] = [\phi O Na] = \frac{N}{11,25}$	17	25,5	32	39	42,5	43	44
$[RX] = \frac{[\phi O Na]}{2} = \frac{N}{11,25}$	17,5	25	31	38	41	42	43,5
$[RX] = [Et_3N] = \frac{N}{11,25}$	19	27,5	33	39	43	43,5	44,5
$[RX] = [Et_3N] = \frac{N}{22,5}$	18	25	30,5	39	43	44	44,5

Tableau n° 17

Les quantités d'oléfine formée ne semblent dépendre ni de la nature, ni de la concentration en base.

D'autre part, si l'on réduit de moitié la concentration en base et en chlorure de tertio-butyle, la proportion d'isobutylène reste la même.



En outre, le rapport entre la quantité de chlorure solvolysé et d'oléfine formée est constant au cours du temps (tableau 18).

$t_{mn}$	3	5	7	12	22
% réaction	37	56	70	86	94
% oléfine	17	25,5	32	39	42,5
$R = \frac{\% \text{ réaction}}{\% \text{ oléfine}}$	2,18	2,19	2,19	2,21	2,21

Tableau n° 18

PARTIE THEORIQUE

-----

-----

# PARTIE THEORIQUE

MILIEU ANHYDRE .....	22
I - INTERPRETATION DES RESULTATS CINETIQUES .....	22
II - INTERPRETATION DES DONNEES ANALYTIQUES .....	23
MILIEU HYDRATE .....	25
I - COMPORTEMENT CINETIQUE .....	25
II - DONNEES ANALYTIQUES .....	28
EFFETS DE SELS SPECIAUX .....	29
I - CONSIDERATIONS GENERALES .....	29
II - MILIEU ANHYDRE .....	30
a) <i>Données cinétiques</i> .....	30
b) <i>Résultats analytiques</i> .....	31
III - MILIEU HYDRATE A 1 %. .....	32
RELATIONS ENTRE LES INTERMEDIAIRES DE REACTION.....	34
I - MILIEU ANHYDRE NON BASIQUE.....	34
II - MILIEU ANHYDRE EN PRESENCE D'UNE BASE .....	35
a) <i>Données cinétiques</i> .....	35
b) <i>Données analytiques</i> .....	36

MILIEU ANHYDREI - INTERPRETATION DES RESULTATS CINETIQUES.

L'introduction du chlorure de tétraéthylammonium a permis de ralentir la vitesse de la réaction solvolytique. Ce résultat peut s'expliquer au moins par deux hypothèses.

Le sel introduit est fortement hygroscopique. Malgré les précautions prises pour obtenir un produit anhydre, le phénol peut encore contenir des traces d'eau, le sel en les absorbant va diminuer le pouvoir dissociant du milieu.

Pour vérifier cette éventualité, nous avons ajouté de très petites quantités d'eau (0,1 %) dans le milieu réactionnel en l'absence de  $\text{Et}_4\text{NCl}$ . La vitesse de la réaction au lieu de croître selon l'hypothèse émise a légèrement diminué.

Cette observation nous a conduit à ne pas considérer le pouvoir déshydratant de  $\text{Et}_4\text{NCl}$  comme susceptible de rendre compte des résultats expérimentaux.

Selon WINSTEIN (11), la condition suffisante pour conclure à l'existence d'un carbocation c'est d'observer un ralentissement de la vitesse lorsqu'on introduit dans le milieu un sel possédant le même anion que celui du produit qui est solvolysé.

L'intervention de cette entité dissociée est notre seconde hypothèse.

La diminution de la vitesse serait alors causée par l'apparition d'une réaction de recombinaison bimoléculaire entre le carbocation et les ions chlorures de  $\text{Et}_4\text{NCl}$  : cette réaction apparaît alors comme une réaction parasite pour la formation des phénols alcoylés par la voie du carbocation.

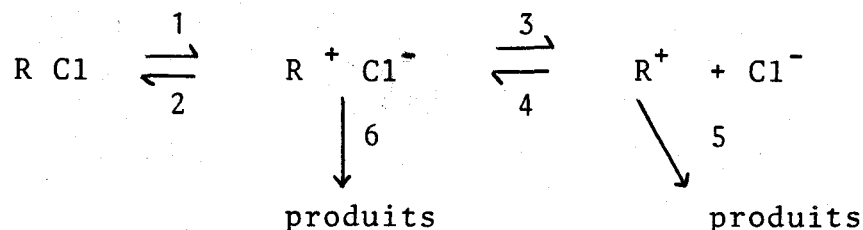
Cette explication exprime les variations de la vitesse solvolytique mais elle ne permet pas de rendre compte des valeurs constantes de la vitesse lorsque la quantité de sel est supérieure à 2 ou 3 % par rapport à la concentration initiale en chlorure de tertio-butyle (tableau II - figure 1).

Il semble donc qu'à partir d'une certaine concentration en  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , la formation des phénols alcoylés à partir du carbocation est empêchée. Cependant comme la vitesse n'est pas nulle, des produits sont formés, la réaction doit probablement

se poursuivre par la voie d'un intermédiaire non soumis à l'action de  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , donc probablement non dissocié.

En accord avec les hypothèses formulées pour des milieux différents, mais très voisins (12), (13) nous proposons l'intervention d'une molécule de chlorure de tertio-butyle ionisée, mais non dissociée: une paire d'ions.

