

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

J.E. Dubois et E. Goetz

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

(Received 10 December 1964)

L'halogénéation des composés éthyléniques a déjà fait l'objet de nombreux travaux⁽¹⁾, mais un relativement petit nombre d'entre eux concerne l'aspect particulier de l'influence quantitative de la structure sur les constantes de vitesse.

Dans le cadre du laboratoire des résultats ont été publiés sur l'effet de la variation du squelette carboné dans la bromation des oléfines⁽²⁾. Mais l'influence d'hétéroéléments n'a été envisagée que pour des composés où elle est transmise par un noyau benzénique⁽³⁾. Dans le présent article nous étudierons l'introduction d'hétéroatomes, en série aliphatique, en choisissant un type de squelette carboné qui évite la conjugaison éventuelle entre le substituant et la double liaison et minimise la possibilité d'intervention des effets stériques : nous avons sélectionné divers composés du type $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CHXX}'$. Notre travail ainsi mené nous permet de traiter aussi sélectivement que possible de l'influence des hétéroatomes sur la réactivité de la double liaison. De plus nous avons été conduits à discuter de la sensibilité au solvant du caractère inducteur de chacun des groupements polaires, notion qui n'apparaissait pas pour les groupements alcoyles.

BROMATION DES OLEFINES $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHXX}'$

Substituant CHXX'	σ^* ^a	σ^* _{MeOH}	k_2^b , l. mole ⁻¹ mn ⁻¹	log k_2
-CH ₃	0	id.	1840 ^g	3,285
-CH ₂ Ph	0,215	id.	312 ^g	2,494
-(CH ₂) ₂ Ph	0,08	id.	985 ^g	2,993
-CH ₂ Cl	1,05	id.	2,20	0,342
-(CH ₂) ₃ OCOCF ₃	0,26 ^c	id. ^e	353	2,548
-CH ₂ OH	0,555	0,32 ^f	284	2,453
-CH ₂ OEt	0,495 ^d	id.	89,8	1,953
-CH ₂ OCOCH ₃	0,87 ^c	0,69 ^f	9,03	0,956
-CH(OCOCH ₃) ₂	1,74 ^c	1,38 ^f	0,150	-0,824
-CH ₂ CN	1,30	1,13 ^f	0,875	-0,058
<p>a - d'après la réf. (4), sauf mention spéciale</p> <p>b - précision \pm 2,5 %</p> <p>c - à partir de σ_I (réf. 8 et 10), et des relations (1) et (2).</p> <p>(1) $(\sigma^*)_{\text{CH}_2\text{X}} = (\sigma_I)_{\text{X}}/0,45$ réf. (9)</p> <p>(2) $\sigma^*_{\text{AX}} = \sigma^*_{\text{AH}} + \sigma^*_{\text{X}}/2,0$ réf. (8)</p> <p>d - réf. (11)</p> <p>e - nous n'avons pas de données pour le substituant dans le méthanol, mais étant donné l'écart relativement faible entre les σ_I de OCOCF₃ dans le tétrachlorure de carbone et l'acide trifluoroacétique (10), nous supposons négligeable l'interaction méthanol-substituant dans le cas de -(CH₂)₃OCOCF₃.</p> <p>f - à partir des constantes σ_I dans le méthanol, calculées d'après les données de la réf. (8).</p> <p>g - valeurs données précédemment (2) et (6).</p>				

Les constantes de vitesse d'addition du brome sont obtenues à 25,00 °C ($\pm 0,02$ °C) dans l'alcool méthylique additionné de 0,2 mole l^{-1} de bromure de sodium. Toutes les oléfines ont été soigneusement purifiées par C. P. V.

Dans les conditions choisies la réaction est du premier ordre par rapport à chacun des deux réactifs. Les constantes de vitesse ont été déterminées par voie électrochimique. Nous rassemblons dans le tableau les résultats originaux auxquels nous joignons les valeurs propres aux trois carbures suivants : propène, phényl-3 et phényl-4 propènes-1.

Relation en fonction des constantes τ^* classiques.

