

CINETIQUES RAPIDES DE BROMURATION D'AMINES AROMATIQUES -
III⁽¹⁾. ETUDE DU MECANISME PAR " L'EFFET DE
BROMURE " ET EFFET ISOTOPIQUE

J.E. Dubois et R. Uzan

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

(Received 8 December 1964)

La bromuration d'amines aromatiques en milieu aqueux étant une réaction très rapide, de nombreuses difficultés techniques ont longtemps empêché toute étude cinétique qui permettrait le calcul des constantes de vitesse absolues et donc l'approche des mécanismes d'attaque des réactifs Br_2 et Br_3^- .

A partir de leur étude cinétique de bromuration de quelques anilines et toluidines N,N-dialkylées par une méthode potentiométrique, R.P. Bell et E.N. Ramsden⁽²⁾ effectuent un calcul des constantes relatives à chaque espèce bromurante en utilisant une seule relation entre la constante de vitesse globale k_g , les constantes de vitesse spécifiques k_{Br_2} et $k_{\text{Br}_3^-}$, la constante d'équilibre $K (\text{Br}_2 + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_3^-)$ et la concentration de Br^- . Cependant ces auteurs ne considèrent ce traitement cinétique qu'avec une certaine réserve basée sur l'aspect restreint de leur étude d'effet de bromure et sur la possibilité d'effets secondaires d'associations sous forme de complexes divers.

J.E. Dubois, P. Alcais et G. Barbier⁽³⁾ précisent par la suite, pour ces mêmes amines, le caractère très complexe de ces bromurations et déterminent les constantes cinétiques globales relatives aux

différents sommets attaqués. Plusieurs tentatives de calcul, à partir d'effets de sels variables, attirèrent leur attention sur une difficulté majeure : alors que les constantes de vitesse relatives aux deux espèces bromurantes sont calculables pour les sommets para, à partir de la même relation, cela leur paraît impossible pour les sommets ortho.

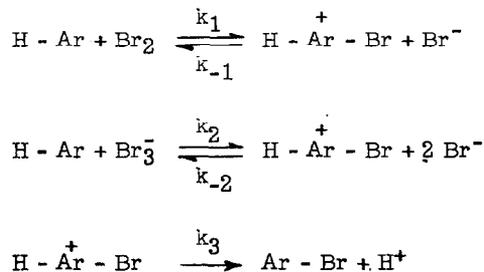
Cette observation montrant un comportement différent des positions ortho et para nous a incité à entreprendre cette étude. Une indication favorable du comportement particulier de la réactivité en ortho a été trouvée, en cours d'étude, dans le travail de P.G. Farrell et S.F. Masson⁽⁴⁾ qui constatèrent un effet isotopique cinétique dans la bromuration de la N,N-diméthylaniline en position ortho.

Nos observations expérimentales et divers rapprochements nous ont amené à rechercher pour cette substitution électrophile, un schéma réactionnel susceptible de conduire à un système d'équations de cinétique formelle dont la résolution permet d'interpréter les variations de la constante de vitesse expérimentale aussi bien pour les attaques des sites para que pour celles des sites ortho.

Pour envisager deux mécanismes distincts en para et en ortho pour la même réaction de bromuration, nous avons été conduits à émettre l'hypothèse d'étapes déterminantes différentes dans la suite du processus cinétique et à retenir dans chacun des cas soit la formation soit la destruction du complexe intermédiaire, comme étape imposant sa vitesse à la réaction.

Schéma réactionnel

En faisant l'hypothèse que les complexes formés à partir des deux agents bromurants sont identiques, la réaction s'écrit :



L'application de la méthode de l'état stationnaire conduit à la relation générale suivante :

$$k_g [1 + K (Br^-)] = \frac{k_3 k_1 + k_3 k_2 K (Br^-)}{k_{-1} (Br^-) + k_{-2} (Br^-)^2 + k_3} \quad I$$

dans laquelle k_g est la constante de vitesse globale mesurée et K la constante d'équilibre $Br_2 + Br^- \rightleftharpoons Br_3^-$.

En supposant que les étapes de vitesse déterminantes concernent, suivant la position du centre réactionnel soit la formation du complexe $H - Ar - Br$, soit sa destruction, nous obtenons deux relations du type $k_g = f (Br^-)$.

Si l'étape de vitesse déterminante est :

a) la formation du complexe on a l'inégalité

$$k_3 \gg k_{-1} (Br^-) + k_{-2} (Br^-)^2$$

et la relation générale I devient :

$$k_g [1 + K (Br^-)] = k_1 + k_2 K (Br^-)$$

La représentation graphique de cette relation est une droite qui permet d'atteindre les constantes k_1 et k_2 c'est à dire k_{Br_2} et $k_{Br_3^-}$.

b) la destruction du complexe

il faut que $k_3 \ll k_{-1} (Br^-) + k_{-2} (Br^-)^2$

et la relation générale prend la forme suivante

$$k_g [1 + K (Br^-)] = \frac{k_3 k_1 + k_3 k_2 K (Br^-)}{k_{-1} (Br^-) + k_{-2} (Br^-)^2}$$

L'étude de cette fonction montre que la courbe représentative a toujours une tangente de pente négative.