Selon les conditions expérimentales, les produits alcoylés prendraient naissance soit à partir d'un carbocation, soit à partir d'une paire d'ions d'après le schéma réactionnel suivant :



La réaction débute par le chemin (5) puis au fur et à mesure de l'introduction des ions communs, le chemin (4) devient prépondérant. La réaction se poursuit alors par la voie de la paire d'ions (chemin 6).

Le schéma réactionnel que nous proposons est l'analogue de celui établi par PREVOST et LANDAIS (12) (13) à propos de l'acétolyse de ce même chlorure, la similitude des comportements ayant très probablement ses origines dans l'existence d'un certain nombre de propriétés voisines pour ces deux solvants.

La présence d'un effet inhibiteur de  $\text{Et}_4\text{N Cl}$  paraît indiquer que l'acide chlorhydrique libéré par la réaction de solvolysé n'est que peu dissocié. Dans le cas contraire et selon l'allure de la courbe 1, la solvolysé se ferait à une vitesse qui serait représentée par la partie droite de cette courbe.

Cependant au fur et à mesure de l'évolution de la réaction, la quantité d' $\text{HCl}$  va croître et par là les ions chlorures seront plus nombreux. Dans ces conditions, il n'est pas inconcevable de penser à l'apparition progressive mais limitée d'une réaction de recombinaison. Ceci peut rendre compte des diminutions des coefficients de vitesse au cours du temps pour les milieux les plus concentrés en halogénure organique.

## II - INTERPRETATION DES DONNEES ANALYTIQUES.

L'alcoylation du phénol par le chlorure de tertio-butyle aboutit à la formation de deux isomères : l'ortho et le

paratertiobutyl phénol.

Un dosage chromatographique de ces deux isomères a donc été entrepris.

En absence de  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , le rapport d'alcoylation est voisin de 2, valeur que l'on obtient aux erreurs d'expérience près lorsqu'on fixe l'isobutylène sur le phénol en présence de traces de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

L'introduction progressive des ions communs ( $\text{Et}_4\text{NCl}$ ) fait croître le rapport jusqu'à atteindre une valeur de l'ordre de 2,6.

Il est intéressant de noter l'analogie du comportement cinétique et l'évolution du rapport d'alcoylation, ces deux facteurs varient jusqu'à atteindre simultanément des valeurs limites pour une teneur en sel d'ammonium de 2 à 3 %.

Les rapports d'alcoylation n'auront un sens que dans la mesure où les isomères ne se transposent pas. En fait, pour les conditions expérimentales présentes, les résultats des études de transposition ne permettent pas de rendre compte de la différence qui existe déjà en début de réaction entre les valeurs obtenues lorsque la solvolysé est effectuée avec ou sans les ions chlorures.

Les valeurs obtenues selon les conditions expérimentales paraissent indiquer l'existence de l'évolution par deux voies différentes : on retrouve les hypothèses qui avaient été déduites des données cinétiques.

L'augmentation du rapport d'alcoylation permet également de montrer que la vitesse de formation du dérivé ortho est moins ralentie par les ions  $\text{Cl}^-$  que la vitesse de la formation de l'isomère para.

Ceci s'interprète très bien en postulant, comme cela l'a été par HART (5) pour un autre chlorure, la contribution d'un mécanisme cyclique, c'est à dire qu'en partie tout au moins, c'est une des molécules de phénol qui solvate la paire d'ions qui va se substituer à l'atome de chlore par l'intermédiaire d'un mécanisme à 6 centres.

A propos du comportement cinétique, nous avons émis l'hypothèse d'une réaction de recombinaison au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Dans ces conditions et

selon nos résultats analytiques, les rapports d'alcoylation devraient augmenter au cours du temps ce qui paraît contraire à nos résultats (tableau n° 9).

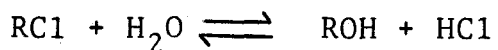
En fait, il y a superposition de deux phénomènes liés à la quantité d'HCl formé, l'un provoque une légère diminution du rapport (transposition), l'autre l'augmente modérément (effet des ions communs). La précision chromatographique ne peut rendre compte de la somme globale de ces deux actions. Aussi les séries de valeurs du tableau n° 9 et la diminution des coefficients de vitesse ne sont pas en contraction.

### MILIEU HYDRATE

#### I - COMPORTEMENT CINÉTIQUE.

Nous avons choisi de nous intéresser d'abord aux milieux les plus hydratés, d'en déduire quelques hypothèses que des études en milieux moins hydratés pourront éventuellement permettre de vérifier. Pour un certain nombre de cas, une étude de l'action de  $\text{Et}_4\text{NCl}$  a été envisagée.

La figure n° 5 est relative à la solvolysé du chlorure de tertio-butyle dans le milieu hydraté à 4 %. La courbe d'apparition de HCl (cinétique globale) n'a pas une allure compatible avec celle qui représente généralement une réaction du type  $\text{SN}_1$ . La discontinuité que nous observons peut s'expliquer au moyen des courbes d'apparition des produits formés (alcool et phénols). En début de réaction, la vitesse élevée correspond à la formation de quantités importantes d'alcool tertio-butyle. La brusque diminution de la vitesse est causée par l'établissement de l'équilibre.



