

# CATALYSE PAR LES ACIDES DE LEWIS—I

## ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION D'ESTERIFICATION DES OLEFINES CATALYSEE PAR SnCl<sub>4</sub><sup>a</sup>

J. GUENZET\* et M. CAMPS<sup>b</sup>

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

(Received in France 1 February 1973; Received in the UK for publication 29 May 1973)

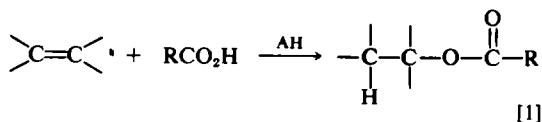
**Abstract**—Lewis acids, such as SnCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub> and ZnCl<sub>2</sub>, catalyze the esterification of olefins in CH<sub>3</sub>—CO<sub>2</sub>H or CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—CO<sub>2</sub>H. SnCl<sub>4</sub> reacts with carboxylic acids to give the acid complex SnCl<sub>4</sub>.2(R—CO<sub>2</sub>H), which raises the level of acidity. The following relation applies: log k<sub>as</sub> = αH<sub>0</sub> + β (α ≠ -1), activation energy (7.5 kcal/mole) and activation entropy (-28 cal/M°K). Solvent isotope effects are measured (k<sub>H</sub>/k<sub>D</sub> > 1). The mechanism implies a slow proton transfer.

**Résumé**—Les acides de Lewis SnCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub> et ZnCl<sub>2</sub> catalysent la réaction d'estérification des oléfines. SnCl<sub>4</sub> réagit avec l'acide carboxylique, pour donner un complexe SnCl<sub>4</sub>.2(RCO<sub>2</sub>H) qui se comporte comme un acide protonique fort. Une correspondance linéaire entre log k<sub>as</sub> et H<sub>0</sub> est établie: log k<sub>as</sub> = αH<sub>0</sub> + β (α ≠ -1). L'entropie et l'énergie d'activation sont respectivement -28 cal/mole/°K et 7.5 kcal/mole. Les effets isotopiques de solvant montrent k<sub>H</sub>/k<sub>D</sub> > 1.

### INTRODUCTION

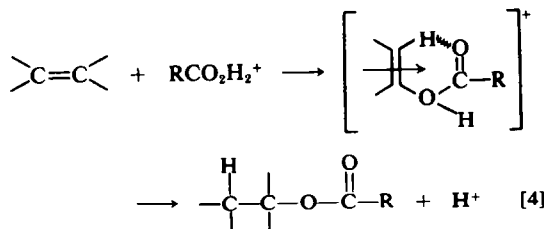
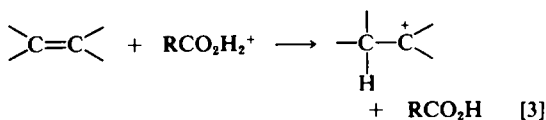
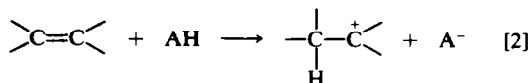
L'addition électrophile, aux oléfines, de substances faiblement acides telles que l'eau, les alcools, ainsi que la plupart des acides carboxyliques, ne s'effectue pratiquement pas en l'absence d'acides protoniques forts. Il est généralement admis<sup>2,3,4</sup> qu'il se forme préalablement un carbocation qui réagit ensuite sur le réactif nucléophile (H<sub>2</sub>O, ROH, RCO<sub>2</sub>H) ou sur l'oléfine elle-même (polymérisation). L'étude des additions électrophiles pose donc le problème du mode d'acquisition et de fixation du proton par l'oléfine pour la formation du carbocation.

Dans une série d'articles antérieurs<sup>5,6</sup> nous avons étudié l'addition acido-catalysée d'acides carboxyliques aux oléfines:



Cette réaction d'estérification où AH est un acide fort: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, HSO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> et HSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>-p, est régie par une catalyse acide générale. Ce résultat découle de mesures cinétiques effectuées dans l'acide acétique et l'acide acétique deutérié.

Le rapport k<sub>H</sub>/k<sub>D</sub> est supérieur à 1, (k<sub>H</sub> et k<sub>D</sub> étant respectivement les constantes cinétiques de vitesse de la réaction [1] mesurées dans l'acide acétique et l'acide acétique deutérié). Le transfert du proton constitue l'étape lente de la réaction pour laquelle nous avons proposé trois voies:



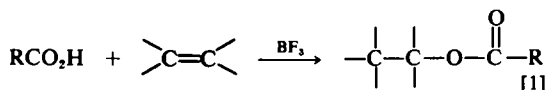
Ce mécanisme confirme l'importance fondamentale de la catalyse protonique dans la réaction [1].

Il est donc à première vue surprenant que BF<sub>3</sub> et d'autres complexes organiques de BF<sub>3</sub> soient également capables de catalyser la réaction

\*Une partie de ce travail a fait l'objet d'une note préliminaire.<sup>1</sup>

<sup>b</sup>Ce travail constitue une partie de la Thèse d'Etat Es-Sciences Physiques de cet auteur.

d'estérification des oléfines:



Ainsi, Zagorodnil<sup>7</sup> a montré que  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  permet l'estérification du butène-2 et du pentène-2 par les acides acétique, propionique, butyrique et chloracétique. Dorris, Sowa et Niewland<sup>8</sup> ont utilisé  $\text{BF}_3$  pour estérifier le propylène par l'acide benzoïque. L'acide acétique s'additionne au cyclohexène en présence de  $\text{BF}_3$  pour donner de l'acétate de cyclohexyle.<sup>9</sup> Des travaux effectués en vue d'améliorer le rendement en ester de la réaction [1] révèlent que  $\text{BF}_3$  et d'autres complexes organiques de  $\text{BF}_3$  peuvent avantageusement remplacer les acides protoniques jusque là employés pour l'estérification industrielle des oléfines.<sup>10,11</sup>

La façon dont  $\text{BF}_3$  agit n'est pas étudiée et il n'est pas fait d'hypothèse sur son rôle. Pour les autres acides de Lewis, les données sont encore plus rares. On peut citer l'emploi de  $\text{ZnCl}_2$  catalyseur pour estérifier l'isobutène<sup>12</sup> et le cyclohexène.<sup>13</sup> Dans le même but,  $\text{TiCl}_4$  est mentionné.<sup>14,15</sup> Ces travaux ne fournissent pas d'explications supplémentaires quant au mécanisme de la réaction.

