

ETUDE CINÉTIQUE DE LA CATALYSE, DUE A SnCl_4 , DE L'ESTERIFICATION DES OLEFINES

J. GUENZET

Section de Chimie, F.A.S.T., U.N.B. B.P. 1897, Cotonou, République Populaire du Bénin

et

M. CAMPS^a

U.E.R. de Sciences, Université de Saint-Etienne, 23 rue du Docteur P. Michelon, 42100 Saint-Etienne, France

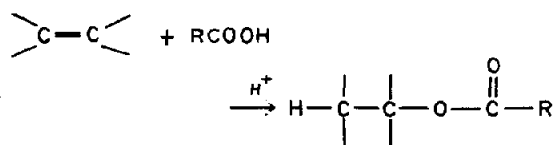
(Received in France 18 November 1977)

Résumé—L'estérification du cyclopentène, du cyclohexène, du cycloheptène et du cyclooctène *trans*, par les acides acétique, propionique et butyrique, a été étudiée par voie cinétique. Le catalyseur est SnCl_4 . Ce catalyseur subit une dégradation, ce qui complique l'analyse mathématique du processus réactionnel. Une méthode mathématique appropriée a été utilisée. Les constantes expérimentales de vitesse $k_{\text{ex},0}$ sont reliables aux fonctions d'acidité H_0 de Hammett, dues à la dissolution de SnCl_4 , dans les acides carboxyliques cités: $\log k_{\text{ex},0} = \epsilon H_0 + \delta$. Les effets isotopiques cinétiques de solvant montrent que la catalyse acide est générale. Un mécanisme réactionnel a été proposé pour expliquer les faits relevés. L'équation cinétique répond à toutes les implications mathématiques du mécanisme proposé.

Abstract—Esterification of cyclopentene, cyclohexene, cycloheptene and *trans* cyclooctene, with acetic, butyric and propionic acids, has been studied by a kinetic method. SnCl_4 is the catalytic agent. SnCl_4 undergoes a degradation which complicates the mathematical analysis of the reaction process. An appropriate mathematical method has been used. The experimental rate constant is connected with Hammett acidity function, H_0 , given by dissolution of SnCl_4 in carboxylic acids: $\log k_{\text{ex},0} = \epsilon H_0 + \delta$. The kinetic isotope effects of solvent show that general acid catalysis is implied. A reaction mechanism has been put forward to explain every observed fact. The kinetic equation accounts for every mathematical implication of the mechanism.

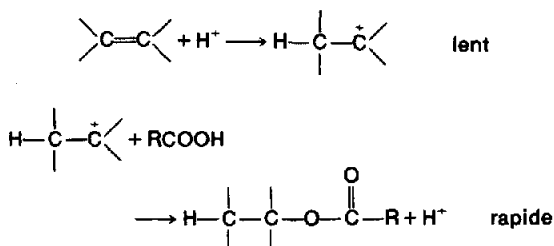
INTRODUCTION

L'addition électrophile d'acides carboxyliques aux oléfines catalysée par les acides de Brønsted forts, a été étudiée, principalement, par Corriu et Guenzet,^{1,4} ainsi que par Coussemant.⁵

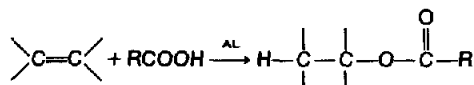


Ces auteurs ont montré que les constantes expérimentales de vitesses, k_{ex} , sont reliables aux fonctions d'acidité, H_0 , de Hammett, par la relation: $\log k_{\text{ex}} = \epsilon H_0 + \delta$.

Cette réaction est régie par une catalyse acide générale, le transfert de protons constitue l'étape lente du mécanisme:



Cette addition peut être, aussi, catalysée par les acides de Lewis:^{6a}



AL = BF_3 , TiCl_4 , FeCl_3 , ZnCl_2 , AlCl_3 et SnCl_4 .

Nous avons montré^{6b,c} que les acides de Lewis réagissent avec les acides carboxyliques pour donner des complexes acides, alors que ces mêmes acides de Lewis sont sans action sur les oléfines utilisés (le cyclohexène et ses homologues). La catalyse est donc protonique de fait. Les complexes due type $\text{Al}(\text{RCOOH})_n$ sont à l'origine de la catalyse relevée. Dans le case où l'acide de Lewis est SnCl_4 , la démonstration de la nature protonique de la catalyse est rendue complexe à cause d'un phénomène de dégradation du catalyseur.

Dans les articles antérieurs,^{6a-c} nous avons pris le parti de ne considérer que l'aspect catalytique du tétrachlorure d'étain. Pour que cela soit légitime, nous nous placions dans le cas où la variation de concentration en catalyseur pouvait être négligée, c'est-à-dire que nous ne prenions en compte que les tous premiers points expérimentaux des expériences cinétiques effectuées. La contrepartie de cette simplification était d'interdire l'analyse du phénomène dans sa totalité. La catalyse et la dégradation étaient implicitement considérées comme indépendantes.

Au cours de cet article, nous tenterons d'analyser le phénomène sous ces deux aspects. Un mécanisme réactionnel sera, ensuite, proposé en vue d'exprimer le phénomène dans sa globalité.

^aCe travail constitue une partie de la Thèse d'état es Sciences Physiques de cet auteur, soutenue le 12 Septembre 1977.