Le schéma réactionnel, s'il s'applique au cas présent, indique que la formation des phénols alcoylés est une réaction pratiquement irréversible dans les conditions expérimentales utilisées. L'acide chlorhydrique est alors formé d'une façon continue, c'est la raison pour laquelle la quantité d'alcool diminue au cours du temps.

Un second point essentiel de l'étude des milieux

les plus hydratés concerne l'action des ions communs.

A l'opposé des résultats obtenus en milieu anhydre, il semble qu'en milieu suffisamment hydraté tout au moins (1 % à 5 % d'eau), les ions chlorures ne sont plus capables d'induire un ralentissement de la vitesse.

En absence d'eau et de  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , le carbocation avait été proposé comme intermédiaire de réaction, l'augmentation du pouvoir dissociant du milieu causée par l'addition d'eau ne peut à priori, que favoriser l'alcoylation par l'entité dissociée. L'absence d'effet des ions chlorures est en très net désaccord avec cette proposition.

Pour lever cette contradiction, au moins deux hypothèses peuvent être faites.

1 - La réaction se fait effectivement par la voie du carbocation, mais les ions  $\text{Cl}^-$  sont inactifs.

2 - La réaction se fait par l'intermédiaire d'une paire d'ions.

En ce qui concerne la première hypothèse, les ions chlorures peuvent être inactifs soit parce qu'ils sont trop solvatés par les molécules d'eau ou soit encore parce qu'ils n'ont pas le temps de se recombinaer avec les ions carboniums, ceux-ci évoluant spontanément vers les produits dès leur formation.

Examinons plus en détail chacune de ces deux éventualités :

La comparaison des figures n° 3 et 8 montre que si pour 1 % d'eau, les ions chlorures ne diminuent pas la vitesse réactionnelle, il en va différemment lorsque la teneur en eau passe à 0,25 %. Cependant pour ce dernier milieu (0,25 %) le rapport molaire entre l'eau et les ions communs est voisin de 17. Dans ces conditions, il semble que si une solvation spécifique des ions  $\text{Cl}^-$  devait se faire, la valeur élevée du rapport molaire devrait l'autoriser.

La durée de vie trop courte du carbocation est selon WINSTEIN (11), l'un des cas limites où l'absence d'effet d'ions communs n'est pas une condition suffisante pour rejeter l'hypothèse de l'existence de cet intermédiaire de réaction.

En ce qui concerne le cas présent, en passant



du milieu anhydre à un milieu suffisamment hydraté, il apparaît clairement que la durée de vie du  $C^+$  diminue puisqu'on observe l'effet de ralentissement des ions  $Cl^-$  en milieu anhydre et son absence en milieu hydraté. Autrement dit, plus le milieu devient solvatant pour les entités polaires, moins celles-ci paraissent stables. Il y a là une contradiction qui nous permet de rejeter l'éventualité de la durée de vie trop brève du carbocation.

On en vient alors à l'hypothèse selon laquelle l'alcoylation va se faire par l'intermédiaire de la paire d'ions. Alors que le milieu est plus dissociant, on peut se demander quelles sont les causes qui agissent pour que la réaction se produise par cette entité non dissociée.

En fait le chlorure de tertio-butyle n'est pas le seul composé soumis à la variation des propriétés du milieu réactionnel, c'est aussi le cas de l'acide chlorhydrique, or nous savons d'après les résultats commentés plus haut que très peu d'ions  $Cl^-$  sont nécessaires pour que la réaction de recombinaison  $R^+ + Cl^-$  devienne prépondérante et empêche la formation de produits à partir des  $R^+$ . Les ions chlorures provenant de la dissociation de HCl en milieu suffisamment hydraté peuvent jouer le rôle des ions chlorures de  $Et_4NCl$  en milieu anhydre, autrement dit les ions communs ajoutés ne parviennent plus à diminuer la vitesse parce que déjà en leur absence la solvolysse se fait par paires d'ions.

Pour vérifier l'hypothèse concernant le rôle de l'acide chlorhydrique, nous nous sommes attachés à l'étude du facteur qui agit sur la dissociation de l'acide, c'est à dire la teneur en eau du milieu. Pour se faire, nous nous sommes adressés à des milieux de moins en moins hydratés.

La figure 7 montre que la vitesse initiale augmente lorsque l'on évolue vers le milieu anhydre. L'appauvrissement en eau va diminuer le pouvoir dissociant du milieu et selon nos hypothèses, la dissociation de HCl va être réduite d'autant. La diminution de la quantité d'ions chlorures ralentit la vitesse de la réaction de recombinaison  $R^+ + Cl^-$ , la dissociation de la paire d'ions devient possible. Selon les résultats obtenus pour le milieu anhydre, il apparaît que, quand l'intermédiaire est le carbocation, la réaction est deux fois plus rapide que quand il s'agit de la paire d'ions. La diminution de la vitesse représentée sur la figure 7 est bien en accord avec le passage progressif

d'un intermédiaire non dissocié à un intermédiaire dissocié lorsque la teneur en eau du milieu décroît.

Pour le milieu hydraté à 0,25 %, la contribution du carbocation peut être mise en évidence par le ralentissement de vitesse apporté par  $\text{Et}_4\text{NC1}$ .

## II - DONNEES ANALYTIQUES.

Il est particulièrement intéressant de comparer les résultats analytiques fournis par l'expérience avec ceux que l'on peut déduire de l'interprétation des données cinétiques. C'est pour cette raison que nous avons entrepris le dosage chromatographique des phénols ortho et para alcoylés.

