

243. Substitution électrophile aromatique dans l'anhydride sulfureux liquide. Influence de la concentration en bromure et rôle du solvant sur la réactivité des anisoles au cours de la réaction de bromation

par Paul Castellonès¹⁾ et Pierre Villa*

Laboratoire de Chimie Organique et de Cinétique, U. E. R. des Sciences Exactes et Naturelles, Université de Picardie, 33, rue Saint-Leu, F-80039 Amiens Cedex

(5.IV.84)

Electrophilic Aromatic Substitution in Liquid Sulfur Dioxide. Kinetic Dependence of Rate on the Bromide Concentration and Influence of the Solvent during the Course of the Reaction

Summary

On the basis of the reported data for bromination of anisole and eleven of its derivatives in liquid SO₂, it was shown that, with a large excess of bromide, the rate of reaction, obeys a first-order law. Rate constants thus obtained do not discriminate between the two different forms of bromide, e.g. Br₂ and Br₃⁻ present as the A⁺Br₃⁻ form, and corrections were made by use of the apparent equilibrium constant *K'* for tribromide formation. The variations of rate constants with initial concentration of bromide has been studied and the effect results in a retardation of the bromination rate. Moreover, the ratio [Br₂]/[A⁺Br⁻]_T, which is constant during an experiment, varies with initial bromide concentrations, this variation affecting the total rate. To account for the bromide effect on the reactivity, variations of $k_g^{o,p} \{1 + K' [A^+Br^-]_T\} VS [A^+Br^-]_T$ were studied over a 0.01 to 1M range of bromide concentration. The mechanism proposed shows that liquid SO₂ helps the reactive intermediate to be deprotonated and because of solvation of reactive species this step would probably be rate determining. Bromination by molecular bromine is more sensitive to substituent effects in liquid SO₂ than in water. This result is ascribed to the +M effect of the methoxy group which increases the conjugation of *ortho*-substituted derivatives ($\rho_p^+ = -7.83$; $\rho_o^+ = -10.47$).

Introduction. – L'étude cinétique de la bromation dans l'anhydride sulfureux liquide, de méthoxybenzènes substitués nous a permis d'établir deux corrélations paramétriques réactivité/structure relatives aux dérivés *ortho* et *para* substitués [1]. Leurs pentes respectives ρ_p^+ et ρ_o^+ traduisent, pour la réaction étudiée, une sélectivité élevée. Celle-ci est attribuée d'une part, à l'influence prépondérante du solvant qui défavorise les interactions de résonance, d'autre part à l'apparition dans l'état de transition d'une charge positive élevée sur le centre réactionnel. Cependant ces résultats n'apportent

¹⁾ Travail de thèse; présenté à l'*Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft* à Berne le 14 octobre 1983.

aucune indication ni sur la nature de l'étape déterminante ni sur le rôle des entités bromantes. Ces questions sont abordées dans ce travail à l'aide de l'effet cinétique du bromure de tétraméthylammonium présent dans le milieu, et des corrélations paramétriques réactivité/structure.

La méthode dite de «l'effet de bromure» est un moyen classique d'étude du mécanisme d'addition ou de substitution électrophile [2–12]. En effet, la présence de bromure modifiant la constante de vitesse de bromation, il paraît nécessaire de rechercher sa valeur en l'absence de ces ions. Cette valeur ne peut être atteinte directement car, pour une concentration initiale nulle en bromure, la loi de la vitesse devient complexe par suite de la libération de A^+Br^- au cours du processus. Mais on peut l'obtenir en extrapolant à $[A^+Br^-]_0 = 0$ les résultats obtenus avec plusieurs concentrations initiales en bromure. Nous établissons dans ce but, à partir d'un schéma réactionnel général de type SE_2 l'expression de la constante de vitesse qui est une relation mathématique complexe dans laquelle interviennent les constantes élémentaires du processus réactionnel. Moyennant une série d'hypothèses, nous simplifierons cette relation et les graphes des expressions obtenues seront comparés aux courbes expérimentales qui traduisent l'influence du bromure sur la réactivité.

En milieu aqueux ou dans des solvants plus polaires que l'eau, cette influence se manifeste essentiellement sur la force ionique du milieu, sur la réactivité et sur l'équilibre de formation de Br_3^- . Le rôle de ce dernier comme agent électrophile reste encore controversé. Pour certains auteurs [2] [3], Br_3^- n'intervient pas dans la réaction électrophile. Par contre, pour *Kozak et al.* [13] sa réactivité est comparable à celle du brome au cours de la bromation des hydroxy-8-quinoléines, et pour *Alexander* [14] elle est 50 fois supérieure avec les *p*-hexadécylphénols. Des mesures précises de constantes absolues de vitesse ont permis à *Dubois, Uzan & Alcais* [11] de montrer que la bromation des *N,N*-diméthylanilines substituées est 16 fois plus rapide par Br_2 que par Br_3^- ; par ailleurs, avec les anisoles substitués il apparaît selon *Dubois & Aaron* [12] que si la bromation par Br_3^- est plus sélective que par Br_2 , le pouvoir électrophile du brome est par contre 10 fois plus élevé.

En milieu aprotique, les phénomènes d'ionisation et d'association qui affectent la réactivité des espèces réagissantes accroissent encore la complexité du problème. C'est le cas de l'anhydride sulfureux liquide ($d = 17$ à -20°), dont le caractère électrophile et le pouvoir solvatant, sont susceptibles de modifier l'étape déterminante du mécanisme réactionnel communément admis.

