

CINETIQUES RAPIDES DE BROMURATION D'AMINES AROMATIQUES -
II. CORRELATION " REACTIVITE-STRUCTURE " POUR UNE
SERIE D'ANILINES SUBSTITUEES

J.E. Dubois et R. Uzan

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

(Received 11 July 1964)

La réaction de substitution électrophile sur le noyau aromatique a fait l'objet de nombreux travaux rendus difficiles en raison de l'échelle très étendue de la réactivité du cycle vis à vis de nombreux réactifs, et de la compétition fréquente entre plusieurs sites réactionnels.

Pour les composés aminés, tels que les anilines substituées sur le noyau, certaines associations moléculaires avec les réactifs, et une réactivité particulièrement élevée des sites réactionnels conduisent à des déterminations difficiles des grandeurs cinétiques. Les constantes de vitesse sont élevées et certaines tendent vers les limites imposées par la diffusion.

Si l'estimation de grandeurs relatives, facteurs de vitesse partielle, basée sur la reproductibilité de certains effets désactivants a permis une discussion approximative des effets de structure sur la réactivité de ces cycles, un traitement satisfaisant ne peut découler que de la connaissance des valeurs absolues de ces grandeurs.

Dans ce sens, R.P. Bell et E.N. Ramsden (1) d'une part et J.E. Dubois, P. Alcais et G. Barbier (2) d'autre part ont étudié la cinétique de la réaction du brome sous la forme des entités Br_2 et Br_3^- avec quelques anilines et toluidines N-dialcoylées.

Les travaux publiés par ces auteurs précisent la nature de la méthode cinétique utilisée, mais les structures étudiées ne permettent aucune discussion approfondie ni du mécanisme de la bromuration, ni de l'influence de la structure des amines sur leur réactivité au cours d'une attaque électrophile.

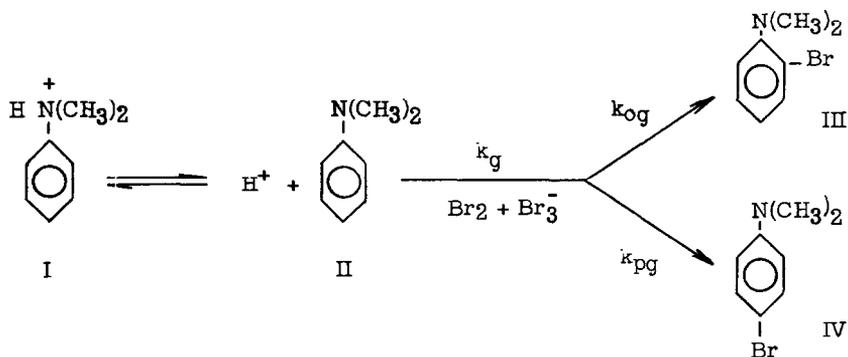
Dans cette communication, nous faisons état de progrès réalisés dans ces derniers domaines grâce au choix d'un nombre plus élevé d'amines aromatiques de structure déterminée en fonction de cette étude.

Le principe des mesures de cinétiques aussi élevées repose sur la mesure de vitesse de bromuration rendue plus accessible par l'utilisation de très faibles concentrations de réactifs. Ainsi l'amine est maintenue à concentration constante (10^{-8} à 10^{-11} mole/litre) grâce à l'équilibre I, II et la concentration en brome est comprise entre 10^{-3} et 10^{-6} mole/litre. La méthode électrochimique utilisée permet de suivre la réaction par l'enregistrement de la variation du potentiel d'oxydo-réduction dû au couple brome analytique-bromure.

La constante de vitesse globale k est liée à la constante de vitesse apparente k^* par la relation

$$\log k = \log k^* + pK_A - H_0 \quad \text{Avec } H_0 = \text{fonction d'acidité de Hammett}$$

Le schéma de la réaction :



montre la nécessité de déterminer pour chaque amine, d'une part la valeur du pK_A , d'autre part la nature des produits de réaction (III ou IV). Cette analyse est effectuée à l'aide de la chromatographie en phase vapeur et de la résonance magnétique nucléaire. Avec ces résultats, les

constantes de vitesse relatives à chaque sommet sont alors calculées.

Le milieu réactionnel est une solution aqueuse d'acide sulfurique 1N et de bromure de sodium 0,2 mole/l. Les mesures sont effectuées à 25° C.

RESULTATS CINETIQUES

Dans le tableau suivant sont groupés les résultats des mesures de pK et celles des constantes de vitesse des amines étudiées dans cette note.

Amine	pK	k_g (l mole ⁻¹ mn ⁻¹)	Subst. en (b)
N,N-diméthylaniline (a)		1,05. 10 ¹⁰ 3,40. 10 ⁹	(para) (ortho)
Méthyl-3 N,N-diméthylaniline (a)		3,80. 10 ¹⁰	(para)
Méthyl-4 N,N-diméthylaniline (a)		1,17. 10 ¹⁰	(ortho)
Diméthyl-2,3 N,N-diméthylaniline	6,28	1,05. 10 ⁹	(para)
Diméthyl-2,5 N,N-diméthylaniline	6,13	1,10. 10 ⁹	(para)
Diméthyl-2,6 N,N-diméthylaniline	6,10	2,95. 10 ⁷	(para)
Diméthyl-3,4 N,N-diméthylaniline	5,71	3,64. 10 ¹⁰	(ortho)
Diméthyl-3,5 N,N-diméthylaniline	5,54	1,32. 10 ¹¹	(para)
Bromo-3 N,N-diméthylaniline	3,77	2,29. 10 ⁹	(para)
Bromo-4 N,N-diméthylaniline	4,23	3,09. 10 ⁸	(ortho)
(a) Ces trois amines ont déjà été étudiées dans d'autres conditions expérimentales.			
(b) Par rapport au groupement diméthylamino			

CORRELATION REACTIVITE-STRUCTURE

A partir de ces données nous avons cherché à établir une relation linéaire d'énergie libre analogue à celle signalée par J. E. Dubois et J. J. Aaron (3) pour la bromuration des anisoles.