Tableau 1. Correspondance entre les concentrations de SnCl_4 , H_0 et les valeurs des constantes expérimentales de vitesse $k_{\text{ex},0}$. Solvant: acide acétique. C_5 : cyclopentène, C_6 : cyclohexène, C_7 : cycloheptène, C_8 : cyclooctène *trans*. $k_{\text{ex}} = k_{\text{ex},0} 10^5$

[SnCl_4]	- H_0	C_5		C_6			C_7	C_8
		k'_{ex}	k_{ex}	k'_{ex}	k_{ex}	k'_{ex}	k_{ex}	k_{ex}
0,039	1,25	—	0,042	0,278	1,68	5,95	—	—
0,062	1,75	0,84	0,054	1,53	11,92	40,6	1,64	1,13
0,091	2,10	2,41	—	—	—	—	2,88	2,43
0,123	2,22	3,10	—	—	—	—	5,56	4,78
0,153	2,38	4,07	—	4,68	32,40	90,9	6,26	6,72
0,231	2,65	5,49	0,82	8,50	73,40	168	14,90	13,3
0,307	2,85	10,3	—	14,80	—	—	—	16,8
0,461	3,10	18,4	3,34	—	—	—	37,6	27,30
températures cinétiques		44°	25°	44°	64°	84°	44°	44°

Nous nous appuyons sur des mesures cinétiques pour lesquelles l'acide carboxylique sera pris comme réactif et solvant tandis que l'oléfine sera le cyclohexène ou un de ses homologues, SnCl_4 étant, bien entendu, le catalyseur.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

(a) Acidité des solutions de tétrachlorure d'étain dans les acides carboxyliques

La mise en solution de SnCl_4 , dans les acides acétique, propionique et butyrique, se traduit par un élévation considérable de l'acidité.

Nous avons mesuré les fonctions d'acidité H_0 de Hammett⁷ des binaires: acides carboxyliques- SnCl_4 . Une partie de ces Résultats a déjà été publiée.⁸ Les indicateurs utilisés ont été: Nitro-2 aniline ($\text{pK}_a = 0,30$); Chloro-4 nitro-2 aniline ($\text{pK}_a = -1,03$); Chloro-2 nitro-4 aniline ($\text{pK}_a = -1,12$); Dichloro-2 nitro-6 aniline ($\text{pK}_a = -3,00$). Ces pK_a ont été déterminés par rapport au pK_a de la Chloro-4 nitro-2 aniline, en utilisant la méthode de chevauchement,⁹ (cf. Tableaux 1-3).

Cette acidité est due à la formation de complexe du type $\text{SnCl}_4(\text{RCOOH})_n$. Dans le cas de l'acide acétique, nous avons isolé, par distillation sous pression réduite, un distillat de formule $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{CH}_3\text{COOH})_4$. Il reste un résidu de formule $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$, (cf. Partie expérimentale).

(b) Equation des vitesses de la réaction d'estérification et d'hydrochloration des oléfines; détermination des constantes expérimentales de vitesse; principe de la méthode utilisée

Dans un travail antérieur,^{6b,c} nous avons montré que:

$$-\frac{d[\text{oléfine}]}{dt} = k_{\text{ex}} [\text{oléfine}].$$

Tableau 2. Correspondance entre les concentrations en SnCl_4 , H_0 et les valeurs des constants expérimentales de vitesse $k_{\text{ex},0}$ - Solvant: acide propionique

[SnCl_4]	0,0408	0,0815	0,165	0,262	0,346	0,510
- H_0	1,50	2,04	3,04	2,48	4,00	4,20
$k_{\text{ex},0} 10^5$	0,353	1,27	8,709	20,98	43,45	83,94

Tableau 3. Correspondance entre les concentrations en SnCl_4 , H_0 et les valeurs des constantes expérimentales de vitesse $k_{\text{ex},0}$ - Solvant: acide butyrique

[SnCl_4]	0,0601	0,150	0,210	0,301	0,451	0,601
- H_0	2,12	2,92	3,24	3,55	3,90	4,15
$k_{\text{ex},0} 10^5$	0,879	6,69	16,59	34,99	66,07	78,88

La constante expérimentale de vitesse k_{ex} croît avec la concentration en tétrachlorure d'étain.

k_{ex} peut être tenu pour constant pour autant qu'il en soit de même de la concentration en tétrachlorure d'étain.

En effet, cette concentration varie puisqu'il apparaît, à côté de l'acétate de cyclohexyle, du chlorure de cyclohexyle. Ce dernier produit ne peut se former qu'au détriment du catalyseur, d'où:

$$[\text{SnCl}_4] = [\text{SnCl}_4]_0 - [\text{chlorure de cyclohexyle}].$$

L'équation cinétique devant, alors, s'écrire:

$$v = -\frac{d[\text{oléfine}]}{dt} = k\Phi([\text{SnCl}_4])[\text{oléfine}]$$

$$k_{\text{ex}} = k\Phi([\text{SnCl}_4]) - \frac{d(a-x)}{dt} = k\Phi([\text{SnCl}_4]_0 - y)[a-x]$$

où $x = y + z$

y: concentration en chlorure de cyclohexyle
z: concentration en acétate de cyclohexyle

pour

$$t = 0 \quad v = v_0$$

$$x = y = 0$$

$$k_{\text{ex}} = k_{\text{ex},0} = k\Phi([\text{SnCl}_4]_0)$$

$$k_{\text{ex},0} = \frac{v_0}{a}$$

Pour obtenir v_0 , il est difficile d'utiliser le graphe $x = f(t)$, pour en tirer la valeur du coefficient angulaire de la tangente à l'origine. En effet, les premiers points expérimentaux sont entachés d'une erreur relative importante sur le temps et en pratique il est hasardeux de déterminer graphiquement la tangente à l'origine.

v_0 Représente la dérivée à l'origine de la dépendance expérimentale $x = f(t)$, qui prend la valeur x_i aux abscisses t_i ($i = 1 \dots n$), n est de l'ordre de 10.

Le graphe de la courbe $f(t)$ est croissant et concave puisque $f(t)$ est monotone et tend vers a lorsque $t \rightarrow \infty$. Pour déterminer v_0 , on procèdera d'abord au lissage des points (x_i, t_i) où $i = 1 \dots n$, au moyen d'un polynôme P (cf. Annexe) de degré 3 concave pour $t > 0$

$$P(t) = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3$$

$$P'(0) = v_0$$

$$v_0 = a_1$$

$$k_{\text{ex},0} = \frac{a_1}{a}$$

Plus précisément:

$$\hat{k}_{ex,0} = \frac{a_1}{\hat{a}}$$

On utilise le signe ^ pour indiquer qu'il s'agit de valeurs obtenues de Manière indirecte. \hat{a} est la valeur extrapolée pour $t=0$ de la concentration en oléfine; ces valeurs concordent à 5% près avec celles déduites des masses d'oléfine employée, (cette petite variation est due à une polymérisation cationique rapide mais de faible extension, qui s'effectue dans les toutes premières secondes d'une expérience cinétique qui dure plusieurs heures, en général.).