Résultats. – Les constantes de vitesse absolues $k_g^{o,p}$ de bromation de neuf méthoxybenzènes monosubstitués sont mesurées dans SO_2 liquide à -23° par la méthode potentiométrique [15]. Les concentrations initiales en bromure de tétraméthylammonium que nous écrirons $[A^+Br^-]_0^2$ sont comprises entre 0,01 et 1M. L'étude graphique de la variation de

$$k_g^{o,p} = f[A^+Br^-]_T$$

²⁾ Les constantes globales de vitesse (exprimées en $M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), sont notées $k_g^{o,p}$. L'indice *g* indique qu'elles se rapportent à la bromation par $\{Br_2 + [A^+Br_3^-]_T\}$; l'exposant *o,p* signifie qu'elles concernent la réactivité de l'ensemble des sites du noyau aromatique. Dans le cas où l'on s'intéresse à un site unique, celui-ci est précisé en exposant; ainsi k_g^o ou k_g^p sont respectivement les réactivités du site en *ortho* et *para* du groupe méthoxy avec l'ensemble $\{Br_2 + [A^+Br_3^-]_T\}$.

montre, pour l'ensemble des composés, une décroissance de nature hyperbolique, lorsque la concentration en sel augmente (Fig. 1). En première approximation, l'équation de cette loi expérimentale peut s'écrire:

$$u = \frac{a}{x + b} \tag{1}$$

avec $x = [A^+Br^-]_T$ et $u = k_g^{o,p}$

Pour chaque composé *i*, les coefficients *a* et *b*, dont les valeurs sont rassemblées dans le *Tableau 1*, ont été déterminés à partir des valeurs expérimentales (x_i, u_i) par la méthode des moindres carrés. Les valeurs u_i de *u* recalculées à partir de *a* et *b* sont très proches des valeurs expérimentales, comme le laissent prévoir les coefficients de corrélation. Le modèle mathématique proposé paraît donc valable.

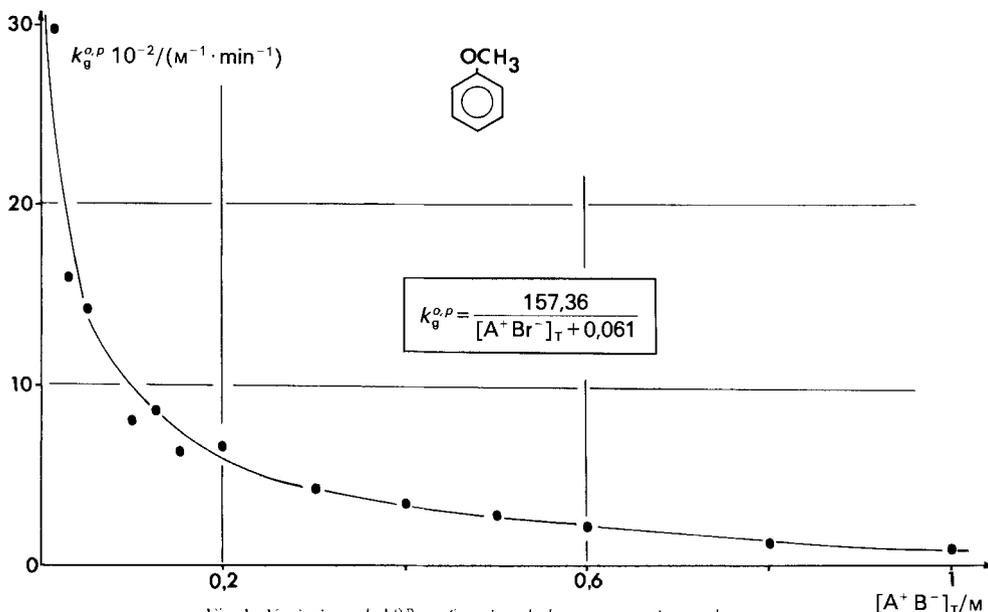
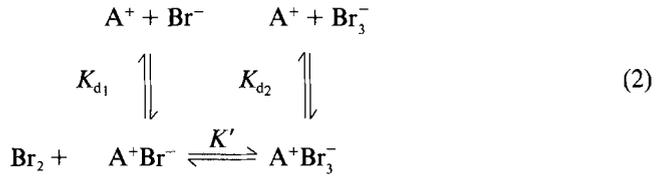


Fig. 1. Variations de $k_g^{o,p}$ en fonction de la concentration en bromure

Tableau 1. Valeurs des coefficients *a* et *b* contenus dans l'expression de *u*

	<i>a</i> [min ⁻¹]	<i>b</i> [M]	Coefficient de corrélation <i>r</i>
H	157,4	0,061	0,993
Me-C(2)	1497,3	0,09	0,993
Me-C(4)	8,90	0,109	0,998
Meo-C(4)	2,4	0,034	0,998
F-C(3)	3,59	0,020	0,999
Cl-C(2)	0,058	0,022	0,967
Cl-C(3)	0,675	0,03	0,951
Br-C(2)	0,069	0,037	0,998
Br-C(3)	0,471	0,002	0,974

1. Dans nos conditions expérimentales, l'influence de la concentration en sel ABr se manifeste sur l'équilibre (2) de constante K'



dans lequel les espèces A^+Br^- et A^+Br_3^- se trouvent sous forme de paires d'ions et d'ions libres aux concentrations totales respectives

$$[\text{A}^+\text{Br}^-]_{\text{T}} = [\text{Br}^-] + [\text{A}^+\text{Br}^-]$$

$$[\text{A}^+\text{Br}_3^-]_{\text{T}} = [\text{Br}_3^-] + [\text{A}^+\text{Br}_3^-]$$

et dont la constante d'équilibre K' déterminée expérimentalement [16] est

$$K' = \frac{[\text{A}^+\text{Br}_3^-]_{\text{T}}}{[\text{Br}_2][\text{A}^+\text{Br}^-]_{\text{T}}} = \frac{[\text{Br}_3^-] \left(1 + \frac{[\text{A}^+]}{K_{d2}}\right)}{[\text{Br}_2][\text{Br}^-] \left(1 + \frac{[\text{A}^+]}{K_{d1}}\right)} = 110\text{M}^{-1}$$

avec
$$K_{d1} = \frac{[\text{A}^+][\text{Br}^-]}{[\text{A}^+\text{Br}^-]} \text{ et } K_{d2} = \frac{[\text{A}^+][\text{Br}_3^-]}{[\text{A}^+\text{Br}_3^-]}$$