Il nous a donc paru intéressant d'élucider le mode d'action des acides de Lewis dans le processus d'estérification des oléfines et de tenter d'en dégager le mécanisme réactionnel. Pour ce faire, nous avons d'abord établi la corrélation entre  $k_{ex}$  et la concentration de l'espèce catalytique; puis nous avons étudié les effets isotopiques de solvants, déterminé les paramètres énergétiques ( $\Delta S^*$  et  $\Delta E^*$ ). Ces résultats nous ont permis de préciser le mécanisme réactionnel.

#### RESULTATS EXPERIMENTAUX

Pour cette première étude, nous nous sommes placés dans le cas où l'acide carboxylique réactif est aussi solvant.

Les acides carboxyliques utilisés sont les acides acétique, et propionique; l'oléfine est le cyclohexène et l'acide de Lewis retenu est  $\text{SnCl}_4$ .  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$  catalysent aussi la réaction étudiée.<sup>1</sup>

**Equation des Vitesses.** Nous avons vérifié l'exactitude de la relation expérimentale:  $v = k_{ex}$  (oléfine) pour un intervalle assez large de concentrations en cyclohexène et pour trois concentrations

différentes en  $\text{SnCl}_4$ . Le Tableau 1 valide la formule.  $(\text{SnCl}_4)$  = concentration analytique en  $\text{SnCl}_4$ .

$k_{ex}$  peut donc être considéré comme constant bien qu'il apparaisse une légère diminution systématique de  $k_{ex}$  avec l'augmentation de la concentration en cyclohexène.

**Variation de la constante cinétique  $k_{ex}$  en fonction de  $(\text{SnCl}_4)$ .** (a) Dans l'acide acétique réactif et solvant.  $k_{ex}$  croît rapidement quand le concentration analytique en  $\text{SnCl}_4$  augmente. La Fig 1 illustre ces résultats.

L'examen de la Fig 1 conduit à rechercher entre  $k_{ex}$  et  $(\text{SnCl}_4)$  une relation de la forme:  $k_{ex} = C(\text{SnCl}_4)^n$  où C est une constante. La relation peut se mettre sous la forme (cf. Fig 2):  $\log k_{ex} = \log C + n \log (\text{SnCl}_4)$ .

Les paramètres qui déterminent ces droites sont inclus dans le Tableau 2.

(b) Dans l'acide propionique réactif et solvant.  $k_{ex}$  varie similairement avec la concentration analytique en  $\text{SnCl}_4$  dans l'acide propionique; les mêmes relations sont également vérifiées (cf. Tableau 2).

**Mesure de l'acidité du milieu.** La constante de dissociation de l'acide acétique est faible:  $k = 1.17 \times 10^{-19}$  à  $105.7^\circ\text{C}$ . Ce qui explique la lenteur de l'addition spontanée de l'acide acétique au cyclohexène. L'addition de sels<sup>17,18</sup> et d'acides de Lewis modifie cette constante. Il est donc nécessaire, pour évaluer l'importance relative de cet effet, de mesurer l'acidité de solutions acétique et propionique de  $\text{SnCl}_4$ . Nous avons eu recours à la fonction d'acidité de Hammett  $H_0$ .

Hammett et Deyrup<sup>19</sup> ont ainsi défini la fonction d'acidité  $H_0$ :  $H_0 = -\log a_{H^+} \frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}} = -\log h_0$  où  $a_{H^+}$  est

l'activité du proton;  $\gamma_B$  et  $\gamma_{BH^+}$  sont respectivement les coefficients d'activité de la base non chargée B et de son acide conjugué  $\text{BH}^+$  impliqués dans

l'équilibre  $\text{BH}^+ \xrightleftharpoons{K_{BH^+}} \text{B} + \text{H}^+$  puis,  $H_0 = pK_{BH^+} + \log$

$\text{B}]/[\text{BH}^+]$  est mesuré par voie spectroscopique (cf. Tableau 8).

**Relation entre  $k_{ex}$  et  $H_0$ .** Le Tableau 3 établit la correspondance entre  $k_{ex}$  et  $H_0$  pour les mesures effectuées dans l'acide acétique.

En portant  $\log k_{ex}$  en fonction de  $H_0$  (cf. Fig 3), il apparaît une relation linéaire:

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

où  $\alpha$  est voisin de  $-1$  pour l'acide acétique (cf. Tableau 4). Pour l'acide propionique, la relation est vérifiée (cf. Tableau 4).

Tableau 1. Variation de  $k_{ex}$  en fonction de la concentration en cyclohexène à ( $44^\circ\text{C}$ )

$(\text{SnCl}_4) \text{ MI}^{-1}$	0.248 ± 0.003				0.163 ± 0.003				0.079 ± 0.003			
$10^2(\text{olefin}) \text{ MI}^{-1}$	4.90	11.0	12.1	24.9	46.0	12.0	24.1	45.0	4.00	23.0	45.2	
$k_{ex}(\text{s}^{-1}) \times 10^4$	133	128	128	131	122	48.3	48.7	45.4	13.8	12.8	12.8	

