

ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION D'ESTERIFICATION DES OLEFINES CATALYSEES PAR  
LES ACIDES DE LEWIS

Jacques GUENZET et Marcel CAMPS

Laboratoire de Chimie Organique-Physique - Faculté des Sciences - Université  
d'ORAN ES SENIA - République Algérienne -

(Received in France 18 May 1972; received in UK for publication 22 May 1972)

La réaction d'addition des acides carboxyliques aux oléfines, catalysée par les acides forts, est régie par une catalyse acide générale (1). Le transfert du proton constitue l'étape lente de l'addition (2) ; l'équation des vitesses est de la forme  $\frac{d(\text{ester})}{dt} = k_{\text{ex}} (\text{>C=C<}) (\text{RCOOH})$ . L'addition de sels tels que  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $(\text{Et})_4\text{NClO}_4$  entraîne une augmentation importante de la constante expérimentale de vitesse,  $k_{\text{ex}}$ , dus aux effets de sels (3). Le but du présent travail est d'examiner le mode d'action des acides de Lewis. Des mesures cinétiques de l'addition des acides formique, acétique et propionique au cyclohexène ont été effectuées ; l'acide carboxylique a été pris comme solvant. En l'absence de catalyseur, la constante expérimentale de vitesse d'ordre 1 est  $(k_{\text{ex}})_0$ . Lorsqu'on introduit une petite quantité de l'un des acides de Lewis :  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $k_{\text{ex}}$  augmente. Le rapport  $\frac{k_{\text{ex}}}{(k_{\text{ex}})_0}$  précise l'efficacité des catalyseurs (cf. Tableau I).

TABLEAU I - Variation de  $\frac{k_{\text{ex}}}{(k_{\text{ex}})_0}$  en fonction de la nature de l'acide de Lewis.


$k_{\text{ex}}$  et  $(k_{\text{ex}})_0$  exprimés en  $\text{s}^{-1}$  -  $t = 44^\circ\text{C}$  -  $\left[ \text{Cyclohexène} \right] = 0,300 \text{ Ml}^{-1}$

(Acide de Lewis) $= 0,10 \text{ Ml}^{-1}$	Acide formique $\frac{k_{\text{ex}}}{(k_{\text{ex}})_0}$	Acide acétique $\frac{k_{\text{ex}}}{(k_{\text{ex}})_0}$	Acide propionique $\frac{k_{\text{ex}}}{(k_{\text{ex}})_0}$
$\text{ZnCl}_2$	3,6	1,4	1,3
$\text{AlCl}_3$	52	3,6	2,8
$\text{FeCl}_3$	50	116	135
$\text{SnCl}_4$	41	147	322
$\text{TiCl}_4$	57 (*)	Précipité	43,5
	$(k_{\text{ex}})_0 = 2,9 \times 10^{-5}$	$(k_{\text{ex}})_0 = 1,7 \times 10^{-7}$	$(k_{\text{ex}})_0 = 1,4 \times 10^{-7}$

(\*)  $\left[ \text{TiCl}_4 \right] = 0,053 \text{ Ml}^{-1}$  ; concentration maximum possible.

$\text{SnCl}_4$  et  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  ont été retenus pour l'étude du mécanisme. Le tableau II montre que l'équation des vitesses est d'ordre 1 par rapport au cyclohexène, indépendamment de  $(\text{SnCl}_4)$ .

**TABLEAU II** - Variation de  $k_{\text{ex}}$  en fonction de la concentration en cyclohexène -  $t = 44^\circ\text{C}$

$(\text{SnCl}_4)$	$0,248 \pm 0,0003 \text{ Ml}^{-1}$					$0,163 \pm 0,003 \text{ Ml}^{-1}$			$0,079 \pm 0,003 \text{ Ml}^{-1}$		
	0,049	0,110	0,121	0,249	0,460	0,120	0,241	0,450	0,040	0,230	0,452
$k_{\text{ex}} (\text{s}^{-1}) \times 10^6$	133	128	128	131	122	48,3	48,7	45,4	13,8	12,8	12,8

Les propriétés physico-chimiques des solutions acétiques de  $\text{SnCl}_4$  s'expliquent en faisant intervenir un complexe du type  $\text{SnCl}_4(\text{CH}_3\text{COOH})_n$ . Pour GOLD et SATCHELL (4) ainsi que ZACHRISSON et LINDQVIST (5),  $n = 2$ . Pour STRANATHAN et STRONG (6),  $n = 3$ , alors que DAVIDSON (7) a isolé un produit dont l'analyse centésimale du chlore conduit à  $n = 4$ . Pour notre part, nous avons mesuré la fonction d'acidité de HAMMETT  $H_0$  (8) des solutions acétiques de  $\text{SnCl}_4$  anhydre. Nous constatons une forte augmentation du niveau de l'acidité lorsque  $(\text{SnCl}_4)$  croît (cf. Tableau III). Par ailleurs, les mesures cinétiques de  $k_{\text{ex}}$  (en  $\text{s}^{-1}$ ) ont été effectuées à différentes concentrations analytiques en  $\text{SnCl}_4$  et pour différentes températures. Les résultats sont consignés dans le Tableau III.