L'égalité précédente montre que si K' (qui ne peut être assimilée à la constante thermodynamique [16]) est dans nos conditions expérimentales indépendante de $[\text{A}^+]$, sa valeur sera constante quelle que soit $[\text{A}^+\text{Br}^-]_{\text{T}}$, si les inégalités simultanées ci-après sont satisfaites:

$$[\text{A}^+]/K_{d2} \gg 1 \quad \text{et} \quad [\text{A}^+]/K_{d1} \gg 1$$

ou

$$[\text{A}^+]/K_{d2} \ll 1 \quad \text{et} \quad [\text{A}^+]/K_{d1} \ll 1$$

Dans le premier cas l'expression de K' se réduit à:

$$K' = \frac{[\text{Br}_3^-]}{[\text{Br}_2][\text{Br}^-]} \cdot \frac{K_{d1}}{K_{d2}}$$

qui ne dépend que de la température. Dans le deuxième cas, on aura:

$$K' = \frac{[\text{Br}_3^-]}{[\text{Br}_2][\text{Br}^-]} = \text{Cte}$$

Par contre, lorsque $[A^+]$ possède une valeur numérique très proche de celles de K_{d1} ou de K_{d2} , K' devient dépendant de $[A^+Br^-]_T$. Nous avons déjà abordé cette discussion d'une manière différente [16]. Le bromure de tétraméthylammonium A^+Br^- est très soluble dans l'anhydride sulfureux liquide (solubilité supérieure à 5 moles par litre). On peut calculer, en utilisant la valeur de la constante de dissociation fournie par Tokura à 25° et sous pression ($K_{d1} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), la fraction de la concentration totale qui se trouve sous forme d'ions libres en équilibre avec des paires d'ions associés [17]:

$$[A^+Br^-]_T = [Br^-] + [A^+Br^-] = [A^+] + [A^+Br^-]$$

et déduire la valeur du rapport $[A^+]/K_{d1}$.

Le calcul consiste à résoudre l'équation

$$K_{d1} = \frac{[A^+]^2}{[A^+Br^-]_T - [A^+]}$$

Tableau 2

$[A^+Br^-]_T$ [M]	$[A^+]$ [M]	$100 \cdot [A^+]/[A^+Br^-]_T$	$[A^+]/K_{d1}$
5	$7 \cdot 10^{-2}$	1,4	50
1	$3,4 \cdot 10^{-2}$	3,4	28
0,5	$2,3 \cdot 10^{-2}$	4	20
0,2	$1,6 \cdot 10^{-2}$	8	13
0,1	10^{-2}	10	9
0,01	$5,8 \cdot 10^{-2}$	50	5

dans la gamme de concentrations en $[A^+Br^-]_T$ utilisées au cours de nos mesures. Les résultats sont consignés dans le Tableau 2. Ils justifient d'autant plus notre interprétation que nous avons utilisé pour K_{d1} une valeur certainement plus élevée que la valeur réelle (en phase liquide à -23°) et qui, à notre connaissance n'a jamais été déterminée. A titre d'exemple, si $K_{d1} \cong 10^{-4} \text{ M}$ le calcul donne:

$$[A^+]/K_{d1} = 10^2 \text{ pour } [A^+Br^-]_T = 1 \text{ M}$$

et

$$[A^+]/K_{d1} = 30 \text{ pour } [A^+Br^-]_T = 0,1 \text{ M.}$$

2. L'influence de la concentration en A^+Br^- se manifeste aussi sur la valeur du rapport $[Br_2]/[A^+Br^-]_T$ qui reste constante au cours d'une expérience, mais qui varie avec la concentration initiale $[A^+Br^-]_0$. Lorsque $[A^+Br^-]_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ce rapport est égal à 0,45 et il n'est que de 0,018 si $[A^+Br^-]_0 = 0,5 \text{ M}$. Cette variation affecte la vitesse globale:

$$v = k_g^{o,p} [\text{Ph-OMe}] [Br_2]_{\text{anal.}} \quad (3)$$

Dans la relation (3)

$$[Br_2]_{\text{anal.}} = [Br_2] + [A^+Br^-]_T$$

et l'expression de la vitesse s'écrit:

$$v = k_g^{o,p} [\text{Ph-OMe}] \{[\text{Br}_2] + [\text{A}^+\text{Br}^-]_T\} \quad (4)$$

$$v = k_g^{o,p} [\text{Ph-OMe}] [\text{Br}_2] \{1 + K' [\text{A}^+\text{Br}^-]_T\} \quad (5)$$

L'influence de la concentration en bromure initialement présente dans le milieu sur la réactivité est étudiée à l'aide des variations de

$$Y = k_g^{(o,p)} \{1 + K' [\text{A}^+\text{Br}^-]_T\} \quad (6)$$

en fonction de $[\text{A}^+\text{Br}^-]_T$, à l'intérieur d'un domaine étendu de valeurs de 10^{-2}M à 1M (Tableau 3).

Tableau 3. Influence de la concentration en bromure $[\text{A}^+\text{Br}^-]_T$ sur Y