En ce qui concerne les milieux les plus hydratés que nous avons étudié, les résultats cinétiques ont permis de faire l'hypothèse d'une réaction par la voie de la paire d'ions, que la solvolysé soit effectuée avec ou sans les ions communs. Dans ces conditions, les rapports doivent prendre des valeurs voisines de 2,6, valeurs que nous avons précédemment attribuées à l'alcoylation par paire d'ions. Les résultats expérimentaux (tableau 11) et les valeurs déduites de considérations d'ordre cinétiques sont en bon accord et justifient les hypothèses précédentes.

Pour ce qui est maintenant des milieux moins hydratés, l'interprétation des résultats cinétiques laisse supposer que l'on passe d'un intermédiaire non dissocié à un intermédiaire dissocié lorsque la teneur en eau décroît. Selon cette hypothèse, les rapports d'alcoylation doivent varier depuis la valeur qui paraît caractériser la paire d'ions (2,6) jusqu'à une valeur voisine de 2 et ceci lorsque le milieu est de moins en moins hydraté. Les résultats obtenus (tableau 11) sont conformes aux variations des valeurs prévues à partir des données cinétiques.

L'introduction des ions chlorures dans le milieu contenant 0,25 % s'est traduit par une diminution de la vitesse solvolytique. Les ions communs vont se recombinaer avec le carbocation et si suffisamment d'ions communs sont présents, la formation de produits par la voie de carbocation est fortement ralentie. Les produits vont se faire par l'intermédiaire de la paire

d'ions c'est ce que parait montrer la valeur élevée du rapport d'alcoylation (tableau 11).

En milieu suffisamment hydraté, pour expliquer l'absence d'effet de  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , nous avons envisagé et rejeté soit une instabilité du  $\text{C}^+$ , soit une solvation trop efficace des ions  $\text{Cl}^-$ . Dans l'un et l'autre cas, les valeurs des rapports d'alcoylation obtenus ne sont pas compatibles avec une alcoylation par carbocation c'est une raison supplémentaire pour ne pas considérer ces hypothèses comme permettant de rendre compte de nos résultats.

### EFFETS DE SELS SPECIAUX

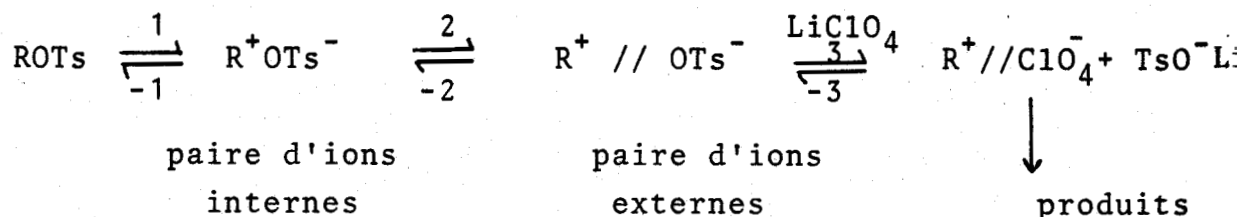
Parmi les différentes méthodes d'études des intermédiaires de l'ionisation dissociation, WINSTEIN et coll. (14) ont montré que ces effets de sels permettent d'obtenir des résultats précieux pour la connaissance plus détaillée du mécanisme solvolytique. C'est pour cette raison que nous avons entrepris d'étudier la réaction d'alcoylation en présence de  $\text{LiClO}_4$  ou  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ .

#### I - CONSIDERATIONS GENERALES.

Selon la théorie d'INGOLD (15) sur les effets non spécifiques des sels, l'augmentation de la vitesse est due à une action sur la constante diélectrique. Dans ce cas et d'après l'équation de Debye, les variations observées doivent être les mêmes pour des concentrations identiques en différents sels. Cette proposition est en désaccord avec les résultats représentés par les courbes a et b de la figure 9.

A l'aide de ses nombreux travaux sur les effets de sels dans divers solvants et en particulier dans l'acide acétique (14), WINSTEIN a montré que les fortes augmentations de vitesse pour les faibles concentrations en sel étaient dues à l'apparition d'une réaction d'échange entre le produit qui se solvolyse et le perchlorate. Pour le montrer, l'auteur s'est adressé à l'étude de l'acétolyse d'un certain nombre de tosylates. La réaction considérée, insensible à l'action des ions communs en absence de perchlorate est ralentie lorsque  $\text{LiOTs}$  et  $\text{LiClO}_4$  sont présents simultanément dans le milieu réactionnel.

Les résultats ont permis de proposer le schéma réactionnel suivant :



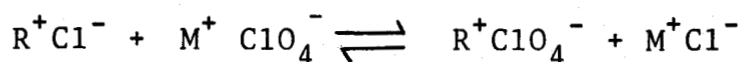
Les variations de la vitesse réactionnelle seraient dues à la diminution du retour depuis la paire d'ions externes jusqu'à la paire d'ions internes. Il est à noter que l'auteur n'a pas considéré l'échange à partir de la paire d'ions internes, ceci en raison de la structure très encombrée du produit qui se solvolysé.

L'acide acétique et le phénol sont deux solvants qui présentent des analogies dans le comportement solvolytique (12) (13). Aussi un parallèle entre les résultats de WINSTEIN (14) et les nôtres ne semble pas inconcevable.