**TABLEAU III** - Variation de  $k_{\text{ex}}$  en fonction de  $(\text{SnCl}_4)$  et de la température -

25°C			44°C			64°C			84°C		
$(\text{SnCl}_4)$	$k_{\text{ex}} \times 10^6$	$H_0$	$(\text{SnCl}_4)$	$k_{\text{ex}} \times 10^6$	$H_0$	$(\text{SnCl}_4)$	$k_{\text{ex}} \times 10^6$	$H_0$	$(\text{SnCl}_4)$	$k_{\text{ex}} \times 10^6$	$H_0$
0,000	/	/	0,000	0,220	/	0,000	0,220	/	0,000	3,19	/
0,039	0,416	-1,25	0,039	2,78	-1,25	0,039	15,2	-1,25	0,039	70,5	-1,25
0,169	8,90	-2,40	0,078	15,5	-1,80	0,078	87	-1,80	0,078	348	-1,80
0,252	9,12	-2,76	0,167	46,3	-2,36	0,164	375	-2,34	0,161	870	-2,30
0,400	21,4	-3,10	0,247	102	-2,70	0,246	796	-2,70	0,242	2060	-2,70
0,820	101	-3,80	0,332	216	-2,95	/	/	/	/	/	/

Ces données nous permettent d'établir la relation :  $\log k_{\text{ex}} = a H_0 + b$  (cf. Fig.) avec  $a$  très voisin de  $-1$  (valeur théorique).

De plus, nous avons calculé l'énergie d'activation  $\Delta E^*$  (en kcal mole $^{-1}$ ) et l'entropie d'activation  $\Delta S^*$  (en u.e.). De l'examen du tableau IV, il ressort que l'entropie d'activation est fortement négative mais croît avec l'augmentation de  $H_0$ , alors que l'énergie d'activation reste sensiblement constante, même pour  $(\text{SnCl}_4) = 0$ .

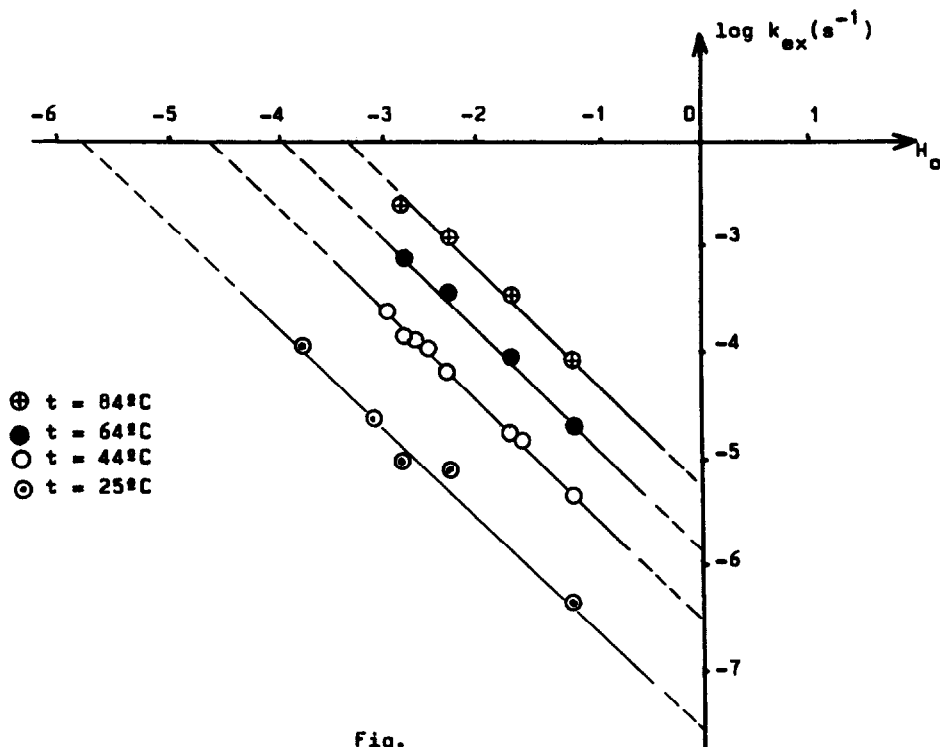
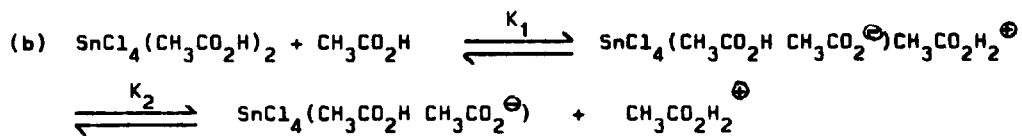
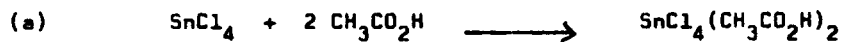