$k_g^{o,p}$ ($1 + K'[\text{A}^+\text{Br}^-]_T$) [$\text{M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$]	$[\text{A}^+\text{Br}^-]_T/[\text{M}]$										
	0,01	0,017	0,02	0,025	0,03	0,05	0,075	0,08	0,1	0,122	
Anisole	—	$8,55 \cdot 10^3$	—	—	$6,8 \cdot 10^3$	$9,3 \cdot 10^3$	—	—	$9,6 \cdot 10^3$	$1,24 \cdot 10^4$	
Me-2-anisole	—	—	$4,1 \cdot 10^4$	—	—	—	—	$6,8 \cdot 10^4$	—	$8,8 \cdot 10^4$	
Me-4-anisole	—	—	—	—	—	$4,1 \cdot 10^2$	—	—	$4,8 \cdot 10^2$	—	
MeO-4-anisole	—	—	—	$1,5 \cdot 10^2$	—	$1,8 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^2$	—	$2,25 \cdot 10^2$	—	
F-3-anisole	—	—	—	$3 \cdot 10^2$	—	$3,1 \cdot 10^2$	—	—	$3,5 \cdot 10^2$	—	
Cl-3-anisole	—	—	—	—	—	58,6	—	—	64,3	—	
Cl-2-anisole	4,9	—	—	—	—	5,3	—	—	6	—	
Br-2-anisole	—	—	—	—	—	—	—	—	6,28	—	
Br-3-anisole	—	—	—	—	—	54	—	—	49,5	—	
	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	1	2	
Anisole	$1,12 \cdot 10^4$	$1,54 \cdot 10^4$	$1,48 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^4$	$1,63 \cdot 10^4$	$1,54 \cdot 10^4$	—	$1,14 \cdot 10^4$	10^4	—	
Me-2-anisole	—	$1,3 \cdot 10^5$	—	$1,4 \cdot 10^5$	—	—	$1,6 \cdot 10^5$	—	$1,46 \cdot 10^5$	$1,58 \cdot 10^5$	
Me-4-anisole	$5,7 \cdot 10^2$	$6,1 \cdot 10^2$	$7,4 \cdot 10^2$	$8,2 \cdot 10^2$	—	—	$8,5 \cdot 10^2$	—	$8,8 \cdot 10^2$	10^3	
MeO-4-anisole	$2,3 \cdot 10^2$	$2,3 \cdot 10^2$	$2,45 \cdot 10^2$	—	—	—	$2,55 \cdot 10^2$	—	$2,57 \cdot 10^2$	$2,60 \cdot 10^2$	
F-3-anisole	$3,7 \cdot 10^2$	$3,8 \cdot 10^2$	$3,79 \cdot 10^2$	—	$3,86 \cdot 10^2$	—	—	—	$3,90 \cdot 10^2$	$3,9 \cdot 10^4$	
Cl-3-anisole	51,2	65	76,5	—	—	71	—	72	72	—	
Cl-2-anisole	4,8	5,7	7	—	—	6,3	—	5,2	6,35	7,4	
Br-2-anisole	—	6,4	7,17	7,04	7,3	—	—	7,36	7,41	—	
Br-3-anisole	—	50	44	—	57	—	—	52	52	52	

Nous avons observé, pour les méthoxybenzènes considérés, deux types de variations pour Y (Fig. 2). a) Dans le cas du composé de référence, l'anisole (Fig. 2), la courbe expérimentale montre, suivant la concentration en bromure, 3 zones de variation: pour les concentrations inférieures à $0,2\text{M}$, Y semble proportionnel à $[\text{A}^+\text{Br}^-]_T$; puis la pente diminue, et Y atteint un maximum pour $[\text{A}^+\text{Br}^-]_T = 0,5\text{M}$; ensuite Y décroît et tend vers zéro. b) Avec tous les autres composés, on note (Fig. 2) la disparition du maximum, et au delà d'une certaine concentration (variable pour chacun) Y qui ne dépend plus de $[\text{A}^+\text{Br}^-]_T$, tend vers une limite. Tout se passe comme si l'introduction d'un deuxième substituant sur le cycle, entraînait une modification du mécanisme. La courbe est donnée pour le Me-2-anisole (Fig. 2).

