

ETUDE CINETIQUE DE LA CATALYSE PAR LiClO₄ DE LA REACTION D'ESTERIFICATION DES OLEFINES

J. GUENZET,* M. TOUMI et A. TOUMI

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Faculté des Sciences, Université d'Oran es Senia,
République Algérienne

(Received in France 27 April 1973; Received in the UK for publication 23 July 1973)

Résumé—LiClO₄ catalyse l'addition de l'acide dichloracétique aux (cyclopentène, cycloheptène et cyclooctène-trans). Les effets de sels spécifiques se traduisent par un catalyse acide générale, confirmé par la relation linéaire; $\log k_{cat} = -\alpha H_0 + \beta$. Les effets isotopiques de solvants montrent que le transfert du proton est l'étape lente du processus. Les paramètres d'Eyring ont été déterminés: ΔS^\ddagger est fortement négatif. Tous ces faits permettent de proposer un mécanisme réactionnel où les étapes lentes sont la formation du carbocation.

Abstract—LiClO₄ catalyses the addition of CHCl₂-CO₂H to olefins (cyclopentene cycloheptene and trans-cyclo-octene). Specific salt effects are discussed in terms of general acid catalysis. This mechanism is supported by the linear relation: $\log k_{cat} = -\alpha H_0 + \beta$. Solvent isotope effects show a slow proton transfer. Eyring parameters are determined; $\Delta S^\ddagger < 0$. These experiments are consistent with a mechanism involving carbocation formation as the slow step.

La littérature fournit une grande variété d'exemples pour lesquels la présence de sels modifie de manière notable, le cours de la réaction, tant du point de vue stéréochimique que du point de vue cinétique.¹ Nous avons particulièrement étudié² la réaction d'addition, acido-catalysée par les acides forts HA, d'acides organiques aux oléfines, en solvant acide organique. Le mécanisme de la réaction a été établi. La formation d'un carbocation par transfert lent de proton sur l'oléfine, constitue l'étape lente du processus.

L'étude des effets de sels a été également abordée en milieu acide acétique, en présence d'acides forts.³ Les résultats obtenus peuvent s'expliquer en faisant intervenir d'une part, l'effet de sel sur les propriétés amphotères de l'acide acétique. Les effets de sel observés s'interprètent qualitativement par l'intervention de la solvation spécifique des ions⁴ qui conduit à une catalyse par les sels dissous seuls.⁵ Il a été possible de mettre en évidence l'augmentation de l'acidité du milieu due aux sels dissous par l'étude de la vitesse d'addition et par la mesure de la fonction d'acidité de Hammett H₀ en fonction de la concentration en sel.

Dans le présent travail, nous nous sommes proposés d'examiner les effets de sels en faisant réagir l'acide dichloracétique en présence de LiClO₄ sur diverses oléfines (cyclopentène, cycloheptène et cyclooctène-trans). Nous avons mis en évidence¹¹ l'influence de la concentration en LiClO₄ sur la vitesse de réaction, une relation linéaire entre $\log k_{cat}$ et $-H_0$ et la catalyse acide générale. Les effets isotopiques de solvant ont été étudiés.

RESULTATS

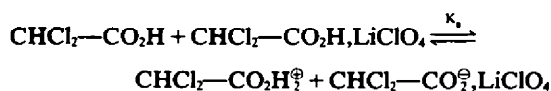
L'acide dichloracétique est utilisé comme solvant, dans le but de dégénérer l'ordre. La réaction est d'ordre 1 jusqu'à un avancement réactionnel d'environ 60%. L'équation des vitesses est de la forme: $v = k_{cat}[\text{oléfine}]$ pour les trois oléfines cyclopentène, cycloheptène et cyclooctène-trans.

Le Tableau 3 précise l'influence de la concentration en LiClO₄ sur k_{cat} , à diverses températures.

Relation entre k_{cat} et H₀. La fonction d'acidité de Hammett H₀, pour les milieux considérés, a été précédemment établie.