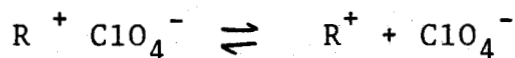
## II - MILIEU ANHYDRE

### a) Données cinétiques.

A partir des hypothèses précédentes, il peut se produire l'échange suivant, sans préciser présentement la nature de la paire d'ions (internes ou externes) :

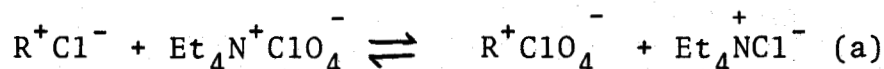


$\text{R}^+\text{ClO}_4^-$  pouvant alors se dissocier selon

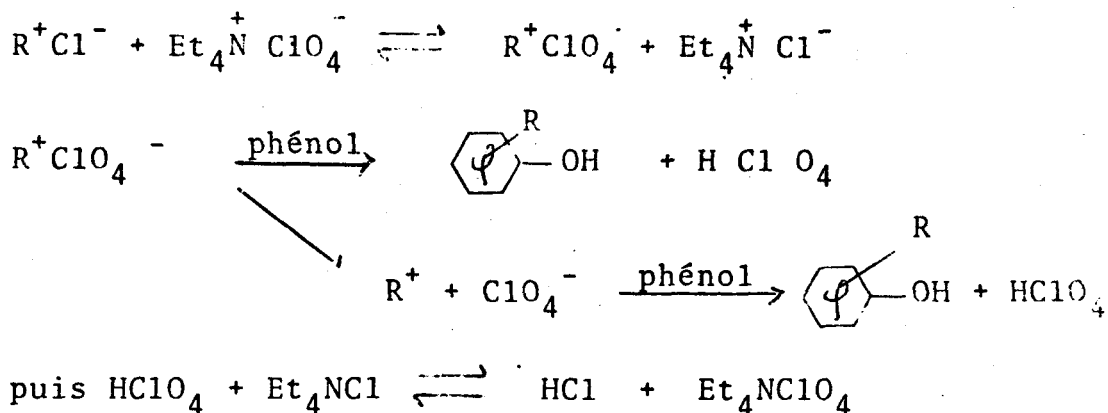


Les produits peuvent alors être issus de  $\text{R}^+\text{Cl}^-$ ,  $\text{R}^+\text{ClO}_4^-$  ou  $\text{R}^+$ .

L'examen de la figure 9 montre que  $\text{Et}_4\text{NCl}$  ralentit la vitesse de la réaction de solvolysé quel que soit la concentration en  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ . Cependant pour les présentes conditions expérimentales, l'action inhibitrice de  $\text{Et}_4\text{NCl}$  ne peut pas être considérée comme un élément qui permet de conclure à l'existence du carbocation. En effet, le sel à anion commun ( $\text{Et}_4\text{NCl}$ ) peut intervenir sous forme non dissociée au niveau de la réaction d'échange :



Et<sub>4</sub>NC10<sub>4</sub> engendre RC10<sub>4</sub> et Et<sub>4</sub>NCl, RC10<sub>4</sub> réagissant alors soit directement sur le phénol ou soit sous forme dissociée. Cependant au fur et à mesure de l'évolution de la réaction, Et<sub>4</sub>NCl se forme au détriment du perchlorate correspondant et ceci jusqu'à ce que tout Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> ait été transformé. Si on considère les données numériques pour le cas le plus concentré en perchlorate, le phénomène aura lieu jusqu'à ce que 3 % de produits soient formés. Dès lors, la solvolysse va s'effectuer en présence de Et<sub>4</sub>NCl (3 %) et de HC10<sub>4</sub> (3 %). La quantité de Et<sub>4</sub>NCl paraît suffisante pour que l'on observe une vitesse voisine de celles représentées sur la courbe (fig 9), dans l'hypothèse de l'accumulation de Et<sub>4</sub>NCl. Les résultats expérimentaux paraissent indiquer la régénération de Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> au cours de l'évolution de la solvolysse selon le schéma suivant :



l'équilibre étant fortement déplacé vers la droite.

Lorsque Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> est introduit dans un milieu contenant déjà Et<sub>4</sub>NCl, la vitesse n'est que très modérément augmentée. Le chlorure d'ammonium IV paraît agir sur l'équilibre (a) pour le faire rétrograder vers la formation de R<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> à partir duquel l'alcoylation du phénol va s'effectuer.

#### b) Résultats analytiques.

Le tableau n° 12 indique que les rapports d'alcoylation diminuent au cours du temps et ceci est d'autant plus marqué que la concentration en Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> est élevée : d'ailleurs pour les milieux les moins concentrés en sel, nous n'avons pas noté de variations du rapport d'alcoylation.

Les mesures reportées sur le tableau 15 indiquent que c'est très probablement l'hypothèse de la transposition des produits formés qui exprime le mieux les résultats expérimentaux. La transposition de l'isomère ortho en isomère para, lente en absence de perchlorate (tab. 15) est beaucoup plus rapide en présence de ce sel. La littérature signale de nombreux exemples de transposition d'alkyl phénols sous l'action des acides. Les petites quantités d'acide perchlorique qui peuvent subsister dans le milieu peuvent être à l'origine du phénomène observé.