Les constantes de vitesse observées sont des constantes globales qui dépendent à la fois des constantes de vitesse d'addition du brome moléculaire k_{Br_2} et de celles de l'ion tribromure $k_{Br_3^-}$. Cependant il est apparu possible d'étudier les relations " structure-réactivité " pour des structures semblables, en particulier pour les oléfines acycliques⁽²⁾, à partir de cette constante globale.

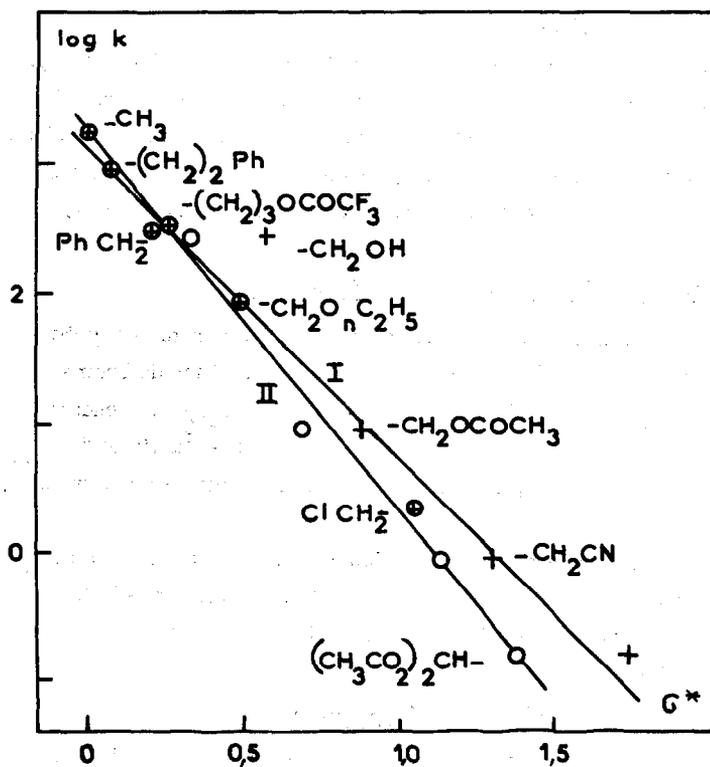
On a porté sur le graphique les logarithmes des constantes de vitesse en fonction de la constante polaire σ^* du substituant $-CHXX'$ ⁽⁴⁾. Si l'on excepte la valeur relative à l'alcool allylique, on obtient une relation linéaire :

$$\log k = \rho^* \sigma^*_{CHXX'} + \log k_0 \quad (1)$$

dans laquelle σ^* représente la constante polaire de réaction électrophile et k_0 la constante de vitesse calculée du propène pris comme référence. Les coefficients ρ^* et $\log k_0$ calculés par une méthode des moindres carrés ont pour valeurs : $\rho^* = -2,404$ et $\log k_0 = +3,124$. Les valeurs obtenues pour le coefficient de corrélation ($r = 0,995$) et l'écart type ($s = 0,156$) indiquent que la relation peut être considérée comme satisfaisante.

Cette dernière met en évidence l'importance du rôle de l'effet inducteur sur la vitesse de bromation, et il est intéressant de noter que cette tendance se retrouve en milieu aqueux. En effet, dans une étude axée sur le mécanisme de la bromation, J. R. Atkinson et R. P. Bell⁽⁵⁾ signalent au passage et sans la communiquer une corrélation approxima-

Représentation graphique des relations I et II.



+ points correspondant aux valeurs σ^* classiques.

o points correspondant aux valeurs σ^* dans le méthanol

Seul le substituant variable $-\text{CHXX}'$ des oléfines

$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CHXX}'$ étudiées est indiqué sur le graphique.

tive entre les vitesses de bromation des oléfines et les constantes polaires σ^* de leurs substituants. La conjugaison directe de certains de ces substituants avec la double liaison peut expliquer certaines divergences importantes qu'on remarque en portant $\log k$ en fonction de σ^* à partir des valeurs données par J.R. Atkinson et R.P. Bell. Nous avons

déjà observé dans le laboratoire un tel effet de conjugaison pour les dérivés benzéniques⁽⁶⁾.