Tableau 2. Paramètres des droites  $\log k = f(\log(\text{SnCl}_4))$ 

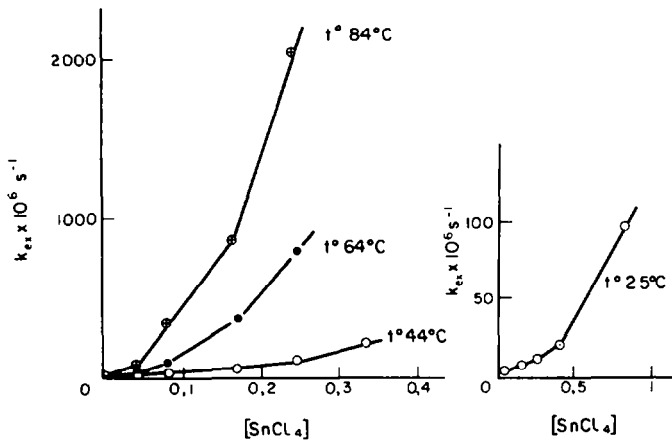
t°C	25	44	64	84	44
Solvant	Acide acétique				Acide propionique
n	2.0	2.0	1.83	1.80	2.30
log C	-3.80	-2.57	-1.85	-1.45	-2.43

Tableau 3. Variation de  $k_{ex}$  en fonction de  $H_0$  dans l'acide acétique

25°C $10^6 k_{ex}$ (s <sup>-1</sup> )	44°C		64°C		84°C	
	$H_0$	$10^6 k_{ex}$ (s <sup>-1</sup> )	$H_0$	$10^6 k_{ex}$ (s <sup>-1</sup> )	$H_0$	$10^6 k_{ex}$ (s <sup>-1</sup> )
0.416	-1.25	2.78	-1.25	15.2	-1.25	70.5
8.90	-2.40	15.5	-1.80	87	-1.80	348
9.12	-2.76	46.3	-2.36	375	-2.34	870
21.4	-3.10	102	-2.70	796	-2.70	2060
101	-3.80	216	-2.95	—	—	—

Tableau 4.  $\alpha$  et  $\beta$  mesurés dans l'acide acétique et propionique, à partir de la relation  $\log k_{ex} = \alpha H_0 + \beta$ 

Solvant	Acide acétique			Acide propionique	
t°C	24	44	64	84	44
$\alpha$	-1.03	-1.03	-1.03	-1.05	-0.82
$\beta$	-7.60	-6.80	-5.90	-5.30	-6.70

Fig 1. Variations de  $k_{ex}$  en fonction de la concentration analytique en  $\text{SnCl}_4$  à 25°, 44°, 64°, 84°. Solvant:  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ .

**Energie et entropie d'activation.** La relation d'Arrhénius:  $k_{ex} = A_{ex} e^{-\Delta E^*/RT}$  et la théorie du complexe activé,<sup>20</sup> nous permettent d'obtenir l'énergie et l'entropie d'activation de la réaction ( $\Delta E^*$  et  $\Delta S^*$ ).

$$\Delta S^* = R \left( \log_e A_{ex} - \log \frac{kT}{h} - 1 \right)$$

où R, k, T et h sont respectivement l'équivalent

mécanique de la calorie, la constante de Boltzman, la température en °K et la constante de Planck. Ces résultats sont consignés dans le Tableau 5.

Il convient de noter que les entropies d'activation ainsi établies sont toutes fortement négatives.

**Effets isotopiques de solvant.** Nous avons effectué des mesures cinétiques dans l'acide acétique et dans l'acide acétique deutérié  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{D}$

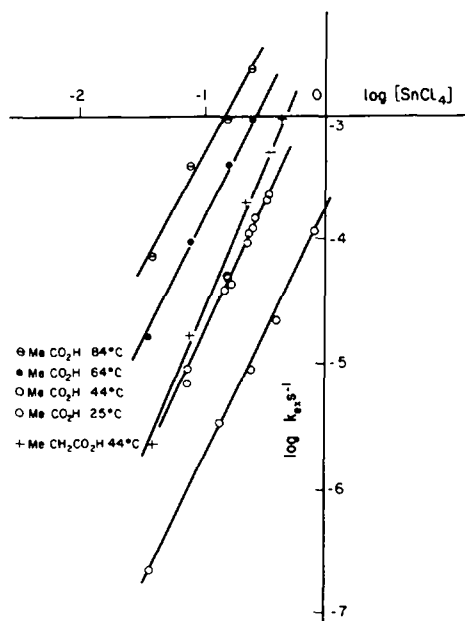


Fig 2. Corrélation entre  $\log k_{ex}$  et  $\log \text{SnCl}_4$  dans  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ : ⊙ 25°, ○ 44°, ● 64°, ⊖ 84°; dans  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ : + 44°.

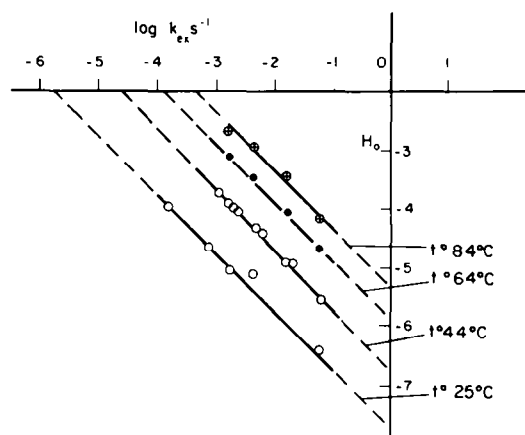


Fig 3. Variations de  $\log k_{ex}$  en fonction de  $H_0$ : Solvant:  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ : ⊙ 25°, ○ 44°, ● 64°, ⊗ 84°.

pour une même concentration analytique en  $\text{SnCl}_4$  ( $0.300 \text{ MI}^{-1}$ ).

Les différentes oléfines ont été choisies dans la série homologue des cyclènes de  $\text{C}_5$  à  $\text{C}_8$ ; l'heptène-1 a aussi été utilisé.  $k_H$  et  $k_D$  sont respectivement les constantes cinétiques obtenues à 44°C, dans l'acide acétique et l'acide acétique deutérié. Il est à remarquer que les rapports  $k_H/k_D$  sont très supérieurs à 1 (cf. Tableau 6).