Les valeurs des rapports d'alcoylation obtenues pour les milieux faiblement concentrés en perchlorate et les valeurs extrapolées à l'origine dans les autres cas (transposition) sont analogues à celles obtenues pour les études précédemment décrites et commentées où l'intervention du carbocation avait été proposée. On peut alors penser que l'alcoylation de présence de  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  va se faire par le  $\text{C}^+$ . Cette proposition nécessite la réserve suivante : l'alcoylation éventuelle par action directe de  $\text{R}^+\text{ClO}_4^-$  ne donne pas le rapport 2. En présence de  $\text{Et}_4\text{NCl}$  et de  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ , les résultats cinétiques ont permis de faire l'hypothèse d'une alcoylation par paires d'ions ( $\text{R}^+\text{Cl}^-$ ). Les valeurs expérimentales des rapports d'alcoylation sont en accord avec l'interprétation cinétique (tableau n° 13).

### III - MILIEU HYDRATE A 1 %.

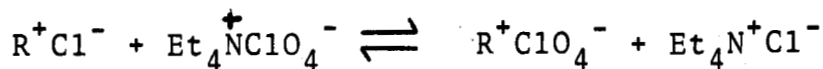
Les résultats qui viennent d'être commentés permettent de penser qu'en présence de  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ , la réaction de solvolysse passe par la voie du carbocation. Le sel agit alors pour augmenter la vitesse de dissociation dans son ensemble.

En ce qui concerne le milieu hydraté à 1 %, l'introduction de  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  fait varier au cours du temps (tableau n° 14) le rapport d'alcoylation depuis 2 jusqu'aux environs de 2,5. Il apparaît qu'au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, l'intermédiaire évolue vers la paire d'ions.

Ceci peut se faire selon deux procédés au moins

1 - Au cours du temps, il se forme  $\text{Et}_4\text{NCl}$  et ce sel par son action de masse agit pour faire rétrograder l'équilibre

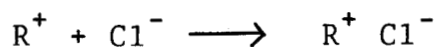
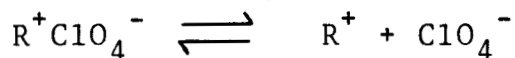
d'échange.



Cette hypothèse est contraire aux conclusions précédentes,  $Et_4NCl$  ne s'accumule pas au détriment de  $Et_4NClO_4$ .

2 -  $R^+ClO_4^-$  va se dissocier et les carbocations qui en résultent subissent une attaque nucléophile des ions chlorures. Ces derniers proviennent de la dissociation de l'acide chlorhydrique libéré par la réaction (cf résultats en milieu aqueux).

Le schéma serait alors le suivant :

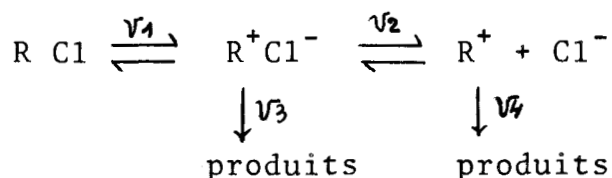


Il est à noter que cette écriture n'est pas en désaccord avec le principe de réversibilité microscopique car il s'agit de l'évolution de deux systèmes thermodynamiques différents.

En conclusion, il semble que pour le milieu hydraté également, le perchlorate de tétraéthylammonium accélère la phase de dissociation du chlorure de tertiobutyle.

RELATIONS ENTRE LES INTERMEDIAIRES DE REACTION.I - MILIEU ANHYDRE NON BASIQUE.

La comparaison des coefficients de vitesse obtenus pour la solvolysé avec ou sans ions communs ( $\text{Et}_4\text{NCl}$ ) permet d'apporter quelques précisions sur les diverses phases de la réaction. Selon le schéma proposé, la phase d'ionisation est commune à la réaction par  $\text{R}^+\text{Cl}^-$  et à celle par carbocation



Plusieurs cas peuvent se produire :

1 - La phase d'ionisation est la phase lente. Dans cette éventualité, les ions chlorures ne sont pas susceptibles de ralentir la vitesse. Seuls les rapports d'alcoylation subiront des modifications.

2 - La seconde hypothèse consiste à supposer que les phases lentes sont les phases de dissociation d'une part et d'alcoylation à partir de la paire d'ions d'autre part. Les coefficients de vitesse obtenus permettent d'attribuer des valeurs relatives identiques à chacune de ces phases lentes. Autrement dit, les produits doivent être issus pour moitié de la paire d'ions et pour moitié du carbocation. Les résultats analytiques sont en désaccord avec cette proposition, en absence d'ions  $\text{Cl}^-$ , les produits issus du carbocation paraissent être en quantité plus importante.

3 - La troisième hypothèse est de considérer qu'en absence de  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , la phase lente est la phase d'ionisation. L'introduction progressive de ce sel ralentit la dissociation, la réaction va alors évoluer par une action directe du phénol sur  $\text{R}^+\text{Cl}^-$  avec une vitesse inférieure à celle de l'ionisation.

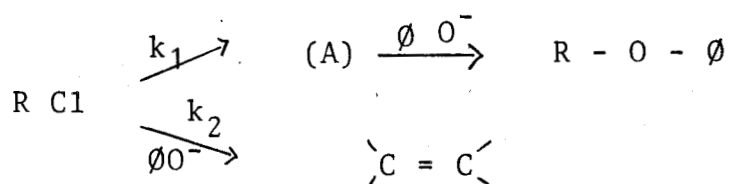
La littérature signale des exemples pour lesquels on observe un comportement analogue, citons en particulier les solvolyses dans le méthanol (16).



a) Données cinétiques.

