

ESSAI DE CORRELATION REACTIVITE-STRUCTURE
RELATIVE AUX VITESSES D'ADDITION DU BROME SUR LES
OLEFINES ALIPHATIQUES

J. E. Dubois et G. Mouvier

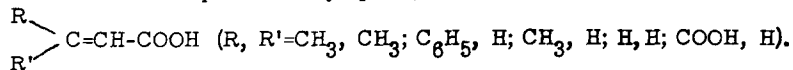
Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Organique Physique
1 rue Guy de la Brosse, Paris 5e

(Received 4 June 1963)

A l'exception des travaux de C. K. Ingold (1) relatifs à l'influence du nombre de substituants alcoyles sur une double liaison et ceux de P. W. Robertson (2, 3) sur quelques influences de structure, il n'existe pratiquement pas de données systématiques et quantitatives sur les vitesses d'halogénéation des hydrocarbures éthyléniques. Ceci provient de la difficulté de mesurer avec précision des constantes de vitesse supérieures à $5 \cdot 10^3 \text{ l. mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$.

Cependant quelques exemples où k est de l'ordre de $4 \cdot 10^4$ ont été mentionnés (3).

En particulier S. Sato et R. J. Cvetanovic (4) dans leur comparaison entre la structure et la réactivité des oléfines dans différentes réactions d'addition déplorent le manque de données sur la bromation, et reprennent les valeurs données par C. K. Ingold (1). Dans un essai limité de corrélation réactivité-structure P. B. D. de la Mare (5) considère seulement les cinq acides acryliques β -substitués



Constantes de vitesse d'addition du brome :

Le principe du " Concentrostat coulométrique " mis au point au laboratoire (6) est basé sur l'asservissement de la concentration en brome à une valeur constante à l'aide d'un circuit de polarovolttrie régulateur et d'un circuit coulométrique. Cet appareil permet de suivre,

entre autres, toutes les vitesses d'addition du brome sur des doubles liaisons éthyléniques, dans le méthanol, dont les constantes du second ordre sont comprises entre 50 et 10^8 l. mole⁻¹. mn⁻¹.

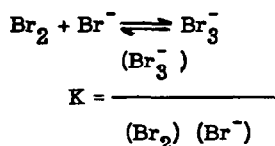
$$v = k_2 (\text{Oléfine}) \cdot (\text{Br}_2)$$

Nous avons pu ainsi mesurer les constantes de vitesse d'addition k_2 sur douze oléfines de réactivités très différentes (voir tableau I) qui couvrent en fait presque toute la gamme possible.

Quant à l'éthylène, très volatil et peu réactif, sa constante de vitesse a dû être mesurée par une méthode chimique modifiée (blocage de la réaction par un excès d'iodure de potassium puis dosage de l'iode libéré par l'hyposulfite). (7)

Toutes les mesures ont été effectuées à $25,00^\circ \pm 0,02^\circ$ dans le méthanol anhydre (< 0,03% d'eau) + 0,2 N de bromure de sodium.

Le bromure de sodium nécessaire pour l'électrolyse contrôlée conduit à l'équilibre suivant avec l'ion tribromure :



La constante d'équilibre K a été déterminée (8).

Les deux entités Br_2 et Br_3^- peuvent réagir sur la double liaison et il leur correspond les constantes de vitesse respectives k_{Br_2} et $k_{\text{Br}_3^-}$

$$k_2 = \frac{k_{\text{Br}_2} + k_{\text{Br}_3^-} \cdot K \cdot (\text{Br}^-)}{1 + K (\text{Br}^-)}$$

La résolution de cette équation devrait permettre le calcul de k_{Br_2} et $k_{\text{Br}_3^-}$ dont la connaissance paraît a priori nécessaire pour élucider la réactivité des carbures éthyléniques. Une étude assez large des oléfines aliphatiques nous a permis de nous rendre compte que cette résolution, assez délicate, n'était pas nécessaire, et que la constante k_2 est, en première analyse, une donnée suffisante pour l'étude de la réactivité.