(c) Dépendance liant $\hat{k}_{ex,0}$ et $[SnCl_4]_0$

Les Figs. 1 et 2 montrent que $\hat{k}_{ex,0}$ est une fonction d'allure parabolique de la concentration analytique en SnCl₄. En fait, $\hat{k}_{ex,0} = k[SnCl_4]_0^n$.

On vérifie la validité de cette équation en portant $\log \hat{k}_{ex,0}$, en fonction de $\log [SnCl_4]_0$.

La Fig. 3 montre que $\log \hat{k}_{ex,0}$ est une fonction linéaire du logarithme de la concentration initiale en tétrachlorure d'étain. On en déduit n.

Lorsque le solvant est l'acide acétique, on observe $n = 1,62; 1,85; 1,68$ et $1,73$, respectivement pour le cyclopentène, le cyclohexène, le cycloheptène et le cyclooctène *trans*.

Avec les acides propionique et butyrique solvant, on relève $n = 2,30$ et $1,96$, respectivement, l'oléfine étant, alors, le cyclohexène.

(d) Dépendance entre $\hat{k}_{ex,0}$ et H_0

En portant $\log \hat{k}_{ex,0}$, en fonction de H_0 , (cf. Tableaux 1-3), on obtient des droites, (cf. Fig. 4), ce qui vérifie:

$$\log \hat{k}_{ex,0} = \epsilon H_0 + \delta$$

ϵ est peu différent de la valeur théorique -1 . $\epsilon = -0,94, -1,02, -1,03, -1,06$ pour le cyclopentène, le cyclo-

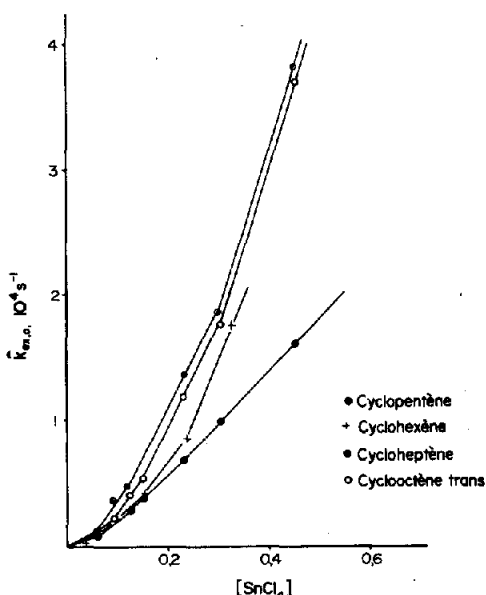


Fig. 1. Variation de $\hat{k}_{ex,0}$ en fonction de la concentration en SnCl₄ - $t^0 = 44^{\circ}$; solvant: acide acétique; oléfines: cyclopentène, cyclohexène, cycloheptène, cyclooctène *trans*.

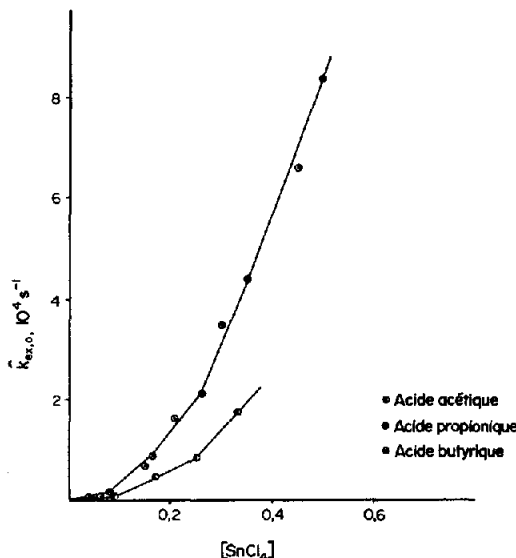


Fig. 2. Variation de $\hat{k}_{ex,0}$ en fonction de la concentration en SnCl₄; solvants: acides acétique, propionique et butyrique; oléfine: cyclohexène.

hexène, le cycloheptène et le cyclooctène *trans*, dans l'acide acétique; $\epsilon = -0,83$ et $-1,10$ pour l'acide propionique et butyrique, l'oléfine étant le cyclohexène.

(e) Effet isotopique cinétique de solvant

$(\hat{k}_{ex,0})_H$ et $(\hat{k}_{ex,0})_D$ sont les constantes expérimentales de vitesse déterminées, à concentration égale en SnCl₄, respectivement, dans l'acide acétique ordinaire et dans l'acide acétique monodéutérié CH₃COOD. Le Tableau 5 montre que $[(\hat{k}_{ex,0})_H/(\hat{k}_{ex,0})_D]$ est supérieur à 1, ce qui indique que le proton ou le deutéron échangé est impliqué dans le complexe activé de l'étape lente. La catalyse est générale.^{10,11}

Le rapport $[(\hat{k}_{ex,0})_H/(\hat{k}_{ex,0})_D]$ est fonction du degré de transfert du proton (ou du deutéron) dans le complexe de transition, ce degré de transfert est fonction de la nature de l'oléfine utilisée.^{12,13}

(f) Equation théorique des vitesses

La relation:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k\Phi ([SnCl_4]_0 - y)(a-x)$$

peut être explicitée en tenant compte de la dépendance liant la concentration analytique en tétrachlorure d'étain à la constante expérimentale de vitesse:

$$\frac{dx}{dt} = k ([SnCl_4]_0 - y)^n (a-x).$$

Si l'on examine maintenant le rapport α (cf. Tableaux 6 et 7) $\alpha = z/y$ établi par analyse chromatographique des produits obtenus, on constate que le rapport des concentrations acétate (z) sur chlorure de cyclohexyle (y) est peu sensible aux conditions opératoires.