En ce qui concerne la nature de la réaction entre les ions phénates et le chlorure de tertio-butyle, les auteurs (7) sont en général d'accord pour rejeter l'hypothèse d'une substitution de type  $SN_2$ .

Par contre, pour ce qui est de formation de l'oléfine, un mécanisme de type bimoléculaire peut intervenir. Dans ces conditions, nous pouvons schématiser nos hypothèses selon



Soient  $\frac{d(\text{RC1})}{dt}$  et  $\frac{d(\text{C}=\text{C})}{dt}$  les vitesses de solvolysse de RC1 et de formation de l'isobutylène. Nous pouvons écrire :

$$-\frac{d(\text{RC1})}{dt} = k_1 (\text{RC1}) + k_2 (\text{RC1}) (\text{O}^-) \quad (1)$$

$$\frac{d(\text{C}=\text{C})}{dt} = k_2 (\text{RC1}) (\text{O}^-) \quad (2)$$

A chaque instant  $(\text{O}^-) = (\text{RC1})$

Divisons (1) par (2), à l'instant t, nous avons

$$-\frac{d(\text{RC1})_t}{d(\text{C}=\text{C})_t} = \frac{k_1}{k_2} \times \frac{1}{(\text{RC1})_t} + 1 \quad (3)$$

Le tableau 18 montre que selon l'expérience

$$(\text{RC1})_0 - (\text{RC1})_t = K (\text{C}=\text{C})_t \quad (4)$$

différentions (4) par rapport à t, il vient

$$-d(\text{RC1})_t = K d(\text{C}=\text{C})_t \quad -\frac{d(\text{RC1})}{d(\text{C}=\text{C})} = K \quad (5)$$

La comparaison des équations (3) et (5) indique que l'hypothèse de formation de l'oléfine par une réaction d'ordre 2 n'est pas compatible avec les observations expérimentales.

Un calcul analogue peut être mené en supposant que la substitution et l'élimination sont tout deux du premier ordre, il suffit de faire pour (2)  $\frac{d(\text{C}=\text{C})}{dt} = k_1' (\text{RC1})$  on obtient alors  $\frac{d(\text{RC1})}{d(\text{C}=\text{C})} = \frac{k_1}{k_1 + k_1'}$ , ce qui est conforme aux observations expérimentales.

En ce qui concerne l'intermédiaire à partir duquel vont s'effectuer les réactions d'élimination et de substitution, l'absence d'effet des ions communs parait rejeter l'intervention du carbocation. La réaction se ferait alors par attaque sur une paire d'ions. L'augmentation de vitesse que nous avons observée en présence d'une base n'est pas cependant compatible avec les résultats commentés précédemment.

Les observations expérimentales nécessitent l'hypothèse de l'existence de deux paires d'ions distinctes Ceci est un accord avec les travaux de WINSTEIN (14) selon les quels le passage de la paire d'ions internes à la paire d'ions externes demande une énergie d'activation suffisamment élevée pour que ce chemin réactionnel soit considéré comme une phase lente.

La vitesse de formation des produits en milieu basique pourrait correspondre à la vitesse de formation de la paire d'ions intimes à partir de laquelle les réactions d'élimination et de O-alcoylation vont se faire.

#### b) Données analytiques.

Nous nous sommes intéressés au dosage de l'isobutylène La quantité d'oléfine formée ne dépend pas de la concentration en phénate. Si la formation d'isobutylène s'effectue spontanément par perte d'un proton, l'augmentation de la concentration en base favorise la formation d'éther oxyde, dans la négative, l'élimination du proton n'est pas spontanée. En diminuant de moitié les concentrations en chlorure de tertiobutyle et en phénate, nous pensions augmenter notablement les quantités d'isobutylène puisque nous divisons par quatre les probabilités de rencontre entre la paire d'ions et la base.

L'expérience nous a conduit à des résultats sensiblement identiques dans un cas et dans l'autre, nous avons alors émis l'hypothèse selon laquelle les réactions d'élimination et de

O alcoylation étaient influencées d'une manière analogue par la base, ce qui en d'autres termes paraît signifier que l'expulsion du proton serait provoquée dans une seconde étape rapide par la base.

## C O N C L U S I O N

L'étude cinétique de la solvolysse du chlorure de tertio-butyle dans le phénol en absence ou en présence d'ions chlorures est compatible avec un schéma réactionnel selon lequel les produits obtenus proviendraient suivant les conditions, soit d'une paire d'ions, soit d'un carbocation.

L'adjonction de petites quantités d'eau au milieu permet de suivre le passage d'un de ces processus à l'autre. La dissociation de l'acide chlorhydrique formé paraît avoir une influence essentielle sur le mécanisme étudié.

La présence du perchlorate de tétraéthylammonium ou de lithium semble accroître la vitesse de dissociation du chlorure de tertio-butyle par l'intermédiaire d'une réaction d'échange entre l'halogénure organique et le sel considéré.

Le dosage des produits formés au cours du temps paraît confirmer ce schéma. Une valeur du rapport phénol ortho alcoylé / phénol para alcoylé caractériserait les produits issus directement de la paire d'ions alors qu'une valeur différente de ce rapport caractériserait les produits formés par l'intermédiaire du carbocation.

