

ESSAI DE CORRELATION REACTIVITE-STRUCTURE RELATIVE
AUX VITESSES D'ADDITION DU BROME SUR LES DERIVES
SUBSTITUES DU STYRENE

J.E. Dubois et A. Schwarcz

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

(Received 22 June 1964)

A part la relation linéaire d'énergie libre établie par P. B. D. de la Mare (1) et limitée à la chloration de 5 acides cinnamiques substitués, aucune étude n'a été faite sur l'halogénéation des arylalcènes permettant d'étudier quantitativement l'influence de la structure sur la réactivité, en séparant les effets des différents substituants. En effet, l'étude cinétique de l'halogénéation s'est souvent heurtée à la difficulté de mesurer des constantes de vitesse élevées.

Le Concentrostat coulométrique - appareil mis au point au laboratoire pour mesurer directement de telles vitesses (2,3) - nous a servi à déterminer la réactivité élevée des dérivés substitués du styrène afin d'étudier l'influence des substituants portés par le noyau aromatique.

Les constantes de vitesse d'addition du brome mesurées expérimentalement, en présence d'un excès d'ion bromure, sont des constantes du second ordre. Ce sont des constantes de vitesse globales qui dépendent à la fois des constantes de vitesse d'addition du brome moléculaire k_{Br_2} et celles de l'ion tribromure $k_{Br_3^-}$ (4). Cependant il est apparu possible pour des structures semblables d'étudier les relations " structure-réactivité ", en particulier pour les oléfines acycliques (4,5) à partir de cette

constante globale malgré son caractère complexe apparent.

Résultats cinétiques.

Les constantes de vitesse d'addition du " brome " sont rassemblées dans le tableau I. Elles sont obtenues à 25,00° C (± 0,02° C) dans l'alcool méthylique additionné de 0,2 mole l⁻¹ de bromure de sodium.

Tableau I. Constantes de vitesse d'addition du brome sur les dérivés substitués du styrène

Composé	10 ⁻⁴ k ₂	ε	n
Styrène	0,403	1,2	3
Fluoro-4 styrène	0,453	1,1	3
Méthyl-3 styrène	0,953	1,3	4
A : Vinyl-2 naphthalène	2,09	1,9	3
Méthyl-4 styrène	6,43	0,7	3
Méthoxy-4 styrène	640	3,1	5
Méthyl-2 styrène	1,526	1,1	3
E : Diméthyl-2,5 styrène	4,03	1,1	3
Diméthyl-2,4 styrène	26,4	1,0	2
Diméthyl-2,6 styrène	0,255	1,6	3
C : Triméthyl-2,4,6 styrène	5,91	1,5	3

Légende du tableau I :

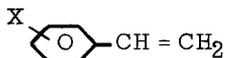
ε : erreur moyenne en %
n : nombre de mesures effectuées

A, B, C : types d'oléfines
est exprimé en
l mole⁻¹ mn⁻¹.

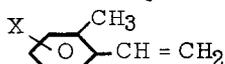
Corrélations réactivité-structure

Les résultats cinétiques et certaines considérations structurales nous ont amené à distinguer trois classes de composés aromatiques :

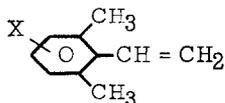
- A) le substituant X sur le noyau aromatique est en position méta ou para par rapport au centre réactionnel (groupe vinyle) :



- B) un groupe méthyle en position ortho, avec possibilité d'autres substituants en méta ou para :



- C) deux groupes méthyles en position ortho, avec possibilité d'autres substituants en méta ou para :



Nous montrons que les constantes de vitesse mesurées k_m de ces trois types de composés sont reliées par une équation du type Hammett-Brown :

$$\log k_{mes} = \rho \Sigma \sigma^+ + \log k_0 \quad (1)$$

dans laquelle ρ représente la constante polaire de réaction électrophile, σ^+ les constantes polaires de substituants de H.C. Brown (6) et k_0 la constante de vitesse calculée du corps pris pour référence, le styrène.

Pour les composés A, les coefficients ρ et $\log k_0$ calculés par une méthode des moindres carrés (7) ont pour valeur :

$$\rho = -4,300$$

$$\log k_0 = 3,562$$

Les valeurs obtenues pour le coefficient de corrélation ($r = 0,993$) et la déviation standard ($S = \pm 0,156$) indiquent que la relation peut être considérée comme très satisfaisante.

Etant donné le petit nombre d'oléfines étudiées de types B et C, un calcul statistique de ce genre n'a pas de signification. Il nous a paru utile de reprendre, comme hypothèse, pour ces composés la valeur de ρ calculée pour les dérivés méta et parasubstitués du styrène pour des raisons d'analogie de mécanisme de réaction entre les oléfines des types A, B et C. Dès lors les points représentant ces composés s'alignent sur les droites de corrélation B et C (figure 1). Les valeurs des ordonnées à l'origine sont différentes de celle trouvée pour les composés de type A :

$$\log k_0 = 3,033 \text{ pour les oléfines du type B}$$

$$\log k_0 = 1,078 \text{ pour les oléfines du type C}$$

Les différentes valeurs de $\log k$ sont recalculées à l'aide de l'équation (1) (Tableau II). L'erreur moyenne entre la valeur expérimentale et la valeur calculée est $\Delta \log k = 0,077$ et l'erreur maximum est 0,274, unité logarithmique.