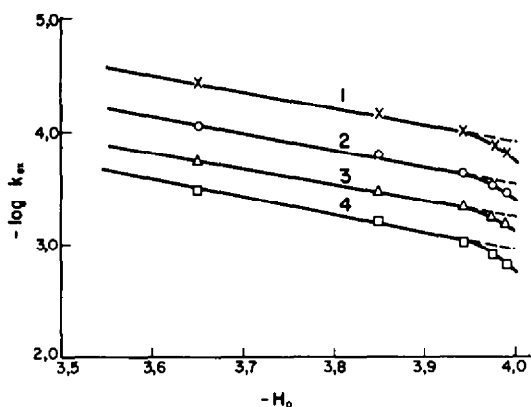
La figure indique qu'il existe une relation linéaire entre $\log k_{cat}$ et $-H_0$, dans le domaine de solubilité de LiClO₄. Les équations des droites sont données par la relation: $\log k_{cat} = -\alpha H_0 + \beta$. Il est à noter que, particulièrement pour le cycloheptène et le trans-cyclooctène, la loi linéaire n'est pas suivie exactement lorsque [LiClO₄] s'approche du maximum de solubilité.

Catalyse acide généralisée. Lorsque la réaction s'effectue en présence de LiClO₄, en tenant compte de l'équilibre:



La constante expérimentale de vitesse peut s'écrire:

$$\frac{k_{cat}}{\sqrt{C}} = k_{\text{CHCl}_2-\text{CO}_2\text{H}^\oplus} \sqrt{K_a(\text{CHCl}_2-\text{CO}_2\text{H})} + k_{\text{LiClO}_4} \sqrt{C}$$



Droites représentatives de $\log k_{\text{obs}} = f(-H_0)$ pour le cycloheptène, à (1) $t = 20^\circ\text{C}$; (2) $t = 30^\circ\text{C}$; (3) $t = 37^\circ\text{C}$; (4) $t = 45^\circ\text{C}$.

avec:

$$[\text{LiClO}_4] = [\text{CHCl}_2\text{—CO}_2\text{H, LiClO}_4] = C,$$

et

$$k_{\text{CHCl}_2\text{—CO}_2\text{H, LiClO}_4} = k_{\text{LiClO}_4}$$

$k_{\text{ex}}/\sqrt{C} = f(\sqrt{C})$ sont des représentations linéaires qui permettent d'obtenir k_{LiClO_4} (cf Tableau 1).

Détermination de l'entropie d'activation. Les entropies d'activation pour $[\text{LiClO}_4] = 1.8 \times 10^{-2} \text{ MI}^{-1}$ sont pour le cyclopentène, -27.5 u.e., et pour le cycloheptène, -23.8 u.e.

Il est à remarquer que ΔS^\ddagger varie fort peu avec $[\text{LiClO}_4]$. $\Delta S^\ddagger_{\text{LiClO}_4}$ vaut -34 u.e. pour le cyclopentène et -26.3 u.e. pour le cycloheptène.

Effets isotopiques. Nous avons effectué l'étude de l'effet isotopique cinétique de solvant. Le rapport $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ figure dans le Tableau 2.

La réaction d'échange dans $\text{CHCl}_2\text{—CO}_2\text{D}$ ne doit pas intervenir de manière appréciable car le rapport $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ est fonction de la nature de l'oléfine. Par ailleurs, dans un cas semblable, en utilisant $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{D}$ ou $\text{CD}_3\text{—CO}_2\text{D}$, les constantes restent les mêmes.⁷

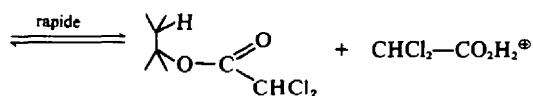
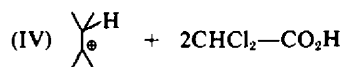
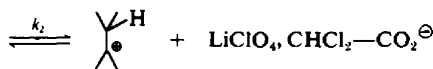
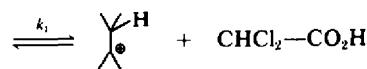
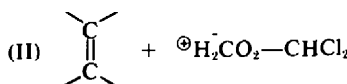
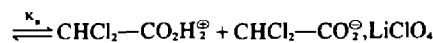
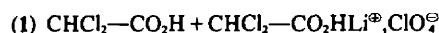
DISCUSSION

Pour la réaction d'addition d'acides organiques aux oléfines, en présence de sels catalyseurs tels.

Tableau 2. Effet isotopique cinétique de solvant. Détermination du rapport $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ pour (a) cyclopentène; (b) cycloheptène; (c) cyclooctène-trans, et pour diverses concentrations c , en LiClO_4 à $t = 30^\circ\text{C}$

	$10^2 c$ (MI^{-1})	$k_{\text{H}}(\text{s}^{-1})$	$k_{\text{D}}(\text{s}^{-1})$	$k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$
a	1.81	5.7×10^{-5}	2.5×10^{-5}	1.93
	10.84	2.6×10^{-4}	1.10×10^{-4}	2.32
b	1.72	8.9×10^{-5}	3.9×10^{-5}	2.38
	10.32	4.1×10^{-4}	1.8×10^{-4}	2.36
c	1.72	3.7×10^{-4}	6.4×10^{-5}	5.85
	10.32	9.1×10^{-4}	1.4×10^{-4}	6.30

que LiClO_4 , nous proposons le mécanisme réactionnel suivant, compatible avec tous les résultats obtenus:



Les étapes (II) et (III) constituent des processus lents qui imposent la vitesse à la réaction globale.