Les valeurs de α fluctuent assez peu autour de la valeur moyenne $\alpha = 1,0$, alors que les autres paramètres concentration initiale en tétrachlorure d'étain et concentration initiale en cyclohexène varient dans un rapport de

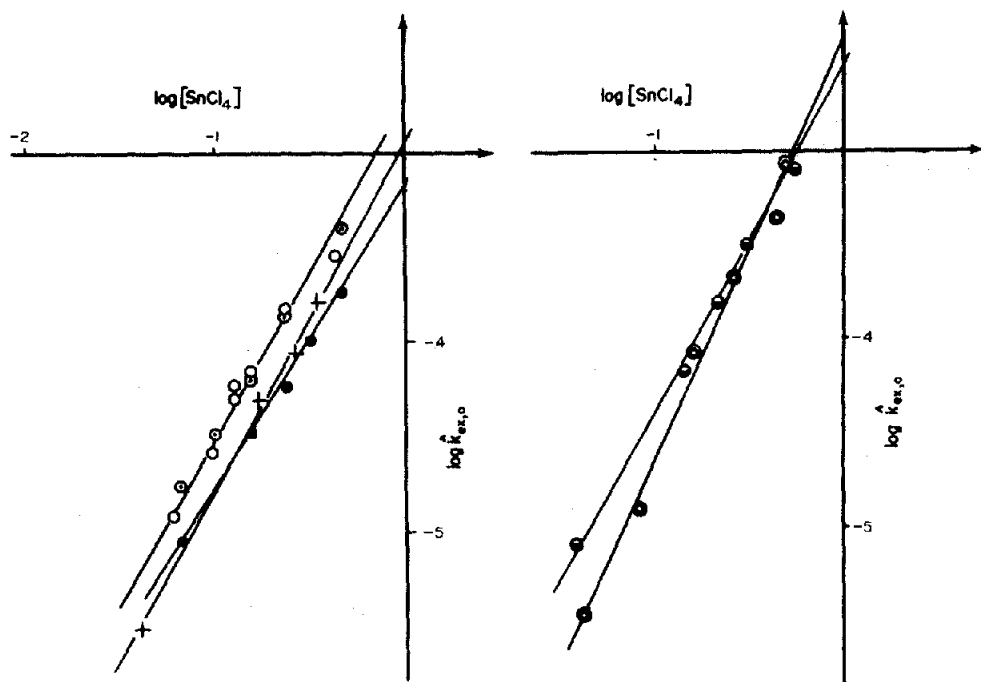


Fig. 3. Dépendance entre $\log k_{ex,0}$ et $\log [SnCl_4]_0$; oléfines: ●, cyclopentène; +, cyclohexène; ○, cycloheptène; ○, cyclooctène *trans*, dans solvant: acide acétique; ⊙, cyclohexène dans solvant: acide propionique; ⊚, cyclohexène dans solvant: acide butyrique.

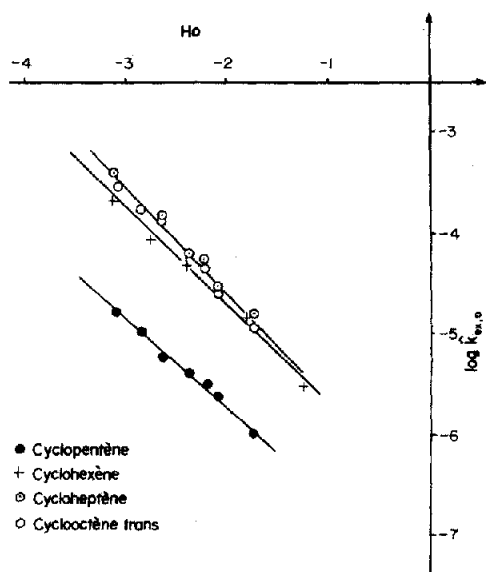


Fig. 4. Dépendance liant $\log k_{ex,0}$ et H_0 ; oléfines: cyclopentène, cyclohexène, cycloheptène, cyclooctène *trans*; solvant: acide acétique.

1 à 10. D'autre part, α n'est pas beaucoup modifié par l'avancement de la réaction.

Une étude statistique pratiquée sur les valeurs α consignées par les Tableaux 6 et 7 (analyse de variance) montre que ces résultats expérimentaux ne permettent pas d'affirmer l'existence d'une corrélation entre α et les concentrations en cyclohexène ou en $SnCl_4$. Il en est de même si l'on recherche une corrélation entre α et l'avancement de la réaction.

Nous pouvons donc faire l'hypothèse que ce rapport α est pratiquement constant et égal à 1 (moyenne 1,00 et 1,06)

$$\frac{z}{y} = 1$$

$$z + y = x$$

Tableau 4. Comparaison de $-pe$ et de n

oléfine	C ₅	C ₆	A C ₇	C ₈	P C ₆	B C ₆
ϵ	-0,94	-1,02	-1,03	-1,06	-0,83	-1,10
p	1,70	1,70	1,70	1,70	2,80	1,88
$-\epsilon p$	1,60	1,73	1,75	1,80	2,32	2,07
n	1,62	1,85	1,68	1,73	2,30	1,96

A, acide acétique; P, acide propionique; B, acide butyrique.

Tableau 5. Effets cinétiques isotopiques de solvant. $k_{ex,H}$: constante initiale de vitesse pour l'acide acétique solvant; $k_{ex,D}$: constante initiale de vitesse pour l'acide acétique monodeutérioré solvant; concentration initiale en tétrachlorure d'étain: $0,300 M \times l^{-1}$

Alcènes	Cyclopentène	Cyclohexène	Cycloheptène	Cyclooctène <i>trans</i>	Heptène-1
$k_{ex,H}$	$1,03 \times 10^{-4}$	$1,22 \times 10^{-4}$	$1,27 \times 10^{-4}$	$1,68 \times 10^{-4}$	$0,340 \times 10^{-4}$
$k_{ex,D}$	$0,68 \times 10^{-4}$	$0,646 \times 10^{-4}$	$1,12 \times 10^{-4}$	$0,98 \times 10^{-4}$	$0,220 \times 10^{-4}$
$\frac{k_{ex,H}}{k_{ex,D}}$	1,52 ^a	1,89	1,13	1,71	1,55

^aRésultats identiques avec CD_3COOD (solvant).