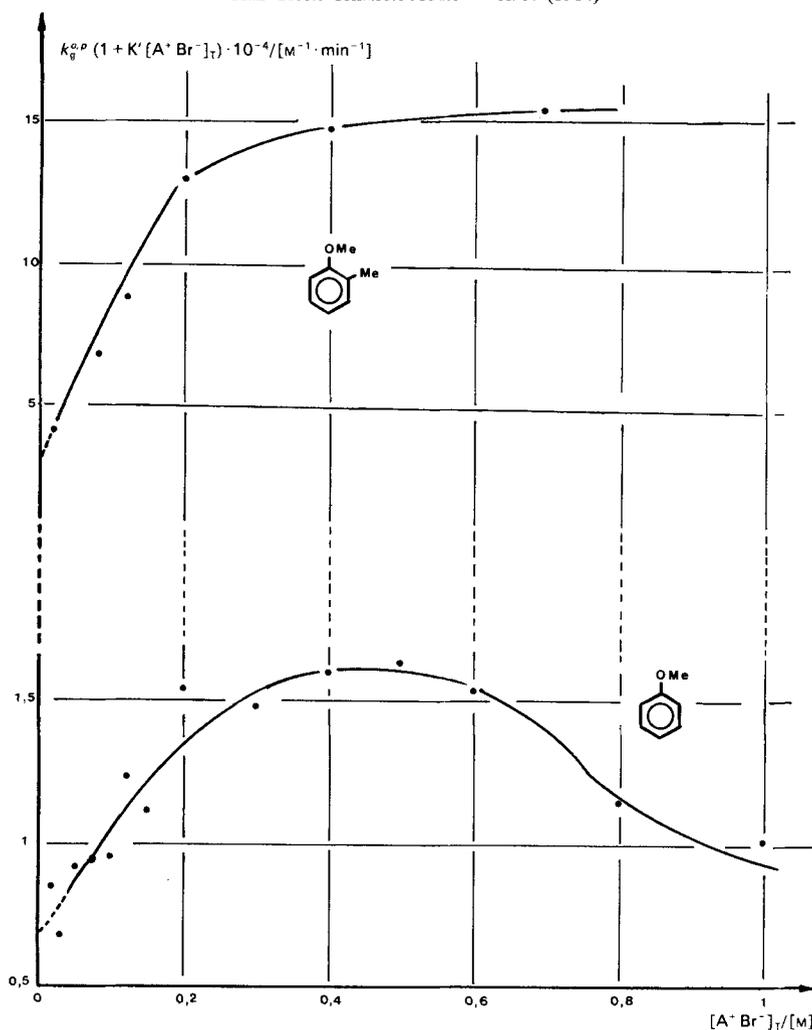


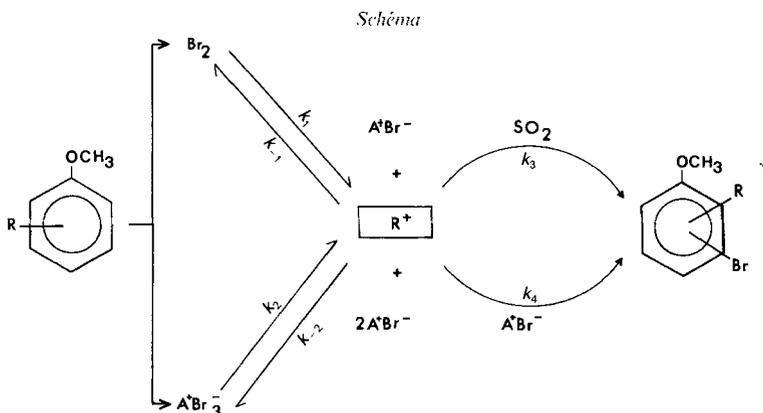
Fig. 2. Effet de la concentration en brome sur la réactivité de l'anisole et du Me-2-anisole

Discussion. – Nous écarterons dans ce qui suit, la possibilité de bromation par le cation Br^+ dont l'existence n'est pas révélée au cours de l'étude électrochimique de Br_2 et des bromures $N^+(R)_4 Br^-$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_4H_9$) dans le SO_2 liquide [18]. Seuls le brome et le tribromure de tétraméthylammonium $A^+ Br_3^-$ seront envisagés comme entités électrophiles.

Un mécanisme simple possible pour la réaction est celui au cours duquel l'attaque simultanée ou séparée du substrat par le brome et le tribromure constitue l'étape déterminante. Dans ce cas, d'après l'équation cinétique:

$$v = k_1 [Ph-OMe] [Br_2] + k_2 K' [Ph-OMe] [Br_2] [A^+ Br^-]_T \quad (7)$$

les variations de v en fonction de $[A^+ Br^-]_T$ seraient linéaires. Ce n'est pas ce qui est observé.



Pour rendre compte des faits expérimentaux, nous proposons un mécanisme général de type SE_2 (Schéma ci-dessus) au cours duquel le produit se forme aussi par réaction entre le complexe et le bromure. Si l'on considère en effet que la constante de vitesse $k_{A^+Br_3^-}^{o,p}$ traduit l'attaque par Br₂ et par A⁺Br₃⁻, la déprotonation suivant k_4 reste possible. A notre connaissance, un auteur au moins a déjà proposé ce type d'intervention [19].

Si la concentration de l'intermédiaire réactionnel, que nous symboliserons par R⁺, est constante au cours de la réaction et négligeable devant celle de l'anisole, on établit l'équation cinétique:

$$k_1 [\text{Ph-OMe}] [\text{Br}_2] + k_2 [\text{Ph-OMe}] [\text{A}^+\text{Br}_3^-]_{\text{T}} \quad (8)$$

$$= [\text{R}^+] \{ k_{-1} [\text{A}^+\text{Br}^-]_{\text{T}} + k_{-2} [\text{A}^+\text{Br}^-]_{\text{T}}^2 + k_3 [\text{SO}_2] + k_4 [\text{A}^+\text{Br}^-]_{\text{T}} \}$$

En tenant compte de l'équation (4), de l'équilibre (2) et de l'expression de vitesse (9):

$$v = [\text{R}^+] \{ k_3 [\text{SO}_2] + k_4 [\text{A}^+\text{Br}^-]_{\text{T}} \} \quad (9)$$

on établit l'expression générale

$$k_g^{o,p} (1 + K' [\text{A}^+\text{Br}^-]_{\text{T}}) \quad (10)$$

$$= \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot [\text{SO}_2] + K' \cdot k_2 \cdot k_3 [\text{SO}_2] \cdot [\text{A}^+\text{Br}^-]_{\text{T}} + k_1 \cdot k_4 \cdot [\text{A}^+\text{Br}^-]_{\text{T}} + k_2 \cdot k_4 \cdot K' [\text{A}^+\text{Br}^-]_{\text{T}}^2}{k_{-1} \cdot [\text{A}^+\text{Br}^-]_{\text{T}} + k_{-2} \cdot [\text{A}^+\text{Br}^-]_{\text{T}}^2 + k_3 \cdot [\text{SO}_2] + k_4 \cdot [\text{A}^+\text{Br}^-]_{\text{T}}}$$

Si le schéma rend compte du mécanisme de la bromation l'expérience doit vérifier que la variation de $k_g^{o,p} \{1 + K' [\text{A}^+\text{Br}^-]_{\text{T}}\}$ en fonction de $[\text{A}^+\text{Br}^-]_{\text{T}}$ suit la loi exprimée par la relation générale (10). Celle-ci peut se mettre sous la forme:

$$Y = \frac{ax^2 + bx + c}{a'x^2 + b'x' + c'} \quad \text{avec } x = [\text{A}^+\text{Br}^-]_{\text{T}}$$

$$\text{et } Y = k_g^{o,p} \{1 + K' [\text{A}^+\text{Br}^-]_{\text{T}}\}$$

A partir de la relation générale (10), nous avons envisagé différentes hypothèses qui conduisent à neuf expressions mathématiques possibles pour Y, (Tableau 4). L'étude