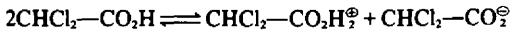
(I) est un pré-équilibre rapide.

Il est à remarquer que si l'on opère la réaction d'addition sans catalyseur, $[\text{LiClO}_4] = 0$, le pré-

Tableau 1. Valeurs de k_{LiClO_4} à différentes températures et pour diverses oléfines

$t^\circ\text{C}$	20	30	37	45	
$10^2 \times k_{\text{LiClO}_4}$ ($\text{s}^{-1}, \text{MI}^{-1}$)	1.50	3.25	5.00	12.00	Cyclopentène
					$c_0 = 43.54 \times 10^{-2} \text{ MI}^{-1}$
$10^2 \times k_{\text{LiClO}_4}$ ($\text{s}^{-1}, \text{MI}^{-1}$)	0.75	1.75	2.50	5.50	Cycloheptène
					$c_0 = 63.43 \times 10^{-2} \text{ MI}^{-1}$
$10^2 \times k_{\text{LiClO}_4}$ ($\text{s}^{-1}, \text{MI}^{-1}$)	2.60	6.00	—	—	Cyclooctène-trans
					$c_0 = 56.85 \times 10^{-2} \text{ MI}^{-1}$

équilibre (1) devient l'équilibre suivant:



La réaction (III) n'existe plus. Dans ce cas, $(k_{ex})_0$ doit être faible, car la concentration en $\text{CHCl}_2-\text{CO}_2\text{H}_2^{\oplus}$ est faible. C'est ce que nous observons expérimentalement. Par contre, en présence de LiClO₄, l'équilibre (1) est déplacé vers la formation de $\text{CHCl}_2-\text{CO}_2\text{H}_2^{\oplus}$, comme le montre la mesure de la fonction d'acidité de Hammett H_0 .⁶ Il s'ensuit que la vitesse de la réaction sera plus grande, c'est-à-dire que LiClO₄ joue un rôle de catalyseur.

Sur la base du mécanisme proposé, l'équation des vitesses est [K_a étant la constante d'équilibre de (1)]:

$$v = (k_1 \sqrt{K_a} [\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}] [\text{LiClO}_4] + k_2 [\text{LiClO}_4]) \times [\text{oléfine}]$$

Si l'acide dichloracétique sert de solvant, la concentration en LiClO₄ étant maintenue constante: $v = k_{ex}[\text{oléfine}]$.

Expérimentalement, pour les trois oléfines, la réaction est d'ordre 1. On peut écrire, en posant $[\text{LiClO}_4] = C$ et $[\text{CHCl}_2-\text{CO}_2\text{H}] = a$:

$$\frac{k_{ex}}{\sqrt{C}} = k_1 \sqrt{K_a} \cdot a + k_2 \sqrt{C}$$

La réaction est soumise à la catalyse acide générale (cf Tableau 1). Par ailleurs, k_{ex} augmente avec la concentration en catalyseur (cf Tableau 3), ce qui est conforme à l'expression de k_{ex} déduite du mécanisme réactionnel proposé, l'entité catalytique prépondérante semble être LiClO₄.CH₂=CO₂H.

L'ordre de réactivité des oléfines est cyclooctène-trans > cycloheptène > cyclopentène.

Autrement dit, plus l'oléfine a un caractère basique,⁸ plus elle est réactive, ce qui est impliqué par le schéma réactionnel.