Même pour la série homogène étudiée dans cet article notre traitement préliminaire n'est pas entièrement satisfaisant dans la mesure où il ne permet pas d'expliquer la déviation observée pour l'alcool allylique. Des anomalies de ce genre apparaissent dans d'autres corrélations⁽⁷⁾. On les a interprétées en supposant qu'une interaction " substituant-solvant ", en particulier par liaison hydrogène, modifie la valeur de l'effet inducteur du substituant. En d'autres termes la valeur σ^* attachée à un substituant est variable en fonction de son état de solvatation. Cet effet a été chiffré par R. W. Taft et coll.⁽⁸⁾ qui, en faisant appel à la résonance magnétique nucléaire, ont étudié les variations de la constante σ_I en fonction de divers solvants (σ_I est employé en série aromatique, mais caractérise le seul effet inducteur des substituants⁽⁹⁾).

Influence de la solvatation.

Etant donné que les substituants OH, OCOCH₃ et CN, retenus dans cette étude, sont sensibles à la solvatation, nous chercherons à en tenir compte dans ce qui suit. Nous adopterons pour ces substituants les constantes σ^* basées sur les valeurs σ_I dans le méthanol, établies à partir des déplacements chimiques des fluorobenzènes⁽⁸⁾. Quoique les corps que nous envisageons soient aliphatiques et non benzéniques, et que l'interaction substituant-solvant puisse dépendre de la structure de la molécule de soluté, les valeurs σ_I de R. M. N. constituent une approximation utile. P. E. Peterson et G. Allen⁽¹⁰⁾ en ont tiré parti pour interpréter les vitesses de réactions d'addition d'acide trifluoracétique à des oléfines aliphatiques.

Le graphique montre qu'avec ces nouvelles valeurs σ^* dans le méthanol, l'ensemble des oléfines se place sur la droite II :

$$\log k = -2,926 (\sigma^*_{CHXX'})_{MeOH} + 3,257 \quad \text{II}$$

Les valeurs obtenues pour le coefficient de corrélation ($r = 0,995$) et l'écart type ($s = 0,144$) indiquent que la relation (II) est plutôt meilleure que la relation (I) car cet écart type est plus petit dans cette seconde

corrélation que dans la première.

Remarquons que ce deuxième traitement nous donne une valeur absolue sensiblement plus grande pour la constante polaire de la réaction (2,93 au lieu de 2,40). Il présente l'avantage d'englober la valeur expérimentale de l'alcool allylique et de tenir compte d'une solvataion attendue pour ce corps. A partir de cette seule amélioration, notable il est vrai, nous ne pouvons toutefois trancher dès maintenant entre les deux traitements que nous avons envisagés.

L'étude de cette série allylique, si elle apporte une bonne corrélation avec l'effet inducteur, reste limitée par le choix même de la série envisagée, et sera réexaminée dans un domaine plus large de structures. D'autre part elle permet d'entrevoir une approche quantitative des interactions " substituant-solvant ". C'est dans le sens de la recherche d'effets de solvant plus marqués que des travaux sont actuellement en cours.

REFERENCES

1. P.W. Robertson Reviews of pure and applied chemistry (Australia), 7, 155 (1957).
2. J.E. Dubois et G. Mouvier, C.R. Acad. Sci., 259, 2101 (1964).
3. J.E. Dubois et A. Schwarcz, Tetrahedron Letters, 32, 2167 (1964).
4. R.W. Taft Jr., dans Steric Effects in Organic Chemistry, publié sous la direction de M.S. Newman par J. Wiley and Sons, New York, 1956, chap. 13.
5. J.R. Atkinson et R.P. Bell, J. Chem. Soc., 3260 (1963).
6. J.E. Dubois et A. Schwarcz, C.R. Acad. Sci., 259, 2227 (1964).
7. H.H. Jaffé, Chem. Rev., 53, 191 (1953).
8. R.W. Taft et coll., J. Amer. Chem. Soc., 85, 709 (1963).
9. R.W. Taft, N.C. Deno, P.S. Skell, Ann. Rev. Phys. Chem., 9, 291 (1958).
10. P.E. Peterson et G. Allen, J. Amer. Chem. Soc., 85, 3608 (1963).
11. A.B. Hoefelmeyer et C.K. Hancock, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4746 (1955).