Tableau 6. α: Rapport des concentrations acétate de cyclohexyle/chlorure de cyclohexyle pour différentes concentrations en cyclohexène et à des temps différents.^a Concentration initiale en tétrachlorure d'étain: 0,247 M × 1⁻¹ - Température: 44°

[Cyclohexène] ^b	0,057	0,079	0,101	0,202	0,302	0,400	0,606
30 m	—	1,16	1,01	0,94	1,04	1,06	0,95
1 h	0,98	1,10	1,50	1,30	1,13	0,97	0,92
2 h	0,95	1,03	—	0,93	0,93	0,97	0,93
24 h	1,12	1,25	1,27	1,00	1,12	1,08	1,06

^aα moyen: 1,06; ^bConcentration initiale en cyclohexène en M × 1⁻¹.

Tableau 7. α: Rapport des concentrations acétate de cyclohexyle/chlorure de cyclohexyle pour différentes concentrations analytiques en SnCl₄;^a a concentration initiale en cyclohexène: 0,390 M × 1⁻¹ température: 44°

[SnCl ₄] ^b	0,040	0,080	0,160	0,320	0,400	0,640	1,00
30 m	—	—	0,86	1,00	0,87	0,83	0,80
2 h	1,05	1,13	1,06	0,96	0,93	0,92	0,84
24 h	1,37	1,23	1,16	1,04	0,97	0,98	0,97

^aα moyen: 1,00; ^bConcentration initiale en SnCl₄ en M × 1⁻¹.

d'où

$$\frac{dx}{dt} = k \left([\text{SnCl}_4]_0 - \frac{1}{1+\alpha} x \right)^n (a-x)$$

Dans le cas du cyclohexène, n = 1,85 (cf. Tableau 4). Soit F(x) l'intégrale:

$$F(x) = \int \frac{dx}{([\text{SnCl}_4]_0 - 0,5 x)^{1,85} (a-x)} = kt$$

La Fig. 5 montre sur un exemple que F(x) est bien un fonction linéaire du temps. La constante k nous permet de calculer k_{ex,0} (constante théorique puisque s'appuyant sur l'hypothèse α = 1)

$$k_{ex,0} = k [\text{SnCl}_4]_0^{1,85}$$

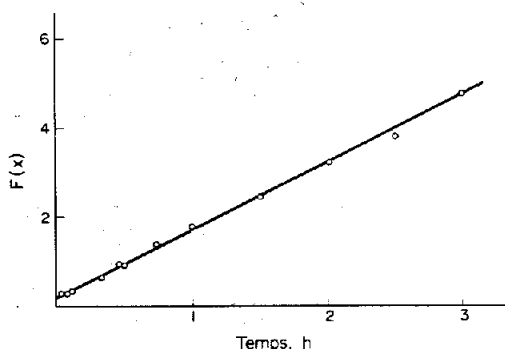


Fig. 5. F(x) = kt

$$F(x) = \int_0^x \frac{dx}{\left(A_0 - \frac{x}{1+\alpha} \right)^n (a-x)} \text{ portée en fonction du temps.}$$

Le Tableau 8, ci-dessous, confronte les constantes de vitesse expérimentales k_{ex,0} et théoriques k_{ex,0}.

On constate que k_{ex,0} et k_{ex,0} sont assez proches ce qui, avec la linéarité de F(x), valide l'équation différentielle proposée comme première approche du phénomène.

DISCUSSION ET MECANISMES REACTIONNELS

Les mesures cinétiques effectuées dans des conditions où les variations de concentrations analytiques en tétrachlorure d'étain ne peuvent plus être tenues pour négligeables, nous permettent de nous prononcer sur la nature de la catalyse ainsi que la réaction de dégradation du catalyseur.

En ce qui concerne la nature de la catalyse induite par SnCl₄, les résultats obtenus nous confortent dans nos conclusions antérieures.^{6b,c} SnCl₄ réagit avec les acides carboxyliques CH₃COOH, C₂H₅COOH et C₃H₇COOH. Les niveaux d'acidité s'élèvent considérablement pour atteindre les ordres de grandeur des solutions de titre correspondant d'acide protonique fort, dans ces solvants. Le complexe SnCl₄(CH₃COOH)₄ isolé paraît donc être à l'origine de cette acidité.

La littérature chimique fait état de travaux concernant l'étude des solutions de tétrachlorure d'étain dans l'acide acétique. Les propriétés de ces solutions sont expliquées par la présence de complexes du type SnCl(CH₃COOH)_n, où n = 2 pour Satchell et Satchell,¹⁴ n = 3 pour Stranathan et Strong,¹⁵ mais pour Murti et Husain,¹⁶ ainsi que pour Davidson¹⁷ n = 4.

La dépendance relevée entre k_{ex,0} et H₀: log k_{ex,0} = εH₀ + δ implique une dépendance directe entre l'acidité et la vitesse de la réaction d'estérification des oléfines, bien que les relations k_{ex,0} = k [SnCl₄]ⁿ semblent conférer au tétrachlorure d'étain un rôle de réactant.

En fait, il ne s'agit que d'une forme mathématique qui découle des relations liant les fonctions d'acidité des binaires SnCl₄-acide carboxylique⁸ h₀ = J[SnCl₄]^p où J et p sont des constantes et -log h₀ = H₀, k_{ex} = 10^δh₀^{-pε} ce qui entraîne: k_{ex} = cte[SnCl₄]^{-pε} où -pε ≠ n (cf. Tableau 4).

Les effets isotopiques cinétiques de solvant contribuent à préciser la nature de la catalyse acide relevée. Le rapport, ci-dessous, est supérieur à 1: [(k_{ex,0})_H/(k_{ex,0})_D] > 1.