Tableau 4

Réactifs attaquants		Expression mathématique de Y
1re étape	2e étape attaque par	Les coefficients a, b, c, a', b' et c' ont des valeurs différentes dans chaque expression
Attaque par Br ₂ et A ⁺ Br ₃ ⁻	A ⁺ Br ⁻ , SO ₂ :	$Y = \frac{ax^2 + bx + c}{a'x^2 + b'x + c'}$ (n° 1)
2 équilibres	A ⁺ Br ⁻ : $k_3 \cdot [SO_2] \ll k_4 \cdot [A^+Br^-]_T$	$Y = \frac{ax + b}{a'x + b'}$ (n° 2)
	SO ₂ : $k_3 \cdot [SO_2] \gg k_4 \cdot [A^+Br^-]_T$	$Y = \frac{ax + b}{a'x^2 + b'x + c'}$ (n° 3)
Attaque par Br ₂ et A ⁺ Br ₃ ⁻	A ⁺ Br ⁻ , SO ₂ :	$Y = \frac{ax^2 + bx + c}{a'x^2 + b'x + c'}$ (n° 4)
Equilibre 1 irréversible (k ₋₁ = 0)	A ⁺ Br ⁻ : $k_3 \cdot [SO_2] \ll k_4 \cdot [A^+Br^-]_T$	$Y = \frac{ax + b}{a'x + b'}$ (n° 5)
	SO ₂ : $k_3 \cdot [SO_2] \gg k_4 \cdot [A^+Br^-]_T$	$Y = \frac{ax + b}{a'x^2 + b'}$ (n° 6)
Attaque par Br ₂ et A ⁺ Br ₃ ⁻	A ⁺ Br ⁻ , SO ₂ :	$Y = \frac{ax^2 + bx + c}{a'x + b'}$ (n° 7)
Equilibre 2 irréversible	A ⁺ Br ⁻ : $k_3 \cdot [SO_2] \ll k_4 \cdot [A^+Br^-]_T$	$Y = \frac{ax + b}{a'}$ (n° 8)
	SO ₂ : $k_3 \cdot [SO_2] \gg k_4 \cdot [A^+Br^-]_T$	$Y = \frac{ax + b}{a'x + b'}$ (n° 9)

de leurs variations, montre que quatre d'entre elles, (3) d'une part, (2), (5) et (9) d'autre part, ont des graphes qui correspondent respectivement aux courbes expérimentales de l'anisole et des anisoles monosubstitués représentés par le Me-2-anisole. Pour ces substrats, il existe une ambiguïté puisque, apparemment, le solvant et le bromure interviendraient dans l'élimination du proton. Or nous avons montré au cours de l'étude électrochimique déjà mentionnée [18] que les espèces H⁺ et Br⁻ apportées dans le milieu sous forme de HBr gazeux et sec, coexistaient sous forme d'ions libres. Ainsi, dans tous les cas, la déprotonation du complexe R⁺ est provoquée par le solvant probablement en présence de l'eau résiduelle qu'il contient et qu'il est difficile d'éliminer totalement [20], et l'on doit écarter dans le schéma général la déprotonation par le bromure: $k_4[A^+Br^-]_T \ll k_3[SO_2]$. Les expressions n° 3 et n° 9 montrent que le brome et le tribromure interviennent simultanément dans la formation du complexe intermédiaire. Leurs fonctions sont définies pour toutes valeurs de x (même x = 0).

Tableau 5. Constantes de vitesse $k_{\text{Br}_2}^{o,p}$ des anisoles monosubstitués extrapolées à concentration nulle en bromure dans SO_2 liquide et dans H_2O

	$k_1 = k_{\text{Br}_2}^{o,p} [\text{M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}]$	
	SO_2	H_2O
H	$7 \cdot 10^3$	$1,85 \cdot 10^6$
Meo-C(4)	$1,4 \cdot 10^2$	$2,18 \cdot 10^5$
Me-C(2)	$3 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^7$
Me-C(4)	$3,6 \cdot 10^2$	$3,08 \cdot 10^5$
F-C(3)	$2,8 \cdot 10^2$	—
Cl-C(3)	$2,8 \cdot 10$	$1,55 \cdot 10^5$
Br-C(3)	$4,3 \cdot 10$	$1,4 \cdot 10^5$
Cl-C(2)	4,9	$6,55 \cdot 10^3$
Br-C(2)	5,8	$1,13 \cdot 10^4$

Nous avons déterminé, par extrapolation à concentration nulle en bromure, pour les neufs substrats considérés, les constantes $k_1 = k_{\text{Br}_2}^{o,p}$ qui représentent la réactivité globale du brome (Tableau 5).

La relation linéaire qui existe entre les logarithmes des constantes $k_{\text{Br}_2}^{o,p}(\text{SO}_2)$ et ceux des $k_{\text{Br}_2}^{o,p}(\text{H}_2\text{O})$ extrapolées dans l'eau [12], montre que l'influence des substituants sur la sensibilité de la réaction de bromation par le brome est plus élevée dans le SO_2 liquide ($\rho = 1,27$; coefficient de corrélation 0,970; Fig. 3).

Observe-t-on un effet identique de sélectivité de la même réaction, sur des sites réactionnels *ortho* et *para* du groupe méthoxy? A partir des pourcentages d'isomères *ortho* et *para* bromés [1], nous sommes en mesure de calculer les réactivités $k_{\text{Br}_2}^o$ et $k_{\text{Br}_2}^p$

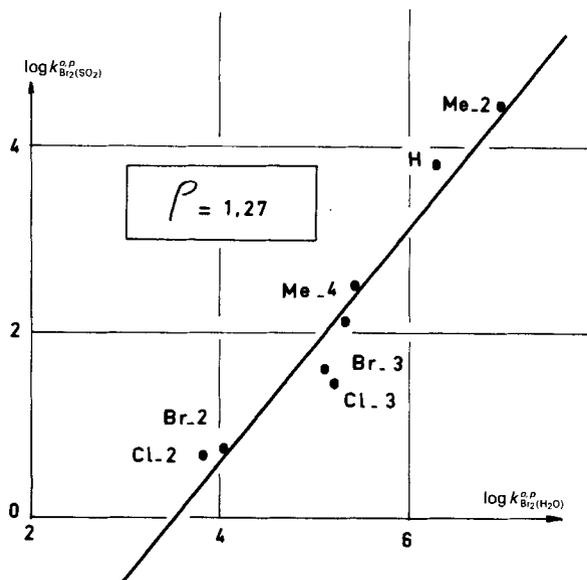
Fig. 3. Corrélation homogène établie à partir des constantes relatives au brome dans H_2O et SO_2 liquide