## PREPARATIONS DES PRODUITS

### a) CHLORURE DE TERTIOBUTYLE.

On introduit dans une ampoule à décanter 85 g d'alcool tertiobutylique et 450 cc d'acide chlorhydrique. La réaction démarre immédiatement : le chlorure de tertiobutyle formé demixe. Après avoir laissé réagir 20 à 25 minutes pendant lesquelles on agite fréquemment l'ampoule, le chlorure organique est séparé de la phase aqueuse. On le lave avec de l'eau très froide afin d'éviter la décomposition. Après séchage sur  $\text{CO}_3\text{K}_2$ , on distille au bain-marie sur une colonne crismer  $E_b = 51^\circ$ .  $n_{20} = 1,385$  litt. Beilstein = 1,3907, Hart (1) et Winstein (17) = 1,3855. On détermine la pureté du chlorure de tertiobutyle au moyen d'un dosage de chlore total (12).

Avant d'utiliser le chlorure de tertiobutyle pour les études cinétiques, il est nécessaire de vérifier l'absence d'HCl et d'isobutylène : dans le premier cas, on fait un test au nitrate d'argent; pour l'oléfine on s'adresse à une méthode chromatographique.

### b) LE PHENOL.

Nous avons choisi un produit de haute pureté (Fluka) cependant avant de l'utiliser, nous l'avons distillé dans une colonne adiabatique de 1 m de longueur surmontée d'une tête à déflegmateur.

Pour les études cinétiques, nous n'avons utilisé que des fractions dont le point de fusion était au moins égal à  $40,7^\circ$ , ce qui est l'indice d'une très faible teneur en eau (18).

### c) PHENATE DE SODIUM.

Ce produit a été préparé selon la méthode de Kornblum (19) en utilisant à la fin de la préparation la variante de Tchoubar (20).



## B I B L I O G R A P H I E

-:-:-:-:-:-:-:-

- (1) H. HART et J. H. SIMONS - J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 345.
- (2) H. HART, F.A. CASSIS et J. J. BORDEAUX - J. Amer. Chem. Soc., 1953, 76, 1639.
- (3) C.G. SWAIN - J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 2794.
- (4) H. HART et H.S. ELEUTERIO - J. Amer. Chem. Soc., 1953, 76, 516.
- (5) H. HART, W.J. SPLIETHOFF et H.S. ELEUTERIO - J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 4547.
- (6) H. HART et W.J. SPLIETHOFF - J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 833.
- (7) K. OKAMOTO - Nippon Kagaku Zasshi., 1960, 81, 111.
- (8) K. OKAMOTO, K. TAKEUCHI et H. SHINGU - Bull. Chem. Soc. Jap., 1962, 35, 525.
- (9) K. OKAMOTO, H. YAMADA, I. NITTA et H. SHINGU - Bull. Chem. Soc. Jap., 1965, 39, 299.
- (10) K. OKAMOTO, M. HOYASKI et H. SHINGU - Bull. Chem. Soc. Jap., 1965, 39, 408.
- (11) S. WINSTEIN, E. CLIPPINGER, A.H. FAINBERG, R. HECK et G.C. ROBINSON - J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 328.
- (12) J. LANDAIS - Thèse ès Sciences n° d'ordre 4997, 1963.
- (13) J. LANDAIS, et CH.PREVOST - Bull. Soc. Chim. Fr., 1966, 10, 3331.
- (14) a) S. WINSTEIN, E. CLIPPINGER, A.H. FAINBERG, G.C. ROBINSON - J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 2597.  
b) S. WINSTEIN, E. CLIPPINGER, A.H. FAINBERG, G.C. ROBINSON - Chem. Ind. 1954, 665  
E. GRUNWALD. Analytical Chemistry., 1954, 26, 1696.  
c) H. FAINBERG et S. WINSTEIN - J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 2763.  
d) S. WINSTEIN et G.C. ROBINSON - J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 169.  
e) S. WINSTEIN et A.H. FAINBERG - J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 459.  
f) S. WINSTEIN, M. HOJO et S. SMITH - Tetraedron Letters ., 1960, 22, 12.  
g) S. WINSTEIN, P.E. KLINEDINST et G.C. ROBINSON - J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, 885.  
h) S. WINSTEIN, P.E. KLINEDINST et G.C. CLIPPINGER - J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, 4986.  
i) E.L. ALLRED et S. WINSTEIN - J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 3991.  
j) E.L. ALLRED et S. WINSTEIN - J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 3998.
- (15) L.C. BATEMAN, M.G. CHURCH, E.D. HUGHES, C.K. INGOLD et E. MAUGER - J. Chem. Soc., 1940, 933.
- (16) E. LAURENT et J.M. RAZAFINTSALAMA - Bull. Soc. Chim. Fr., 1970, 3, 978.
- (17) S. WINSTEIN et E. GRUNWALD - J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 846.
- (18) R. PERRIN - Bull. Soc. Chim. Fr., 1963, 2, 333.
- (19) N. KORNBLUM et A.P. LURIE - J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 2705.
- (20) H. GINSBURG, G. LE NY, O. PARGUEZ et B. TCHOUBAR - Bull. Soc. Chim. Fr., 1969, 1, 301.