Il s'en suit, suivant les analyses de Bigeisen,^{18a,b} Kresge,¹⁹ Gold,²⁰ reprises par Melander,¹¹ que la catalyse acide est générale. Le transfert de proton constitue l'étape lente de la réaction. Dans le cas où l'eau est solvant, il a été possible d'affiner la description de l'état de transition en faisant intervenir le degré de transfert du proton. De ce degré de transfert dépend la valeur du rapport (k_H/k_D). Dans un domaine proche celui de l'hydratation des oléfines, on relève de fortes variations de ce rapport qui varie de 4,49 (pour le paraméthoxystyrène)¹² à 1,45 (pour l'isobutène).²¹

Les oléfines utilisées étant assez semblables, il est plausible d'admettre que les degrés de transfert du proton ne varient que modérément, ce qui fournit des valeurs de [(k_{ex,0})_H/(k_{ex,0})_D] comprises entre 1,13 et 1,89.

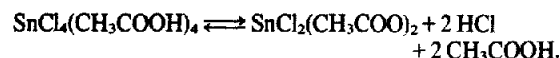
En ce qui concerne l'étude de la dégradation du

Tableau 8. Valeurs de quelques k_{ex,0} et k_{ex,0}, constantes de vitesses expérimentales et calculées

10 ⁵ · k _{ex,0}	0,93	1,40	1,20	0,74	5,04	5,14	11,60	10,8	11,0	8,90
10 ⁵ · k _{ex,0}	1,10	1,73	1,24	0,79	5,60	5,02	11,60	11,3	10,7	10,0

catalyseur, le fait dominant est la dépendance assez étroite qui relie les concentrations en chlorure et en acétate de cycloalcoyle. Aussi est-il difficile d'imaginer un mécanisme de l'hydrochloration indépendant de celui de l'estérification des oléfines.

Nous avons montré qu'en distillant, sous pression réduite, des solutions de tétrachlorure d'étain, on obtenait un distillat $\text{SnCl}_4(\text{CH}_3\text{COOH})_4$ et un résidu indistillable $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$; nous pensons que ce produit provient de la réaction:

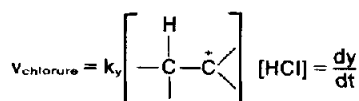
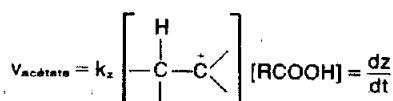


Lors de la distillation sous pression réduite, on élimine HCl et CH_3COOH , ce qui déplace l'équilibre vers la formation du dichloro diacétate d'étain.

Cependant, rien n'indique que, dans les conditions de nos mesures cinétiques, il existe une quantité notable d'acide chlorhydrique dissous.

Il faut noter que Raoult,²² qui a effectué les mesures cryoscopiques des solutions acétiques de tétrachlorure d'étain, conclut que SnCl_4 n'est pas dissocié dans ce solvant; ceci nécessite une concentration en acide chlorhydrique très faible. D'ailleurs, la quasi constance de α cadre mal avec une hydrochloration s'effectuant, essentiellement, par addition de cet acide chlorhydrique.

La catalyse étant générale, on aurait:

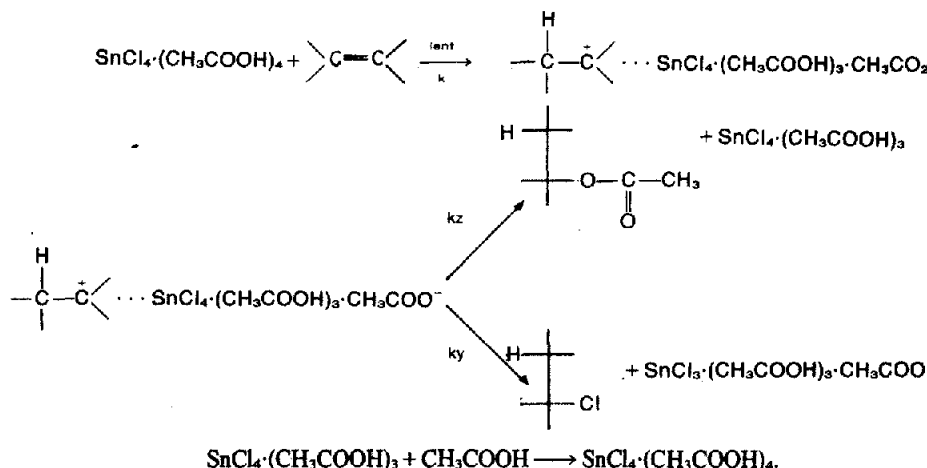


d'où

$$\frac{z}{y} = \frac{k_z[\text{RCOOH}]}{k_y[\text{HCl}]}$$

Or, la concentration en acide carboxylique demeure sensiblement constante (solvant), alors que la concentration en acide chlorhydrique ne pourrait que décroître, ce qui entrainerait $z/y \neq \text{cte}$, alors qu'expérimentalement $z/y = \text{cte}$.

Le mécanisme complet que nous proposons est en accord avec tous les faits expérimentaux relevés:



Il faut, ici, rappeler que dans l'acide acétique, comme dans l'acide propionique et butyrique, il n'existe pas d'ions libres, comme l'a montré Bruckenstein,²³ ce qui implique que le carbocation sera associé à un anion complexe. L'étape lente est la formation du carbocation comme le montrent les effets isotopiques cinétiques de solvant. La théorie du complexe activé, appliquée à la formation du carbocation, permet d'écrire:

$$v = \frac{\bar{k}T}{h} C^*$$

\bar{k} , T , h et C^* sont, respectivement, la constante de Boltzmann, la température absolue, la constante de Planck et la concentration du complexe activé.

$$v = \frac{\bar{k}T}{h} K^* \frac{a_{\text{oléfine}} \cdot a_{\text{SnCl}_4 \cdot (\text{CH}_3\text{COOH})_4}}{\nu^*}$$

K^* est la constante d'équilibre du complexe activé ν^* est le coefficient d'activité du complexe activé

$$h_0 = \frac{\nu_B}{\nu_{\text{BH}^+}} a_{\text{SnCl}_4 \cdot (\text{CH}_3\text{COOH})_4}$$

ν_B , ν_{BH^+} sont les coefficients d'activité de la base colorée (indicateur de Hammett) et de son acide conjugué, a est l'activité de $\text{SnCl}_4(\text{CH}_3\text{COOH})_4$.

$$\hat{k}_{\text{ex}} = \frac{\bar{k}T}{h} K^* \frac{\nu_{\text{oléfine}} \nu_{\text{BH}^+}}{\nu^* \nu_B} h_0$$

$$\log \hat{k}_{\text{ex},0} = -H_0 + \log \frac{\bar{k}T}{h} K^* \frac{\nu_{\text{oléfine}} \nu_{\text{BH}^+}}{\nu^* \nu_B}$$

Cette relation est compatible avec la relation expérimentale:

$$\log \hat{k}_{\text{ex},0} = \epsilon H_0 + \delta$$

On note pour ϵ un écart entre la valeur théorique -1 et les valeurs réellement relevées (cf. Résultats expérimentaux, § d).