Afin de vérifier s'il y a échange progressif sur le méthyle de  $\text{CH}_3\text{—CO}_2\text{D}$ , nous avons utilisé  $\text{CD}_3\text{—CO}_2\text{D}$ . Dans le cas du cyclopentène, nous obtenons la même valeur de  $k_H/k_D$  (1.55). Il s'ensuit donc que, dans ces conditions expérimentales, la vitesse d'échange sur le méthyle est négligeable.

#### DISCUSSION

Les relations (3) et (6) (cf. Partie Expérimentale)

On a montré qu'il est possible de relier la constante expérimentale de vitesse,  $k_{ex}$ , d'une part, à la concentration en  $\text{SnCl}_4$ , et d'autre part, à la fonction d'acidité  $H_0$  de Hammett. En fait, seule la dépendance établie entre  $k_{ex}$  et  $H_0$  est à retenir, car elle recouvre une signification importante: la nature de la catalyse est d'origine protonique. Linéarité est observée entre  $\log(\text{SnCl}_4)$  et  $H_0$ . Il est à noter que cette particularité se retrouve assez fréquemment lorsque l'on porte  $H_0$  en fonction de  $\log[\text{AH}]$ , AH étant un acide fort quelconque.<sup>19</sup>

Examinons maintenant pourquoi la dissolution de  $\text{SnCl}_4$  dans un acide carboxylique élève

Tableau 6. Rapport  $k_H/k_D$  en solvant acide acétique avec  $\text{SnCl}_4$  comme catalyseur et pour différentes oléfines.  $t = 44^\circ\text{C}$ .  $[\text{SnCl}_4] = 0.300 \text{ MI}^{-1}$

Oléfines <sup>a</sup>	$10^6 k_H$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$10^6 k_D$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_H/k_D$
Cyclopentène	101	64.5	1.57
Cyclohexène	129	64.6	2.00
Cycloheptène	187	112	1.66
Cyclooctène <sup>b</sup>	178	153	1.96
Heptène-1	33.8	16.6	2.02

<sup>a</sup>Toutes ces oléfines ont été utilisées à la concentration de 0.250 mole/litre.

<sup>b</sup>Il s'agit du trans-octène.

Tableau 5. Energie et entropie d'activation de la réaction d'estérification des oléfines dans le solvant acétique. \* Catalyseur,  $\text{SnCl}_4$

$\text{SnCl}_4$	0.246	0.164	0.0784	0.039	0.000
$t^\circ\text{C}$	25 44 64 84	25 44 64 84	25 44 64 84	25 44 64 84	44 64 84
$-\Delta S^*$ cal/M °K	24.5	27.3	28.7	31.0	40.8
$-\Delta E^*$ K. cal/M	7.56	7.56	7.56	7.50	7.20

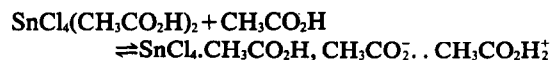
\* Avec l'acide propionique, on obtient  $\Delta S^* = -28.8 \text{ cal/M}^\circ\text{K}$  et  $\Delta E^* = +7 \text{ K. cal/mole}$ .

considérablement le niveau d'acidité. Il ne peut s'agir d'un effet de sel primaire qui trouve son origine dans l'augmentation de la force ionique du milieu, laquelle élève la valeur du coefficient d'activité du proton. Il s'agit d'un effet de grande amplitude: une solution molaire de  $\text{SnCl}_4$  dans l'acide acétique a un niveau d'acidité légèrement plus élevé qu'une solution molaire d'acide sulfurique dans l'acide acétique; généralement, les effets de sels primaires ont une influence bien plus modeste. Il faut aussi considérer que dans les acides acétique et propionique, la force ionique n'intervient pas, en raison de la faible constante diélectrique de ces milieux: les ions y demeurent associés par paires et il n'existe pas, de ce fait, d'atmosphère ionique. Enfin s'il s'agissait d'un effet de sels primaire, celui-ci serait anonyme, c'est-à-dire indépendant de la nature du sel: ceci est contraire à l'ordre d'efficacité décroissante relevée.<sup>1</sup> Ajoutons que Rault<sup>21</sup> qui a effectué des mesures cryoscopiques dans le mélange  $\text{SnCl}_4\text{--CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  a conclu que  $\text{SnCl}_4$  n'était pas dissocié dans l'acide acétique. Il s'agit par conséquent, d'un effet de sel spécifique.

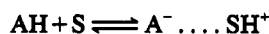
Stranathan et Strong<sup>22</sup> ont constaté une très forte augmentation de la conductivité lorsque  $\text{SnCl}_4$  est mis en solution dans l'acide acétique. Ces auteurs attribuent l'augmentation de conductivité à la formation d'un complexe:  $\text{SnCl}_4(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_2$ . Gold et Satchell<sup>23</sup> aboutissent à un résultat proche, par voie spectrale: ils avancent l'existence d'un autre complexe  $\text{SnCl}_4(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_2$ . Zachrisson et Lindqvist<sup>24</sup> admettent aussi la formation du complexe  $\text{SnCl}_4(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_2$ . Ce dernier complexe a été isolé par Usanovitch et Kolobonovskaya<sup>25</sup> ( $F = 19.2\text{--}19.5^\circ\text{C}$ , ce qui n'exclut pas l'existence d'un complexe  $\text{SnCl}_4(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_3$ , comme le reconnaissent d'ailleurs ces auteurs; leurs études de viscosité isotherme de solutions acétiques de  $\text{SnCl}_4$  révèlent uniquement le complexe  $\text{SnCl}_4(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_3$ . Sumaroskova<sup>26</sup> a mis en évidence des complexes du type  $\text{SnCl}_4(\text{R--CO}_2\text{H})_2$ .

$\text{R--CO}_2\text{H}$  (par exemple:  $\text{SnCl}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{--CO}_2\text{H})_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl--CO}_2\text{H}$ ).