TABLEAU I

Constantes de vitesse du second ordre
relatives à l'addition du brome sur des oléfines
(dans le méthanol + 0,2 N Na Br à 25°)

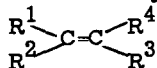
Oléfine	k_2	erreur	nombre
N° : Formule	l. mole ⁻¹ mn ⁻¹	moyenne %	d'essais
1 : CH ₂ =CH ₂	3,03 . 10	3,6	3
2 : CH ₂ =CH-C ₂ H ₅	2,90 . 10 ³	0,9	4
3 : CH ₂ =CH-n-C ₃ H ₇	2,09 . 10 ³	1,7	3
4 : CH ₂ =CH-n-C ₄ H ₉	1,99 . 10 ³	1,5	3
5 : CH ₂ =CH-s-C ₄ H ₉	9,25 . 10 ²	0,1	3
6 : CH ₂ =CH-CH ₂ -t-C ₄ H ₉	3,46 . 10 ²	1,3	4
7 : cis CH ₃ -CH=CH-C ₂ H ₅	1,26 . 10 ⁵	1,9	4
8 : cis CH ₃ -CH=CH-n-C ₃ H ₇	8,75 . 10 ⁴	1,1	5
9 : cis CH ₃ -CH=CH-t-C ₄ H ₉	3,90 . 10 ⁴	1,2	4
10 : cis C ₂ H ₅ -CH=CH-C ₂ H ₅	1,95 . 10 ⁵	1,1	3
11 : cis CH ₃ -CH=C(CH ₃)(C ₂ H ₅)	3,60 . 10 ⁶	4,5	6
12 : (CH ₃) ₂ C=CH-t-C ₄ H ₉	8,23 . 10 ⁵	4,1	10
13 : (CH ₃) ₂ C=C(CH ₃) ₂	2,80 . 10 ⁷	3,8	4

Seule la constante de vitesse globale k_2 est accessible expérimentalement. C'est une fonction complexe (9)

Corrélation réactivité-structure du type Ingold-Taft (10) :

A l'aide des valeurs du tableau I, nous avons recherché une corrélation basée sur la séparation quantitative des effets inductif, d'hyperconjugaison et stérique.

Etant donné la formule générale :



nous avons considéré les deux carbones doublement liés comme un centre réactionnel, ce qui nous a permis d'envisager l'influence de ses quatre substituants (atomes d'hydrogène ou radicaux alcoyles). Le bien fondé de cette hypothèse découle du succès de la corrélation pour laquelle nous n'avons pas trouvé de précédent.

Diverses tentatives nous ont permis de mettre en évidence une additivité satisfaisante des constantes polaires σ^* et des constantes stériques E_s des quatre substituants, ceci naturellement sous certaines conditions : un seul radical encombrant (autre que méthyle ou éthyle), pas d'oléfines trans, pas d'oléfines disubstituées asymétriques. Dans ces conditions nous avons fait varier la structure dans de larges limites correspondant à des réactivités très différentes :

- 0 à 4 substituants
- radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle, s-butyle, t-butyle et néo-pentyle.

Les constantes de vitesse k_2 expérimentales variant sur 6 puissances de 10 peuvent ainsi être représentées par l'équation

$$(1) \log k = \log k_0 + \rho^* \Sigma \sigma^* + \delta \cdot \Sigma E_s$$

dans laquelle k_0 est la constante de vitesse calculée du corps pris pour référence, le diméthyl-2,3 butène-2, ρ^* est la constante polaire de réaction et δ la constante stérique de réaction.

Par des méthodes de calcul classiques (11, 12) nous avons obtenu

$$\log k_0 = 7,414$$

$$\rho^* = -5,299$$

$$\delta = 0,914$$

avec $R = 0,997$ (coefficient de corrélation multiple)

$\delta' = 0,134$ (déviation standard).

A l'aide de l'équation (1) nous avons recalculé les différentes valeurs de $\log k$ (voir tableau II). L'erreur moyenne entre la valeur expérimentale et la valeur calculée est $\Delta \log k = 0,113$, et l'erreur maximum est $0,230$.