Comme nous l'avons remarqué dans les résultats expérimentaux (cf Figure), il existe une corrélation linéaire entre $\log k_{ex}$ et H_0 . Comment expliquer ce résultat à la lueur du mécanisme réactionnel invoqué? k_{ex} peut s'écrire en tenant compte de l'équilibre (1):

$$k_{ex} = \left(k_1 + \frac{k_2 [\text{CHCl}_2-\text{CO}_2\text{H}_2^{\oplus}]}{k_a [\text{CHCl}_2-\text{CO}_2\text{H}]} \right) [\text{CHCl}_2-\text{CO}_2\text{H}_2^{\oplus}]$$

Rappelons que:

$$H_0 = -\log h_0 = -\log [\text{CHCl}_2-\text{CO}_2\text{H}_2^{\oplus}] \frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^{\oplus}}}$$

Tableau 3. Influence de la concentration c en LiClO₄ et de la température sur k_{ex}

(a) Cyclopentène								
$10^2 \times c$ (Ml ⁻¹)	0	1.81	3.61	5.42	7.23	9.04	10.84	
$10^5 \times k_{ex}$ (s ⁻¹) t = 20°C	0.017	2.8	5.0	6.7	8.1	8.9	9.4	
$10^5 \times k_{ex}$ (s ⁻¹) t = 37°C	0.21	11.8	20.0	27.8	34.8	41.1	47.3	
$10^5 \times k_{ex}$ (s ⁻¹) t = 45°C	0.27	21.7	37.8	51.7	63.3	74.4	—	
(b) Cycloheptène								
$10^2 \times c$ (Ml ⁻¹)	0	0.86	1.72	3.50	5.16	6.95	8.60	10.32
$10^5 \times k_{ex}$ (s ⁻¹) t = 20°C	0.047	2.6	3.7	6.9	10.0	13.1	15.6	17.5
$10^5 \times k_{ex}$ (s ⁻¹) t = 37°C	0.26	13.1	18.3	33.3	45.8	54.7	63.9	72.2
$10^5 \times k_{ex}$ (s ⁻¹) t = 45°C	0.67	18.05	32.0	60.0	90.0	118.0	143.0	167.0
(c) Cyclooctène-trans								
$10^2 \times c$ (Ml ⁻¹)	0	1.72	3.50	5.16	6.95	8.60	10.32	
$10^5 \times k_{ex}$ (s ⁻¹) t = 20°C	0.084	16.1	24.7	33.3	41.6	48.9	55.6	

γ_B et $\gamma_{BH^{\oplus}}$ sont les coefficients d'activité de l'indicateur coloré ayant servi à la détermination de la fonction d'acidité de Hammett H_0 , sous ses deux formes BH^{\oplus} et B. Par suite:

$$\log k_{ex} = \log \left(k_1 + \frac{k_2}{K_a} \frac{\gamma_{BH^{\oplus}}}{\gamma_B} \frac{h_0}{[CHCl_2-CO_2H]} \right) + \log \frac{\gamma_{BH^{\oplus}}}{\gamma_B} - H_0$$

Si la concentration en $LiClO_4$ est faible, h_0 est faible et

$$\frac{k_2}{K_a} \frac{\gamma_{BH^{\oplus}}}{\gamma_B} \frac{h_0}{[CHCl_2-CO_2H]}$$

est faible; par conséquent, la représentation $\log k_{ex} = f(H_0)$ est une droite d'équation:

$$\log k_{ex} = -\alpha H_0 + \beta$$

avec $\alpha = -1$ et

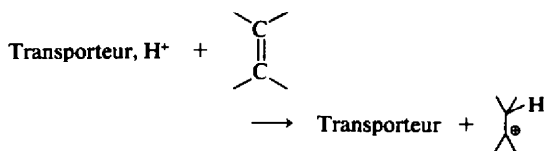
$$\beta = \log \left(k_1 + \frac{k_2}{K_a} \frac{\gamma_{BH^{\oplus}}}{\gamma_B} \frac{h_0}{[CHCl_2-CO_2H]} \right) + \log \frac{\gamma_{BH^{\oplus}}}{\gamma_B}$$

C'est ce qui a été observé.

La représentation n'est plus linéaire lorsque la concentration en $LiClO_4$ devient proche du seuil de solubilité car les coefficients d'activité interviennent alors de manière importante.

Il est à noter que la valeur de α varie avec la nature de l'oléfine; ainsi, à 20°C, $\alpha = -1.1$ pour le cyclopentène; $\alpha = -1.4$ pour le cycloheptène; et $\alpha = -1.1$ pour le cyclooctène-trans.

La pente α a une véritable signification physique;⁹ elle est liée à la nature du transporteur:



C'est pourquoi les valeurs de α que nous avons obtenues sont proches de -1.0 , quelle que soit la nature de l'oléfine.