Les amines étudiées présentent plusieurs substituants dans des positions ortho, meta ou para et le choix des paramètres structuraux peut se porter sur les σ^+ de H. C. Brown qui ne sont connus que pour des sommets meta ou para, ou sur un système homogène basé sur les valeurs classiques σ de Hammett pour les substituants meta et para complétées par celles σ^* de R. W. Taft (4) pour les substituants ortho. Dans cette note, nous adoptons ce dernier système.

La valeur de la constante de substituant du groupe $N(CH_3)_2$ varie d'une réaction à une autre, ceci en fonction de l'importance de la résonance dans le processus réactionnel. Compte tenu de la variabilité de la valeur de cette constante nous avons retenu une valeur $\sigma_p = -0,83$ qui constitue en fait une moyenne pour différentes réactions (5, 6). Pour la position ortho de ce substituant, aucune valeur σ_o n'a été proposée à notre connaissance. Quelque soit cette valeur, nous obtenons deux droites (o) et (p) parallèles, l'une pour les substitutions en ortho, l'autre pour les substitutions en para du groupement diméthylamino. Nous avons donc attribué à cette constante une valeur arbitraire telle que les droites (o) et (p) soient confondues. Avec ces hypothèses, il devient possible d'établir l'équation de variation linéaire d'énergie libre suivante :

$$\log k = -3,39 (\sum \sigma) + 7,21$$

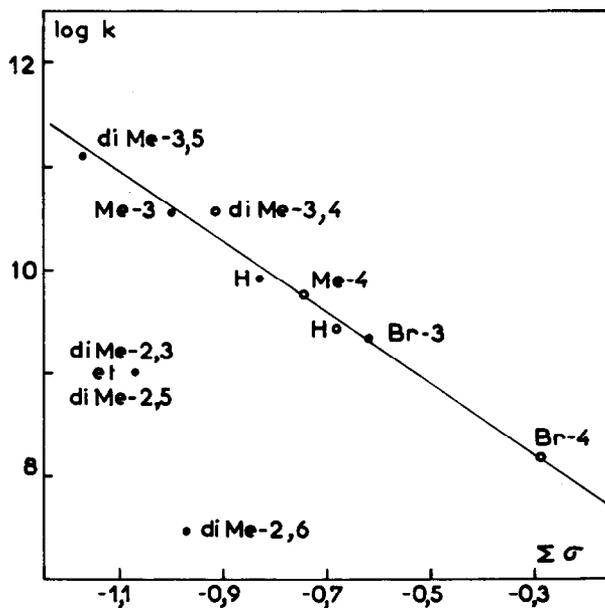
calculée par application de la méthode des moindres carrés.

Le coefficient de corrélation est $r = 0,993$ et la déviation standard $S = 0,164$. Compte tenu des difficultés expérimentales, de la dépendance complexe entre les constantes réelles k et les mesures de k^* , de pK_A et de H_o , la valeur du coefficient de corrélation est assez inattendue et la corrélation est très satisfaisante.

Ce graphique exprime clairement cette dépendance " réactivité structure " valable dans un domaine très élevé de réactivité ; de plus l'attention est attirée par les trois points situés hors de la droite. Les

deux premiers correspondent à des amines, ayant un substituant méthyl en ortho du groupement $N(CH_3)_2$. Leurs distances à la droite permettent de mesurer les grandeurs stériques responsables de l'inhibition.

Représentation graphique de la relation linéaire d'énergie libre



- Bromuration en ortho par rapport à $N(CH_3)_2$
- Bromuration en para par rapport à $N(CH_3)_2$

à la résonance créée par le groupe CH_3 . L'inhibition encore plus marquée pour la diméthyl-2,6N,N-diméthylaniline se traduit par une chute de réactivité très grande de la position para, d'où un écart très élevé de la droite, auquel correspond une variation d'énergie libre d'activation de 4,12 kcal mole⁻¹.

L'élargissement de l'échelle de réactivité par son extension vers

le domaine cinétique inférieur, ainsi que le détail du mécanisme de la réaction feront l'objet d'une prochaine communication.

B I B L I O G R A P H I E

1. R.P. Bell et E.N. Ramsden, J. Chem. Soc., 161, (1958)
2. J.E. Dubois, Colloque Hahnenklee, 1959, voir Z. Elektrochem. 64, 143, (1960)
J.E. Dubois, P. Alcais et G. Barbier, Comptes Rendus, 254, 3000, (1962)
3. J.E. Dubois et J.J. Aaron, Comptes Rendus, 258, 2313, (1964)
4. R.W. Taft, Steric effect in Organic Chemistry, M.S. Newman, chap. 13, John Wiley and Sons, New York, (1956)
5. H. Van Bekkum, P.E. Verkade et B.M. Wepster, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 78, 815, (1959)
6. J.E. Leffler et E. Grunwald, Rates and Equilibria of Organic Reactions, chap. 7, John Wiley and Sons, New York, (1963)