La différence des ordonnées à l'origine entre les droites A, B et C peut être attribuée à l'empêchement stérique à la conjugaison dû aux groupements méthyles en position ortho. Entre les droites A et C, cette différence est de 2,5 unités logarithmiques, soit 2,3 R. T. $2,5 = 3,4 \text{ kcal mole}^{-1}$. Elle représente la différence de l'énergie de conjugaison entre le complexe activé et l'état fondamental d'une part pour les dérivés méta et parasubstitués et d'autre part pour les dérivés diorthométhylés du styrène.

Une comparaison du même genre peut être établie entre le styrène, où la conjugaison est totale, et les oléfines aliphatiques. Entre la droite de corrélation de ces dernières (4, 5) et le point représentant le styrène dans cette relation linéaire d'énergie libre ($\sigma^* = 0,800$ et $E_s = +1,24$ pour le substituant phényle), on retrouve la même différence, soit 2,6 unités logarithmiques. Ceci semble prouver que la conjugaison est totalement empêchée dans le cas des dérivés di-orthométhylés du styrène.

Tableau II. Corrélation réactivité-structure
des dérivés substitués du styrène

n	Substituant X	$-\tau\sigma^+$	$\log k_{\text{mes}}$	$\log k_{\text{calc}}$	$\Delta \log k$
a 1	H	0,000	3,605	3,562	+0,043
a 2	F - 4	0,02	3,656	3,648	+0,008
a 3	Me - 3	0,069	3,979	3,859	+0,120
a 4	C ₄ H ₄ - 4	0,240	4,320	4,594	-0,274
a 5	Me - 4	0,280	4,808	4,766	+0,042
a 6	MeO - 4	0,740	6,806	6,744	+0,062
b 1	Me - 2	0,280*	4,186	4,237	-0,051
b 2	Me ₂ - 2,5	0,349	4,602	4,534	+0,068
b 3	Me ₂ - 2,4	0,560	5,422	5,441	-0,019
c 1	Me ₂ - 2,6	0,560	3,405	3,486	-0,081
c 2	Me ₃ - 2,4,6	0,840	4,772	4,690	+0,082

Légende du tableau II :

n : numéro sur la figure 1

* : les effets inducteurs et de conjugaison étant équivalents en positions ortho et para pour le groupement méthyle (8), nous avons pris pour valeur de σ^+ (o-Me) = σ^+ (p-Me).

Si les dérivés étudiés couvrent un domaine de réactivité à la fois étendu ($2,5 \cdot 10^3$) et élevé en valeur absolue, remarquons que

l'échelle de comparaison obtenue peut cependant s'élargir beaucoup par l'étude de réactions plus rapides que celles du méthoxy-4 styrène et plus lentes que celles du diméthyl-2,6 styrène. Ces études sont en cours au laboratoire.

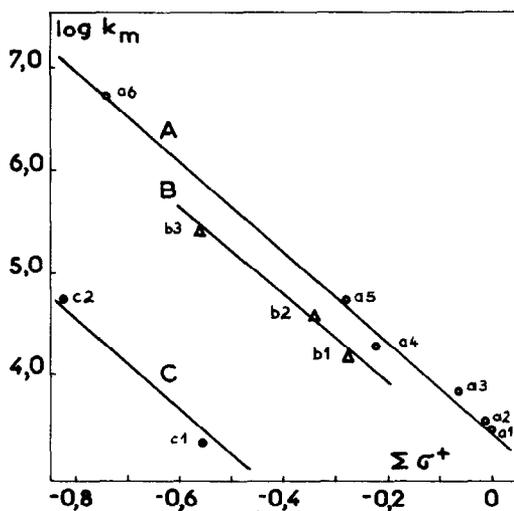


fig.1: RELATIONS LINÉAIRES D'ÉNERGIE LIBRE

(avec constantes de BROWN $\Sigma \sigma^+$)

des dérivés substitués du styrène

(Légende: voir tableau II)

REFERENCES

1. P.B.D. de la Mare, J. Chem. Soc., 3823, (1960)
2. W. Walisch et J.E. Dubois, Chem. Ber., 92, 1028, (1953)
3. J.E. Dubois et G. Mouvier, C.R. Acad. Sci., 255, 1104, (1962)
4. J.E. Dubois et G. Mouvier, Tetrahedron Letters, 1325, (1963)
5. J.E. Dubois et G. Mouvier, C.R. Acad. Sci., Juin 1964, à paraître
6. L.M. Stock et H.C. Brown, dans Advances in Physical Organic Chemistry, édité par V. Gold, p. 130, Academic Press, New York, (1963)
7. H.H. Jaffé, Chem. Rev., 53, 191, (1953)
8. R.W. Taft, Jr., dans Steric Effect in Organic Chemistry, édité par M.S. Newman, ch. 13, p. 648, John Wiley, New York, (1956)