L'effet isotopique cinétique de solvant est positif, comme le montre le Tableau 2. Il est à remarquer que le rapport k_H/k_D est nettement supérieur à 1, ce qui est compatible avec une réaction de catalyse générale acide pour laquelle le transfert du proton est lent. La variation du rapport dépend, d'une part, de la nature de l'oléfine (effet isotopique qui augmente avec la basicité) et, d'autre part, du degré de transfert du proton dans l'état de transition.¹⁰

L'entropie d'activation de -25 u.e. peut se justifier par le fait que la réaction (III) met en jeu trois

particules, ce qui rend le système plus rigide au niveau de l'état de transition.

PARTIE EXPERIMENTALE

Alcènes. Le cyclopentène a été préparé par déshydratation du cyclopentanol.¹¹ Pour le cycloheptène déshydratation du cyclopentanol.¹¹ Pour le cycloheptène et le cyclooctène-trans, les produits commerciaux ont été purifiés par distillation.

Acide dichloroacétique. Produit Fluka dont la teneur en eau est inférieure à 0.001% (méthode de Karl Fischer).

Perchlorate de lithium. Produit commercial anhydre (BDH) dont la teneur en eau est inférieure à 0.01%.

$CHCl_3-CO_2D$. Préparé par action de D_2O sur $(CHCl_2-CO)_2O$.

Influence de la concentration en $LiClO_4$. Dans tous les cas, nous nous sommes placés dans les conditions telles que la réaction ait $CHCl_3-CO_2H$ pour solvant. L'avancement réactionnel est suivi en fonction du temps, par titrage volumétrique, en retour, de l'alcène restant dans le milieu. Le Tableau 3 donne la valeur de k_{ex} en fonction de $[LiClO_4]$, à différentes températures.

Remerciements—Nous tenons à remercier vivement Monsieur le Professeur R. Corriu pour la lecture critique de ce manuscrit.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹B. Tchoubar et O. Sackur, *C. R. Acad. Sci.* **208**, 1020 (1939); A. Skrobek et B. Tchoubar, *Ibid.* **263**, 80 (1966); H. Ginsburg, G. Le Ny, G. Nee et B. Tchoubar, *Ibid.* **270**, 1415 (1970); S. Winstein, E. C. Friedrich et S. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 305 (1964); G. R. Lucas et L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1928 (1942); J. B. Levy, R. W. Taft et L. P. Hammett, *Ibid.* **75**, 1253 (1953); C. H. Collins et G. S. Hammond, *J. Org. Chem.* **25**, 911 (1960); M. Mollard, B. Tork, M. Hellin et F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim. France* **83** (1966)
- ²R. Corriu et J. Guenzet, *C. R. Acad. Sci.* **265**, 45 (1967); R. Corriu et J. Guenzet, *Tetrahedron* **26**, 671 (1970)
- ³R. Corriu, J. Guenzet et C. Reye, *Bull. Soc. Chim. France* 1099, 1170 (1970)
- ⁴B. Tchoubar, *Les effets de sels en Chimie Organique*, Conférence de la Société Chimique de France; J. Baliarda, *Thèse*, Paris (1969); H. Yamatera, B. Fitzpatrick et G. Gordon, *J. Mol. Spectros.* **14**, 268 (1964); R. Briere, A. Rassat, P. Rey et B. Tchoubar, *J. Chem. Phys.* **1575** (1966); T. Bottin-Strzalko, J. Seyden-Penne et B. Tchoubar, *C. R. Acad. Sci.* **272**, 779 (1971)
- ⁵R. Corriu et J. Guenzet, *Tetrahedron Letters* 6083 (1968)
- ⁶J. Guenzet, *Thèse*, Université de Poitiers, (1969)
- ⁷J. Guenzet et M. Camps, *Tetrahedron*, sous presse
- ⁸R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1614 (1959); S. G. Cohen, A. Streitwieser, R. W. Taft, *Progress in physical Organic Chemistry*, Vol. 1, pp. 260 et 327, Interscience, 1963
- ⁹J. P. H. Boyer, R. J. P. Corriu et R. J. M. Perz, *Tetrahedron* **27**, 5255 (1971); *Ibid.* **27**, 4335 (1971)
- ¹⁰J. Bigeleisen, *Pure Appl. Chem.* **8**, 217 (1964); F. H. Westheimer, *Chem. Rev.* **61**, 265 (1961); C. A. Bunton et V. J. Shiner, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 42 (1961); *Ibid.* **83**, 3206 (1961); *Ibid.* **83**, 3214 (1961)
- ¹¹A. I. Vogel, *A text-book of Practical Organic Chemistry*, (2e Edition), p. 243. Longmans Green, London (1956)