La formation de  $\text{SnCl}_4(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_2$  peut s'expliquer en faisant intervenir préalablement le complexe  $\text{SnCl}_4(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})$  qui réagit ensuite sur l'acide acétique en excès. Compte tenu du caractère peu dissociant de l'acide acétique, la réaction de  $\text{SnCl}_4(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_2$  sur l'acide acétique peut être représentée par l'équation:

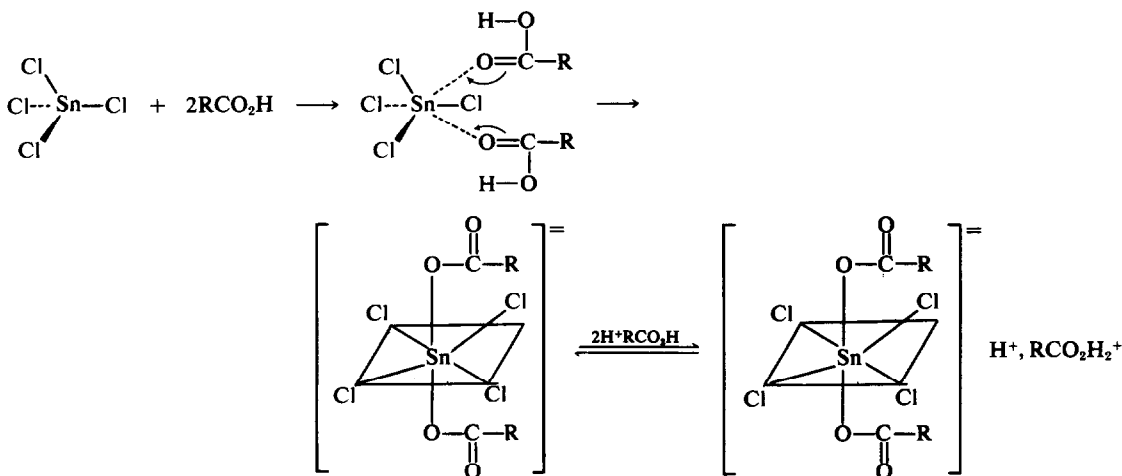


Cette façon de voir est en accord avec les conceptions que développe Bruckenstein<sup>27</sup> dans ses études sur le sens de la fonction d'acidité  $H_0$  dans l'acide acétique où l'acide fort  $\text{AH}$  mis en solution dans l'acide acétique  $\text{S}$  se comporte ainsi:



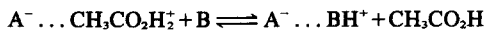
Les travaux d'Osipov<sup>28</sup> appuient ces considérations; cet auteur a montré que le moment dipolaire de  $\text{SnCl}_4(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_2$  est très élevé (6,38D) et que dans le composé  $\text{SnCl}_4(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_3$ , la troisième molécule est en dehors de la sphère du complexe. L'acide propionique se comporte de la même façon que l'acide acétique vis-à-vis de  $\text{SnCl}_4$ , et ce qui a été dit pour le binaire  $\text{SnCl}_4\text{--CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  peut être transposé au binaire  $\text{SnCl}_4\text{--CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ .

Par conséquent, la dissolution de  $\text{SnCl}_4$  dans l'acide acétique ou dans l'acide propionique aboutit à la formation du complexe  $\text{RCO}_2\text{H}^+ \dots \text{SnCl}_4(\text{RCO}_2\text{H--RCO}_2)^-$  ce qui est tout à fait analogue à la formation de paires d'ions obtenues par l'adjonction d'un acide protonique fort à un acide carboxylique. Il est aisé de concevoir que l'addition au carbonyle de  $\text{SnCl}_4$  facilite la rupture hétérolytique de la liaison OH (Effet inductif, -1), ce qui permet de proposer le mécanisme microscopique suivant, expliquant la force considérable de l'acide  $\text{SnCl}_4(\text{RCO}_2\text{H})_2$ :



Le complexe hexacoordonné ci-dessus montre qu'il s'agit d'un diacide comme en témoignent d'ailleurs les travaux de conductimétrie effectués par Ram Chand<sup>29</sup> ainsi que Paul et Long<sup>30</sup> sur le binaire  $\text{SnCl}_4\text{---CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ . Satchell<sup>31</sup> a mesuré l'ionisation de la chloro-4 nitro-2 aniline, la paranitroaniline, l'orthonitroaniline le dichloro-2,4 nitro-6 aniline et la paranitrodiphénylamine dans les solutions de  $\text{SnCl}_4$  dans l'acide acétique en vue d'étudier les échanges isotopiques entre l'anisole et la paradeutéranisole; cet auteur se prononce nettement en faveur d'un complexe hexacoordonné  $\text{H}_2\text{SnCl}_4(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_2$  dont la force serait comparable à celle de l'acide sulfurique; par voie de conséquence, il envisage l'existence de la paire d'ions  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2]^+[\text{HSnCl}_4(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_2]^-$ .

Revenons maintenant sur la fonction d'acidité que nous avons mesurée dans les acides acétique et propionique. Pour la commodité de l'écriture, nous poserons:  $\text{SnCl}_4(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_2$  ou  $\text{SnCl}_4(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2 = \text{AH}$ ; et  $\text{SnCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}, \text{CH}_3\text{CO}_2^- \dots \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+ = \text{A}^- \dots \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+$ . L'équilibre de protonation des anilines primaires neutres servant d'indicateurs pour la fonction  $\text{H}_0$  peut donc s'écrire:

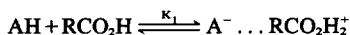


$$\text{d'où: } \text{H}_0 = -\log a_{\text{A}^- \dots \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+} \frac{\gamma_{\text{B}}}{\gamma_{\text{BH}^+ \dots \text{A}^-}}$$

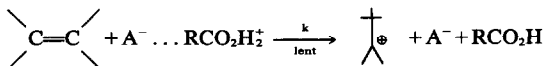
Il faut noter, à l'appui de ceci que le complexe suivant:  $\text{SnCl}_4(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  a été isolé par Medvedeva et Litvyak.<sup>32</sup>

Dès lors, le problème s'insère dans le cadre des questions relatives à la catalyse acide pour l'addition électrophile des composés à hydrogènes mobiles. L'effet isotopique cinétique de solvant (*cf* Tableau 6 et partie expérimentale),  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} > 1$ , montre que les résultats expérimentaux sont compatibles avec une catalyse acide généralisée, faisant intervenir un transfert lent de proton. En conséquence, nous proposons le mécanisme réactionnel suivant.