Une abondante littérature montre qu'il en est, pratiquement, toujours ainsi: il existe, généralement, une dépendance linéaire pour les réactions acido-catalysées entre la constante expérimentale de vitesse et H_0 , mais

les valeurs de ϵ sont, en général, notablement différentes de -1, comme en témoignent les relevés de Bunnnett.^{24,25}

On retrouve, ainsi, le problème fréquemment traité²⁶ de la véritable signification de ϵ . Il est assez souvent avancé que c'est le rapport des coefficients d'activité $\gamma_{\text{substrat}} \gamma_{\text{BH}^+} / \gamma^{\text{H}^+} \gamma_{\text{B}}$, qui, de par sa variation régulière avec H₀, est à l'origine de l'écart relevé. C'est à dire:

$$-\text{H}_0 + \log \frac{\nu_{\text{catalyse}} \nu_{\text{BH}^+}}{\nu^{\text{H}^+} \nu_{\text{B}}} = \epsilon \text{H}_0.$$

L'utilisation de cette dernière égalité, reportée dans l'expression théorique de k_{ex} , permet d'obtenir:

$$k_{\text{ex}} = \frac{kT}{k} K^{\text{H}^+} h_0^{-\epsilon}.$$

Le remplacement de h_0 par la relation expérimentale $h_0 = J[\text{SnCl}_4]^p$ fournit:

$$k_{\text{ex}} = \frac{kT}{h} K^{\text{H}^+} J^{-\epsilon} [\text{SnCl}_4]^{-p\epsilon}$$

qui est de la même forme que l'expression expérimentale:

$$k_{\text{ex},0} = k[\text{SnCl}_4]^n$$

delaquelle découle l'expression de $k_{\text{ex},0}$.

Le Tableau 4 (cf. Partie expérimentale) montre que $-p\epsilon$ et n sont voisins.

PARTIE EXPERIMENTALE

Produits. Acides acétique, propionique et butyrique: Produits Merck, de pureté égale ou supérieure à 99%, distillés avant emploi. Les températures de fusion ont été choisies comme critère de pureté. Acide acétique deutérié CH₃CO₂D, préparé par action de D₂O sur l'anhydride acétique. Acide acétique CD₃CO₂D, produit Merck No. 2 902. Cyclopentène, cyclohexène obtenus par déshydratation du cyclopentanol et du cyclohexanol, après purification, les produits sont conformes aux données de la littérature.^{27a} Cycloheptène, cyclooctène trans, produits Fluka AG., après plusieurs distillations, on obtient un produit conforme aux données de la littérature.^{27b} Tétrachlorure d'étain, produit Prolabo, distillé sous atmosphère de CO₂ sec, conservé sous ampoule scellée. Les solutions de SnCl₄ sont constituées en versant rapidement le contenu d'une ampoule de 100 ml, dans, environ, 300 ml d'acide carboxylique. L'augmentation de masse est notée et le volume est complété à 1 litre. Cette solution sert, par dilution, à obtenir la solution de titre désiré.

Complexes acétiques de l'étain. Une solution à 20% de SnCl₄, dans l'acide acétique, est distillée sous pression réduite. A 48°, sous 1,5 mm de Hg, un liquide incolore distille (P₁), il reste dans le ballon, un solide blanc (P₂). P₁: RMN 2,60 ppm, -11,90 ppm; IR Très voisin de celui de l'acide acétique, carbonyle à 1770 cm⁻¹; Analyse; Calc.^a C 19,20 H 3,19 Cl 28,30 Sn 23,70; Tr. 18,95 3,23 29,14 23,86.

P₂: RMN Un seul singulet à 1,85 ppm; IR Pic à 1720 cm⁻¹; Analyse; Calc.^b C 15,60 H 1,95 Cl 23,20 Sn 38,60; Tr. 14,28 1,90 22,68 38,20.

Mesures cinétiques. La température du bain dans lequel est immergée l'enceinte réactionnelle est régulée à ±0,1°.

On ajoute à une prise d'essai de mélange dont on étudie la cinétique un léger excès de solution acétique de brome. Après 2-3 min on ajoute un excès d'iodure de potassium, l'iode est dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium.

Mesures de H₀. Les mesures des fonctions d'acidité de Hammett

$$\text{H}_0 = pK_a - \log \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

nécessitent la mesure des rapports ([BH⁺]/[B]) pour chaque concentration de SnCl₄:

$$\frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} = \frac{D_B - D}{D - D_{\text{BH}^+}}$$