Tableau 6. Calcul des constantes de vitesse $k_{Br_2}^o$ et $k_{Br_2}^p$ des anisoles dans le SO_2 liquide

	$k_{Br_2}^o/[M^{-1} \cdot min^{-1}]$	$k_{Br_2}^p/[M^{-1} \cdot min^{-1}]$
H	39	$6,96 \cdot 10^3$
Me-C(2)	–	$3 \cdot 10^4$
Me-C(4)	180	–
F-C(3)	102	178
MeO-C(4)	35	–
Cl-C(3)	1,8	26,2
Br-C(3)	0,51	42,5
Br-C(2)	–	5,8
Cl-C(2)	–	4,9

(Tableau 6) et d'établir des corrélations paramétriques correspondantes³). En toute rigueur, le calcul de ces réactivités suppose la constance du rapport dérivé *ortho*/dérivé *para* dans la gamme de concentrations en bromure utilisée lors des mesures. Cette vérification n'a pas été effectuée sur l'ensemble, mais uniquement pour 0,1M et 0,2M. On a trouvé respectivement $5,66 \cdot 10^{-3}$ et $5,42 \cdot 10^{-3}$. En conséquence, nous pouvons admettre que pour $[A^+Br^-]_0 = 0$ la valeur correspondante du rapport est proche des précédentes.

Les corrélations, qui concernent les sites *ortho* et *para* du groupement méthoxy, sont établies à partir des constantes σ^+ déjà définies [1], et leur linéarité est vérifiée d'une manière satisfaisante (Fig. 4 et 5):

$$\log k_{Br_2}^o = -10,47 \Sigma\sigma^+ - 5,57 \quad (11)$$

$$(r = 0,959)$$

$$\log k_{Br_2}^p = -7,83 \Sigma\sigma^+ - 2,21 \quad (12)$$

$$(r = 0,976)$$

Nous constatons que la constante ρ de bromation par Br_2 , présente une valeur absolue plus faible pour le site *para* que pour le site *ortho* du groupe MeO; ce résultat est en accord avec nos résultats [1] concernant l'influence du solvant sur le groupement. L'effet mésomère de MeO qui active moins la position *ortho*, atténué d'une manière plus importante l'effet de l'autre substituant sur la position *para*, d'où $[\rho_{para}^+] < [\rho_{ortho}^+]$. Des corrélations identiques, établies sur les mêmes composés, à partir des résultats obtenus dans l'eau [14] révèlent cependant un effet beaucoup moins prononcé:

$$\log k_{Br_2}^o = -6,44 \Sigma\sigma^+ + 0,36 \quad (r = 0,959)$$

$$\log k_{Br_2}^p = -5,80 \Sigma\sigma^+ + 2,04 \quad (r = 0,946)$$

^{3k_{A^+Br_3}^o et d'étudier les limites de variation du rapport $k_{Br_2}^o/k_{A^+Br_3}^o$. A condition que le rapport *ortho*/*para* soit indépendant de la concentration en bromure, cette étude constitue, d'après Dubois *et al.*, un critère de validité des relations en $\log k_g^o$ établies pour l'ensemble $Br_2 + A^+Br_3$ [21].}

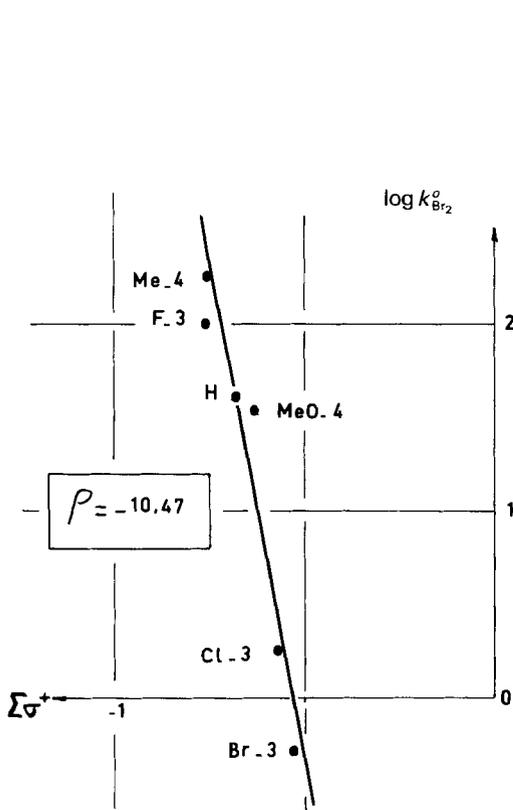


Fig. 4. Bromation par Br_2 .
Corrélation réactivité/structure relative au site ortho.

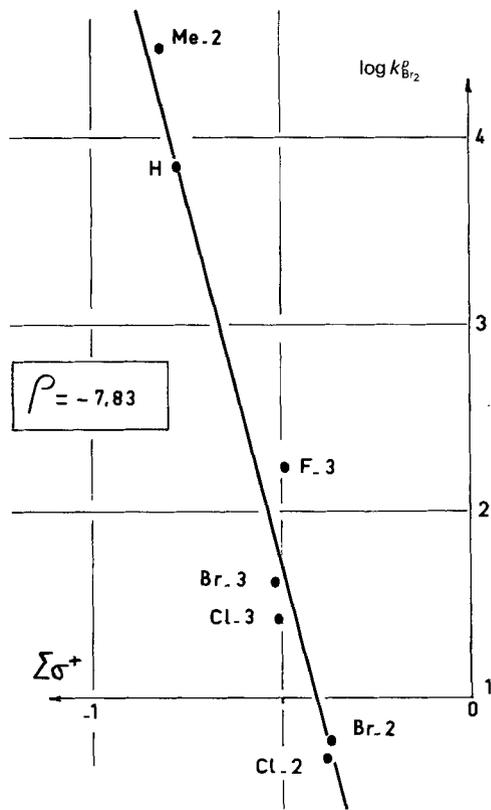


Fig. 5. Bromation par Br_2 . Corrélation
réactivité/structure relative au site para.