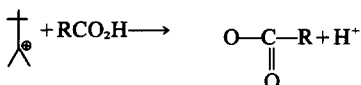
1. Réaction du type donneur-accepteur entre  $\text{SnCl}_4$  et  $\text{RCO}_2\text{H}$ ;



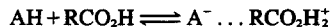
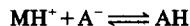
2. Etape cinétique:



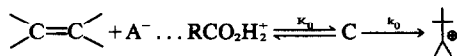
3. Etape rapide:



4. Equilibres rapides acido-basiques:



Les implications mathématiques du mécanisme sont  $v = k[\text{C}]$ , où  $[\text{C}]$  est la concentration du complexe de transition de l'étape lente que l'on peut décomposer comme suit:



et  $v = k_o(a_{\text{C}}/\gamma^+)$ , ou  $\gamma^+$  = coefficient d'activité du complexe de transition C.

$$v = \frac{k_o K_o}{\gamma^+} a_{\text{olefin}} \cdot a_{\text{A}^- \dots \text{RCO}_2\text{H}_2^+}$$

$$v = \frac{k_o K_o}{\gamma^+} \gamma_{\text{olefin}} [ ] [ ] \cdot a_{\text{A}^- \dots \text{RCO}_2\text{H}_2^+}$$

expérimentalement:

$$v = k_{\text{ex}} [ ] [ ]$$

Or,

$$h_0 = a_{\text{A}^- \dots \text{RCO}_2\text{H}_2^+} \frac{\gamma_{\text{B}}}{\gamma_{\text{BH}^+ \dots \text{A}^-}}$$

d'où:

$$k_{\text{ex}} = k_o K_o h_0 \frac{\gamma_{\text{olefin}} \gamma_{\text{BH}^+ \dots \text{A}^-}}{\gamma_{\text{B}} \gamma^+}$$

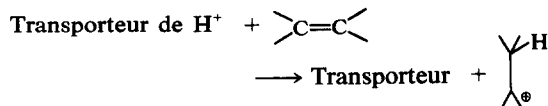
$$\log k_{\text{ex}} = -\text{H}_0 + \log k_o K_o \frac{\gamma_{\text{olefin}} \gamma_{\text{BH}^+ \dots \text{A}^-}}{\gamma_{\text{B}} \gamma^+}$$

Ce qui vérifie la relation expérimentale:

$$\log k_{\text{ex}} = \gamma \text{H}_0 + \beta.$$

D'après certains auteurs,<sup>21</sup> le terme  $\log (\gamma_{\text{olefin}} \gamma_{\text{BH}^+} / \gamma_{\text{B}} \gamma^+)$  serait responsable de l'écart relevé entre la valeur théorique de  $-1$  et la pente expérimentale  $\alpha$  mesurée.

La pente  $\alpha$  a une véritable signification physique:<sup>33</sup> elle dépend à la fois de la nature de l'oléfine et du milieu considéré (c'est-à-dire de la nature du transporteur de  $\text{H}^+$ ). La valeur de  $\alpha$  est liée à la réaction lente:



C'est pourquoi par ailleurs, nous avons observé des valeurs de  $\alpha$  qui variaient de  $-0.4$  à  $-0.7$  lors de la catalyse par  $\text{HSO}_3\text{---CH}_3$  et par les sels dissous, de la réaction d'estérification des oléfines.<sup>5,17</sup>

Il est à remarquer que l'entropie d'activation a une valeur assez fortement négative ( $\Delta S^* = -28$

u.e.; cf Tableau 5, Partie expérimentale). Elle ne saurait à elle seule être interprétée comme la preuve d'un transfert circulaire de proton. C'est pourquoi une étude stéréochimique est actuellement en cours. La valeur négative de l'entropie d'activation est tout à fait compatible avec le mécanisme ASE<sub>2</sub> proposé (processus direct de transfert de H<sup>+</sup>); en effet, la réaction (dans son stade lent) met en jeu trois particules, ce qui rend le système plus rigide dans l'état de transition.

Les rapports  $k_H/k_D$ , pour être vraiment significatifs, doivent être complétés par une étude des rapports  $k_n/k_H$  où  $k_n$  représente les constantes cinétiques mesurées dans une série de solvants à composition variable en deutérium.<sup>34</sup> Ceci fera l'objet d'une prochaine note.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

**Produits.** Cyclohexène préparé par déshydratation du cyclohexanol,<sup>35</sup> purifié suivant.<sup>36</sup> Heptène-1 préparé par action du bromure d'allyle sur le bromure de butylmagnésium,<sup>35</sup> E = 94–95°. Cyclopentène Fluka Puriss, 99.9%. Distillé avant emploi. E = 44–45°. Cyclooctène-trans obtenu par rectifications successives du produit Fluka AG. E = 143°. Cycloheptène Fluka AG. Après

plusieurs distillations, on obtient un produit qui distille à 113–114°. ZnCl<sub>2</sub> Prolabo RP. pour analyse. Fondu avant emploi. FeCl<sub>3</sub> Schuchardt, Sublimé anhydre. SnCl<sub>4</sub> Prolabo. Ampoule scellée de 100 ml. Le contenu d'une ampoule est rapidement introduit dans un certain volume d'acide acétique ou propionique. L'augmentation de poids est notée, puis le volume est complété au litre. Cette solution sert, par dilution, à obtenir la solution de titre désiré. TiCl<sub>4</sub> Prolabo, même procédé que pour SnCl<sub>4</sub>. AlCl<sub>3</sub> Prolabo. Sublimé. Acide acétique, Prolabo RP. Indifférent à l'acide chromique ou Merck: 99–100% (1.048–1.051) reist. Le point de fusion est ≥ 16.5°. Acide propionique 99.5%. Acide acétique deutérié: CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D. Préparé par action de D<sub>2</sub>O sur O(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>. PF = 15.1°. Indicateurs colorés. Les produits commerciaux ont été recristallisés dans l'acide acétique. Les points de fusion trouvés sont identiques à 0.5° près à lit.<sup>37</sup>

#### Mesures cinétiques

La température du bain d'eau dans laquelle est immergée l'enceinte réactionnelle est réglée à ± 0.1°C (Appareil Rocaire et Corola). L'oléfine est dosée par iodométrie.