où D_B et D_{BH⁺} sont, respectivement, les densités optiques des solutions de l'indicateur (cf. Résultats expérimentaux) sous forme entièrement basique entièrement acide et dans les conditions de la mesure. Ces mesures sont effectuées au voisinage du maximum de l'absorption avec un spectrophotomètre Transonic 20. Les valeurs utiles de H₀ sont portées dans les Tableaux 1-3.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Corriu et J. Guenzet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4271 (1968); ^bR. Corriu et J. Guenzet, *Tetrahedron* 26, 671 (1970).
- 2 R. Corriu et J. Guenzet, *Tetrahedron Letters* 6083 (1968).
- 3 ^aR. Corriu, J. Guenzet et C. Reye, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1099 (1970); ^bR. Corriu, J. Guenzet et R. Reye, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1107 (1970); ^cR. Corriu, J. Guenzet et C. Reye, *C.R. Acad. Sci.* 270, 566 (1970).
- 4 R. Corriu, J. Guenzet, M. Camps et C. Reye, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3679 (1970).
- 5 ^aM. Mollard, B. Torck, M. Hellin et F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 83 (1966); ^b1188 (1966).
- 6 ^aJ. Guenzet et M. Camps, *Tetrahedron Letters* 2647 (1972); ^bJ. Guenzet et M. Camps, *Tetrahedron* 40, 849 (1974); ^cJ. Guenzet et M. Camps, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3167 (1973).
- 7 L. P. Hammett, *Physical Organic Chemistry, Reaction Rates, Equilibria and Mechanisms*, 2ème édition, p. 267 (1970).
- 8 J. Guenzet, M. Camps et M. Toumi, *C.R. Acad. Sci.* 274, 1211 (1972).
- 9 F. Coussemant, M. Hellin et B. Torck, *Les fonctions d'acidité et leurs utilisations en catalyse acido-basique*, Gordon & Breach, New York (1969).
- 10 R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, chap. XI, Ithaca, New York (1959).
- 11 L. Melander, *Isotope Effects on Reaction Rates*. Ronald Press, New York (1960).
- 12 J. C. Simandoux, B. Torck, M. Hellin et F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4410 (1972).
- 13 P. Salomaa, A. Kankaanpera et M. La Junen, *Acta Chem. Scand.* 20, 1790 (1966).
- 14 D. P. N. Satchell et R. S. Satchell, *Chem. Rev.* 69, 251 (1969).
- 15 J. D. Stranathan et J. Strong, *J. Phys. Chem.* 31, 1420 (1927).
- 16 C. N. Murti et S. Husain, *J. Osmania Univ. Coll.* 1, 87 (1933).
- 17 A. W. Davidson, *J. Phys. Chem.* 34, 1215 (1930).
- 18 ^aJ. Bigeleisen et M. Mayer, *J. Chem. Phys.* 15, 261 (1947); ^bJ. Bigeleisen, *J. Chem. Phys.* 17, 675 (1949).
- 19 A. J. Kresge, *Pure Appl. Chem.* 8, 243 (1964).
- 20 V. Gold, *Adv. Phys. Chem.* 7, 259 (1969).
- 21 V. A. Gold et M. A. Kessick, *J. Chem. Soc.* 6718 (1965).
- 22 M. Raoult, *Ann. Chim. (Phys.)* 2, 66 (1884).
- 23 S. Bruckenstein, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 307 (1960).
- 24 J. F. Bunnnett, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 4956 (1961).
- 25 J. F. Bunnnett et F. P. Oslen, *Can. J. Chem.* 44, 1917 (1966).
- 26 ^aA. J. Kresge, R. A. More O'Ferrall, L. E. Hakka et V. P. Vitullo, *Chem. Comm.* 3, 46 (1965); ^bF. Coussemant, *J. Chim. Physiochim. Bio.* 69, 100 (1972); ^cR. Corriu et C. Reye, *Tetrahedron* 30, 3935 (1974).
- 27 *Handbook of Chemistry and Physics*, 52nd Edn, Chemical Rubber, Ohio (1971-1972), °C 259; °C 254.
- 28 Cette partie mathématique, ainsi que les programmes de calculs, sont dus à l'obligeance de Monsieur R. Pupier, Maître de Conférences en mathématiques à l'Université de Saint-Etienne, France.

^a Sur la base de SnCl₄·(CH₃COOH).

^b Sur la base de SnCl₂(CH₃COO)₂.

ANNEXE

Recherche du polynôme $P(t)$.²⁸ On recherche un polynôme: $P(t) = a_0 + a_1t + a_2t^2 + a_3t^3$ dont la courbe représentative est concave pour $t > 0$ et qui approche au mieux, au sens des moindres carré, les points expérimentaux $(t_1, x_1) \dots (t_n, x_n)$, dans l'intervalle de temps $0, t_n$. On doit, donc, trouver les constantes a_0, a_1, a_2, a_3 qui rendent minimum la quantité suivante:

$$S^2 = \sum_{i=1}^n (x_i - (a_0 + a_1t_i + a_2t_i^2 + a_3t_i^3))^2$$

avec la condition $P''(t) < 0$ si $t > 0$,

$$[1] \begin{cases} a_2 \leq 0 \\ a_3 \leq 0 \end{cases}$$

Résumé de la méthode:

On détermine d'abord un nombre réel a_0^0 , qui rend minimum:

$$\sum_{i=1}^n (x_i - a_0)^2.$$

Puis, un nombre a_1^0 , qui rend minimum:

$$\sum (x_i - a_0^0 - a_1t_i)^2.$$

Puis, a_2^0 , qui rend minimum:

$$\sum (x_i - a_0^0 - a_1^0t_i - a_2t_i^2)^2.$$

Puis, enfin, a_3^0 , qui rend minimum:

$$\sum (x_i - a_0^0 - a_1^0t_i - a_2^0t_i^2 - a_3t_i^3)^2.$$

Puis, on recommence en déterminant a_0^1 , qui rend minimum:

$$\sum (x_i - a_0 - a_1^0t_i - a_2^0t_i^2 - a_3^0t_i^3)^2,$$

etc. Un critère d'arrêt permet d'obtenir une bonne approximation des constantes a_0, a_1, a_2 et a_3 .

Remarque. Si, au cours du calcul, on trouve $a_2^k \geq 0$ ou $a_3^k \geq 0$, on le remplace par 0 pour satisfaire la condition [1].

Recherche de \hat{a} . La mesure effectuée est celle de $y = a - x$ (oléfine restant à l'instant t). Si l'on donne une valeur a' proche de a , l'on détermine le polynôme P , non mus avec la variable x , mais avec la variable $a' = a' - a + x$.

Ainsi, l'on obtiendra:

$$x' = a_0 + a_1t + a_2t^2 + a_3t^3$$

d'où

$$x = a_0 + a - a' + a_2t^2 + a_3t^3.$$

Comme, théoriquement, $t = 0$ entraîne $x = 0$, l'on a:

$$\hat{a} = a' - a_0.$$