Les treize constantes de vitesse de bromation, bien qu'elles soient situées dans un domaine très large et élevé, sont ainsi représentées par l'équation (2)

$$(2) \log k = 7,414 - 5,299 \cdot \Sigma \sigma^* + 0,914 \cdot \Sigma E_s$$

avec une erreur maximum de $0,04 \rho^*$, erreur satisfaisante puisqu'on tolère généralement une déviation verticale de $0,16 \rho^*$ (réf. 5, p. 621).

Cette précision rend apparemment inutile l'intervention du terme supplémentaire ($\Delta n.h$) et on peut considérer que l'hyperconjugaison est un facteur apparemment négligeable dans cette réaction électrophile.

Par ailleurs, nous avons constaté que l'additivité surprenante des constantes stériques E_s jusqu'à quatre substituants cesse d'être respectée lorsqu'on introduit un deuxième groupe dont le paramètre est inférieur à $-0,07$. Cette observation fera l'objet de développements ultérieurs.

Conclusion :

1. Nous avons mesuré treize constantes de vitesse d'addition du brome sur des alcènes aliphatiques entre 30 et $3 \cdot 10^7$ l. mole⁻¹ mn⁻¹.

2. Il a été démontré qu'elles sont reliées par une équation du type Ingold-Taft dans laquelle interviennent les quatre substituants de la double liaison par leur constante polaire et leur constante stérique.

- Cette équation met en évidence l'absence d'effet d'hyperconjugaison.

- De plus les limites d'une additivité partielle des constantes stériques E_s sont précisées.

3. L'erreur maximum obtenue entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales de $\log k$ est $0,23$ et l'erreur moyenne $0,11$.

Cette précision légitime l'emploi de la constante de vitesse globale de bromation k_2 pour préciser la réactivité d'une oléfine.

TABLEAU II
 Corrélation par l'équation (1) des effets structuraux
 sur la vitesse de bromation

N°	$\Sigma \sigma^*$	ΣE_S	$\log k_{mes.}$	$\log k_{calc.}$ éq. (1)	$\Delta \log k$
1	1,960	4,96	1,481	1,561	-0,080
2	1,370	3,65	3,462	3,490	-0,028
3	1,355	3,36	3,320	3,305	0,015
4	1,340	3,33	3,299	3,357	-0,058
5	1,260	2,59	2,966	3,105	-0,139
6	1,305	1,98	2,539	2,309	0,230
7	0,880	2,41	5,100	4,954	0,146
8	0,865	2,12	4,942	4,768	0,174
9	0,680	0,94	4,591	4,670	-0,079
10	0,780	2,34	5,290	5,420	-0,130
11	0,390	1,17	6,556	6,417	0,139
12	0,190	-0,30	5,915	6,133	-0,218
13	0,000	0,00	7,447	7,414	0,033

4. Certains effets structuraux, tels que le cas de l'isomérisie cis-trans, s'expriment dans les limites de la précision d'une telle équation, alors que les résultats cinétiques permettent d'obtenir plus que ce qu'elle peut donner.

REFERENCES

1. C. K. Ingold et E. H. Ingold, J. Chem. Soc. 1396 (1935)

2. D.A. Evans, T.R. Watson et P.W. Robertson, J. Chem. Soc. 1624 (1950)
3. P.W. Robertson, J.K. Heyes et B.E. Swedlung, J. Chem. Soc. 1014 (1952)
4. S. Sato et R.J. Cvetanovic, J. Amer. Chem. Soc. 81, 3223 (1959)
5. P.B.D. de la Mare, J. Chem. Soc. 3823 (1960)
6. J.E. Dubois et G. Mouvier, C.R. Acad. Sci. 255, 1104 (1962)
7. J.E. Dubois et A. Schwarcz, travaux en cours.
8. J.E. Dubois et H. Herzog, Bull. Soc. Chim. Fr. 57 (1963)
9. P.D. Bartlett et D.S. Tarbell, J. Amer. Chem. Soc. 58, 466 (1936)
10. R.W. Taft, Jr., dans Steric Effects in Organic Chemistry, edited by M.S. Newman, ch. 13, John Wiley, New-York (1956)
11. R.L. Anderson et T.A. Bancroft, Statistical Theory in Research, ch. 14, Mc. Graw-Hill Book Co, New-York (1962)
12. W.A. Pavelich et R.W. Taft, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 79, 4935 (1957)