Un volume  $v$  cm<sup>3</sup> de prise d'essai est mis, au temps  $t$ , dans  $V$  cm<sup>3</sup> d'une solution titrée de brome dans l'acide acétique. Le brome restant, après fixation sur les doubles liaisons, est dosé par iodométrie.

Tableau 7. Variation de  $k_{ex}$  en fonction de la concentration en SnCl<sub>4</sub> à 25, 44, 64 et 84° dans l'acide acétique (A) et l'acide propionique à 44° (B)

25°C		44°C		64°C		84°C	
SnCl <sub>4</sub>	$k_{ex} \times 10^6$	SnCl <sub>4</sub>	$k_{ex} \times 10^6$	SnCl <sub>4</sub>	$k_{ex} \times 10^6$	SnCl <sub>4</sub>	$k_{ex} \times 10^6$
0.000	—	0.000	0.170	0.000	0.220	0.000	3.19
0.039	0.416	0.039	2.78	0.039	15.2	0.039	70.5
A 0.169	8.90	0.078	15.5	0.078	87	0.078	348
0.252	9.12	0.167	46.3	0.164	375	0.161	870
0.400	21.4	0.247	102	0.246	796	0.242	2060
8.820	101	0.332	216	—	—	—	—
B SnCl <sub>4</sub>	0.0408	0.0815	0.165	0.346	0.510	0.262	—
$k_{ex} \times 10^6$	1.93	16.4	93	450	890	233	—

Tableau 8. Variation de  $H_0$  en fonction de la molarité apparente en (SnCl<sub>4</sub>). A = solvant acide acétique; B = solvant acide propionique

Solvants utilisés				A				B	
Nitro-2 aniline pK <sub>a</sub> = 0.30		Chloro-4 nitro-2 aniline pK <sub>a</sub> = -1.03		Chloro-2 nitro-4 aniline pK <sub>a</sub> = -1.12		Dichloro-2, 4 nitro-6 aniline pK <sub>a</sub> = -3.00		Chloro-4 nitro-2 aniline	
SnCl <sub>4</sub> Ml <sup>-1</sup>	H <sub>0</sub>	SnCl <sub>4</sub> Ml <sup>-1</sup>	H <sub>0</sub>	SnCl <sub>4</sub> Ml <sup>-1</sup>	H <sub>0</sub>	SnCl <sub>4</sub> Ml <sup>-1</sup>	H <sub>0</sub>	SnCl <sub>4</sub> Ml <sup>-1</sup>	H <sub>0</sub>
0.0011	1.06	0.0155	-0.57	0.0131	-0.62	0.690	-3.07	+0.0240	-0.16
0.0017	0.76	0.0319	-1.16	0.0265	-1.22	1.385	-3.89	0.0310	-0.80
0.0037	0.26	0.0621	-1.75	0.0427	-1.72	2.080	-4.48	0.0465	-1.16
0.0053	0.12	0.1243	-2.10	0.0570	-1.73	2.590	-4.96	0.0400	-1.22
0.0086	-0.27	0.1865	-2.50	0.0646	-1.92			0.0620	-1.50
0.0161	-0.77	0.3107	-3.00	0.1080	-2.18			0.0930	-2.21
		0.4661	-3.18	0.1670	-2.47			0.155	-0.73
								0.310	-2.83

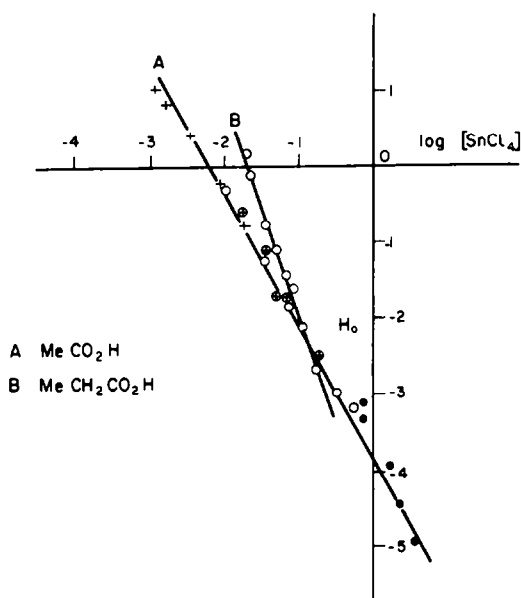


Fig 4. Variations de  $H_0$  en fonction de  $\log \text{SnCl}_4$ . A = solvant  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ; B = solvant  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . Indicateurs colorés utilisés: + Nitro-2 aniline, O Chloro-4,nitro-2 aniline, O Chloro-2,nitro-4 aniline, O Dichloro-2,4,nitro-6 aniline.

L'équation:

$$k_{ax}t = 2.303 \log \frac{[\text{C}=\text{C}]_{\text{initial}}}{[\text{C}=\text{C}]}$$

permet d'obtenir  $k_{ax}$  par voie graphique. Une dizaine de points au moins sont nécessaires pour une précision de  $\pm 5\%$  sur la valeur de  $k_{ax}$ .

Le Tableau 7 rassemble les différentes valeurs de  $k_{ax}$  en fonction de la concentration de  $(\text{SnCl}_4)$ .

#### Mesures de $H_0$

Le rapport  $I = \log (B)/(BH^+)$  a été mesuré avec un spectrophotomètre Transonic 20.