Conclusion. – La déprotonation du complexe intermédiaire est l'étape déterminante de la réaction de bromation d'une série d'anisoles dans l'anhydride sulfureux liquide. Comparées à celles mesurées dans l'eau, les valeurs des constantes de vitesse indiquent que la réaction est plus sensible à l'action du brome dans SO_2 liquide. Les sites en *ortho* et *para* sont différemment activés comme le montrent les pentes des corrélations réactivité/structure ($\rho_o = -10,47$; $\rho_p = 7,83$). L'utilisation de l'effet bromure ne constitue pas le seul critère permettant l'identification de l'étape de vitesse déterminante. Les résultats précédents seront confirmés dans un prochain mémoire par l'utilisation de l'effet isotopique du deutérium.

Partie expérimentale

Solvant. SO_2 liquide; $T = -23 \pm 2^\circ$.

$\text{N}(\text{CH}_3)_4 \text{Br}^-$ est un produit *Eastman-Kodak* séché à l'étude et recristallisé dans SO_2 liquide. Le brome est un produit *Prolabo*. Les anisoles sont des produits commerciaux préalablement purifiés par distillation ou recristallisation; leur pureté a été contrôlée par CG avant emploi.

1. *Mesure des constantes de vitesse.* Les constantes de vitesse sont mesurées par la méthode potentiométrique de *Atkinson & Bell* (22). La diminution de la concentration en brome au cours de la réaction est suivie en mesurant la variation de potentiel entre une électrode de platine, tournant à la vitesse de $800 \text{ t} \cdot \text{min}^{-1}$, et l'électrode de référence Ag/AgCl . Le milieu réactionnel contient $\text{N}^{\ominus} (\text{CH}_3)_4\text{Br}^{\ominus}$. La différence de potentiel contrôlée à l'aide d'un microvoltmètre *Philips PM 2435*, est mesurée par la méthode d'opposition et enregistrée sur un appareil *Sefram Servotrace*.

Le brome est introduit dans la cellule de mesure à l'aide d'une microseringue à embout de Téflon. Lorsque le potentiel est stabilisé, on injecte l'échantillon (préalablement refroidi à la température de mesure) dont la masse est exactement connue par pesée. En opérant sur des faibles concentrations en brome, et en présence d'un excès d'anisole, la réaction est du pseudo premier ordre et le potentiel décroît linéairement avec le temps. La constante de vitesse globale (exprimée en $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) est donnée par l'expression:

$$k_g^e = A \cdot \frac{dE}{dt} \frac{1}{c}$$

où A est un terme qui dépend de la température, C est la concentration ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) du substrat, et dE/dt la pente de la variation linéaire de potentiel.

2. *Dosage et identification des isomères.* La réaction terminée, on évapore le solvant. Le résidu est repris par un mélange eau-éther. La phase organique est d'abord lavée à l'aide d'une solution de NaHCO_3 à 5%, puis à l'eau, et enfin séchée (Na_2SO_4). Le dosage est réalisé avec un chromatographe *Girdel 3000* muni d'un détecteur à ionisation de flamme, sur une colonne *Carbowax 20M* sur *Chromosorb W*, $\frac{1}{8}$ de pouce, longueur 4 m, à 130° . L'identification des isomères est accomplie par comparaison de leur temps de rétention avec ceux d'échantillons commerciaux ou synthétisés par action de MeI sur les phénols correspondants. Les structures sont confirmées à l'aide de l'analyse quantitative et des spectres RMN.

REFERENCES

- [1] *P. Castellonèse & P. Villa*, *Helv. Chim. Acta* 66, 1068 (1983).
- [2] *W. J. Wilson & F. G. Soper*, *J. Chem. Soc.* 1949, 3376.
- [3] *L. Altschuler & E. Berliner*, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 5837 (1966).
- [4] *R. P. Bell & E. N. Ramsden*, *J. Chem. Soc.* 1958, 161.
- [5] *E. Grovenstein & N. S. Aprahamian*, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 212 (1962).
- [6] *E. Grovenstein & M. C. Henderson*, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 569 (1956).
- [7] *E. Berliner & M. C. Beckett*, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 1425 (1957).
- [8] *E. Berliner*, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 3632 (1956).
- [9] *E. Berliner & K. E. Schueller*, *Chem. Ind.* 1960, 1444.
- [10] *L. G. Cannell*, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 2927 (1957).
- [11] *J. E. Dubois, R. Uzan & P. Alcaïs*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968, 617.
- [12] *J. J. Aaron & J. E. Dubois*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1971, 604.
- [13] *G. S. Kozak, Q. Fernando & H. Freiser*, *Anal. Chem.* 36, 296 (1964).
- [14] *A. E. Alexander*, *J. Chem. Soc.* 1954, 3376.
- [15] *P. Castellonèse & P. Villa*, *Bull. Soc. Chim. Fr. I* 1981, 42.
- [16] *P. Castellonèse & P. Villa*, *Bull. Soc. Chim. Fr. I* 1982, 169.
- [17] *S. Takezawa, Y. Kondo & N. Tokura*, *J. Phys. Chem.* 77, 2133 (1973).
- [18] *P. Castellonèse & G. Launay*, *Bull. Soc. Chim. Fr. I* 1983, 317.
- [19] *N. P. Kanyayev*, *Zh. Obshch. Khim.* 29, 841 (1959).
- [20] *P. C. Lacaze, J. E. Dubois & Delamar*, *J. Electroanal. Chem.* 102, 135 (1979).
- [21] *P. Alcaïs, R. Uzan, J. J. Aaron, F. Rothenberg & J. E. Dubois*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1971, 612.
- [22] *J. R. Atkinson & R. P. Bell*, *J. Chem. Soc.* 1969, 3260.