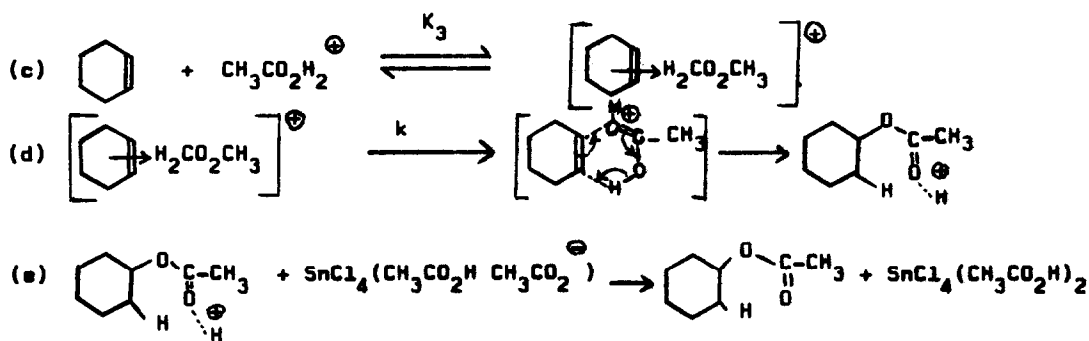
Fig.

TABLEAU IV - Energie et entropie d'activation -

(SnCl <sub>4</sub> )	0,246				0,164				0,0784				0,039				0,000		
t	25	44	64	84	25	44	64	84	25	44	64	84	25	44	64	84	44	64	84
-ΔS*	24,4	24,5	24,6	24,7	27,2	27,3	27,4	27,5	28,6	28,7	28,8	28,9	30,7	30,9	31,2	31,4	40,6	40,8	40,9
	24,5				27,3				28,7				31,0				40,8		
ΔE*	7,56				7,56				7,56				7,50				7,20		

Ces données expérimentales nous permettent de proposer le schéma réactionnel suivant :





l'étape (d) étant l'étape lente.

L'équation (a) fait intervenir le complexe avancé par SATCHELL, alors que  $\text{SnCl}_4(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)$  est équivalent au complexe proposé par STRANATHAN et STRONG (6).

Un Calcul simple nous permet d'établir :  $\log k_{\text{ex}} = \log k K_3 + \log(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})^+$ . Cette relation est compatible avec les résultats expérimentaux :

$$\log k_{\text{ex}} = -H_0 + b$$

L'entropie d'activation négative s'explique par l'intervention d'un processus cyclique qui implique une addition cis. La stéréochimie de l'addition fait actuellement l'objet d'une étude particulière.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. CORRIU et J. GUENZET - Tetrahedron - (1970), 26, 671.
- (2) R. CORRIU, J. GUENZET, M. CAMPS et C. REYE - Bull. Soc. Chim. Fr., (1970), 10, 3679.
- (3) R. CORRIU et J. GUENZET - Tetrahedron Letters - (1968), 50, 6083.
- (4) D.N.P. SATCHELL - J. Chem. Soc., 3910, (1958) ; P. BETHELL, V. GOLD et D.N.P. SATCHELL, Ibid, (1958), 1918.
- (5) M. ZACHRISSON et I. LINDQVIST - J. Inorg. Nucl. Chem., (1961), 17, 69.
- (6) J. STRANATHAN et P. STRONG - J. Phys. Chem., (1927), 31, 1420.
- (7) A.W. DAVIDSON - J. Phys. Chem., (1930), 34, 1215.
- (8) L.P. HAMMETT et A.J. DEYRUP - J. Amer. Chem. Soc., (1932), 54, 2182 ; F. COUSSEMANT, M. HELLIN et B. TORCK ; "Les fonctions d'acidité et leurs utilisations en catalyse acido-basique", (1969), GORDON and BREACH, Science Publishers Inc., 150 Fifth Avenue, NEW-YORK, N.Y. 10011.