En effet,

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

$D_B$ ,  $D_{BH^+}$  et  $D$  sont respectivement les densités optiques de solution d'indicateur sous sa forme totalement basique, totalement acide et celle que l'on observe dans les conditions de la mesure.  $\epsilon_B$ ,  $\epsilon_{BH^+}$  et  $\epsilon$  sont les coefficients d'extinction moléculaire de  $B$ ,  $BH^+$  et du mélange  $B + BH^+$  à mesurer.

Le Tableau 8 résume les variations de  $H_0$  lorsque la quantité de  $\text{SnCl}_4$  ajoutée, augmente. Les mesures ont été effectuées avec les indicateurs cités: le recouvrement est bon.

#### Corrélation entre $H_0$ et $\log [\text{SnCl}_4]$

En portant  $H_0$  en fonction de  $\log (\text{SnCl}_4)$ , il apparaît la relation suivante (cf Fig 4)  $-H_0 = x \log (\text{SnCl}_4) + B$ .

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>J. Guenzet et M. Camps, *Tetrahedron Letters* 2647 (1972)
- <sup>2</sup>E. S. Gould, *Mechanism and structure in Organic Chemistry*, Holt, Rinehart et Winston, New York (1969) p. 514
- <sup>3</sup>D. J. Cram et G. S. Hammond, *Chimie Organique*, p. 362, Les Presses de l'Université, Laval, Québec (1963)
- <sup>4</sup>B. Tchoubar, *Les mécanismes réactionnels en Chimie Organique*, p. 148, Dunod, Paris (1968)
- <sup>5</sup>R. Corriu et J. Guenzet, *Tetrahedron* 26, 671 (1970)
- <sup>6</sup>R. Corriu, J. Guenzet, C. Rey et M. Camps, *Bull. Soc. Chim. France* 3679 (1970)
- <sup>7</sup>S. V. Zagorodnil, *Trudy Voronezh, Grosudant Univ.* 10, n°241 (1938)
- <sup>8</sup>T. B. Dorris, F. J. Sowa et J. A. Niewland, *J. Am. Chem. Soc.* 56, 2689 (1934)
- <sup>9</sup>H. L. Wunderly et F. J. Sowa, *J. Amer. Chem. Soc.* 59, 1010 (1937)
- <sup>10</sup>R. D. Morin et A. E. Bearnse, *Ind. Eng. Chem.* 43, 1596 (1951)
- <sup>11</sup>L. O. Raether, A. J. Lauck et H. R. Gramrath, *Ind. Eng. Chem.* 55, 133 (1963)
- <sup>12</sup>I. Kondokow, *J. prakt. Chem.* 48, 479 (1893)
- <sup>13</sup>M. N. Tilichenko, *Zhur. Obschei. Khim. SSSR* 20, 2233 (1950)
- <sup>14</sup>W. A. Lazier, Brevet US, 2,174,895, 3 Octobre 1940
- <sup>15</sup>H. G. Scheinder, Brevet US, 2,065,540, 27 Février 1940
- <sup>16</sup>R. J. L. Martin, *Austral. J. Chem.* 15, 409 (1962)
- <sup>17</sup>J. Guenzet, *Thèse, Université de Poitiers*, (1969)
- <sup>18</sup>M. Toumi, *Thèse, Université de Montpellier*, (1972)
- <sup>19</sup>L. P. Hammett et A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.* 54, 2182 (1932); F. Coussemant, M. Hellin et B. Torck, *Les fonctions d'acidité et leurs utilisations en catalyse acido-basique*, Gordon and Breach, Science Publishers Inc., New York, N.Y. 10011 (1969)
- <sup>20</sup>J. C. Jungers, *Cinétique Chimique Appliquée, Technip*, Paris, (1958)
- <sup>21</sup>M. Rault, *Ann. Chem. (Phys.)* 2, 66 (1884)
- <sup>22</sup>J. D. Stranathan et J. Strong, *J. Phys. Chem.* 31, 1420 (1927)
- <sup>23</sup>V. Gold et D. N. P. Satchell, *J. Chem. Soc.* 1918 (1958)
- <sup>24</sup>M. Zachrisson et I. Lindqvist, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 14, 69 (1961)
- <sup>25</sup>M. I. Usanovich et E. I. Kalobanouskaya, *Izvest. Akad. Nauk., SSSR* 21, 228 (1948)
- <sup>26</sup>I. T. Sumaroskova et I. G. Litvyak, *Izvest. Sektors Drug. Blagorod Metal.* 27, 127 (1952)
- <sup>27</sup>S. Bruckenstein, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 307 (1960)
- <sup>28</sup>O. A. Osipov, G. S. Somafala et E. I. Glusko, *Zhur. Obshchei. Khim.* 27, 1428 (1957)
- <sup>29</sup>P. Ram Chand, *Indian J. Chem.* 3, 207 (1965)
- <sup>30</sup>M. A. Paul et F. A. Long, *Chem. Rev.* 57, 1 (1957)
- <sup>31</sup>D. N. P. Satchell, *J. Chem. Soc.* 3910 (1958)
- <sup>32</sup>T. V. Medvedeva et I. G. Litvyak, *Zhur. Obshch. Khim.* 30, 1698 (1960)
- <sup>33</sup>J. P. H. Boyer, R. J. P. Corriu et R. J. M. Perz, *Tetrahedron* 27, 5255 (1971); *Ibid.* 27, 4335 (1971)
- <sup>34</sup>V. Gold, *Adv. Phys. Org. Chem.* 7, 259 (1969)
- <sup>35</sup>A. Vogel, *A text-book of practical Organic Chemistry*, 3e Edition, p. 240-43, Longmans, Green and Co., Ltd., London (1967)
- <sup>36</sup>D. D. Perrin, W. L. F. Armarego et D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, p. 121, Pergamon Press (1966)
- <sup>37</sup>*Handbook of Chemistry and Physics*, 49e Edition (1969)