Etude de la variation de $k_g [1 + K (Br^-)] = f(Br^-)$

Pour éviter l'imprécision liée à la détermination des constantes de vitesse par sommet, nous avons choisi parmi les amines aromatiques étudiées⁽¹⁾ celles, ne possédant qu'un seul centre réactionnel ortho ou para, telles que la N,N-diméthyl p-toluidine, la diméthyl-2,4 N,N-diméthylaniline, la diméthyl-3,4 N,N-diméthylaniline et la diméthyl-2,6 N,N-diméthylaniline.

Dans les tableaux I et II sont groupées, en fonction de différentes concentrations en bromure, les constantes de vitesse obtenues pour la bromuration de deux amines⁽⁵⁾, la première en position para, la seconde en position ortho. Le milieu réactionnel est une solution aqueuse d'acide sulfurique (0,5 M/l) ; la température est de 25° C.

La relation $k_g [1 + K (Br^-)] = f(Br^-)$ appliquée aux résultats expérimentaux, permet de constater que pour la substitution en para du groupe diméthylamino, la représentation graphique est une droite de pente positive, tandis que pour l'attaque en ortho, on obtient une courbe à tangente de pente négative.

T A B L E A U I

Bromuration de la diméthyl-2,6 N,N-diméthylaniline
(Attaque en para à force ionique constante)

:	NaBr	NaClO ₄	$k_g^{(a)}$	$k_g [1 + K (Br^-)]$:
:	0,20	0	$2,98 \cdot 10^7$	$13 \cdot 10^7$:
:	0,15	0,05	$3,60 \cdot 10^7$	$12,5 \cdot 10^7$:
:	0,10	0,10	$4,65 \cdot 10^7$	$12,2 \cdot 10^7$:
:	0,05	0,15	$6,13 \cdot 10^7$	$11,2 \cdot 10^7$:
:	(a) k_g exprimé en l. mole ⁻¹ mn ⁻¹				:

T A B L E A U II

Bromuration de la diméthyl-2,4 N,N-diméthylaniline
(Attaque en ortho à force ionique constante)

NaBr	NaClO ₄	$k_g^{(a)}$	$k_g [1 + K (Br^-)]$
0,20	0	$0,75 \cdot 10^7$	$3,23 \cdot 10^7$
0,15	0,05	$1,21 \cdot 10^7$	$4,20 \cdot 10^7$
0,10	0,10	$1,86 \cdot 10^7$	$4,93 \cdot 10^7$
0,05	0,15	$3,50 \cdot 10^7$	$6,37 \cdot 10^7$
0,01	0,19	$34,3 \cdot 10^7$	$40,1 \cdot 10^7$
(a) k_g exprimé en l. mole ⁻¹ mn ⁻¹			

Cette différence de comportement expérimental entre des sites intéressés par une même substitution, va dans le sens des hypothèses formulées pour rendre compte de la cinétique de bromuration. On peut donc, grâce à ces résultats, considérer comme très probable des mécanismes S_E , semblables dans la succession des transformations, mais différents dans la localisation de l'étape de vitesse déterminante. Il faut noter que cette distinction suggérée par l'expérience et autorisée par les relations entre les données cinétiques et la concentration des ions bromures, est envisagée ici pour des sites différents ortho et para d'amines aromatiques N,N-dialkylées.

Pour une même position, et pour certains sulfonates aromatiques p-substitués, L.G. Cannell⁽⁶⁾ a envisagé pour la bromodésulfonation l'existence de deux étapes de vitesse déterminantes, à savoir la formation de C - Br pour une faible concentration en ions bromures et la destruction de la liaison C - SO₃⁻ pour une forte concentration en ions

bromures.

Dans notre cas, la discussion portant sur la substitution d'un hydrogène et non de SO_3^- , nous pouvons donc élargir l'analyse cinétique par une étude d'effet isotopique cinétique.

Etude de l'effet isotopique

Lorsque l'étape déterminante correspond à la formation de la liaison C - Br, il n'y a pas d'effet isotopique puisque la rupture de C - H ou de C - D intervient dans une étape rapide⁽⁷⁾. Il n'en est plus de même lorsque la destruction du complexe correspond à l'étape la plus lente. Pour illustrer la dissymétrie du comportement constaté par la " méthode de la variation cinétique de k_g en fonction de (Br^-) " entre les positions ortho et para, nous donnons dans le tableau quelques résultats d'une étude d'effet isotopique.

T A B L E A U III

Mesure d'effet isotopique cinétique

N,N-diméthylaniline	k_H	k_D	k_H/k_D
diméthyl-2,6	(a): $2,95 \cdot 10^7$		1
deutéro-4 diméthyl-2,6	(a):	$2,89 \cdot 10^7$	
diméthyl-3,4	(b): $3,64 \cdot 10^{10}$		2
dideutero-2,6 diméthyl-3,4	(b):	$1,80 \cdot 10^{10}$	
(a)	monosubstitution en para		
(b)	monosubstitution en ortho		

Pour les amines choisies, ne possédant qu'une position de substitution, la comparaison du rapport isotopique k_H/k_D pour les attaques ortho et para confirme les résultats précédents.

En résumé, l'étude cinétique de la bromuration des N,N-dialkylamines aromatiques, grâce à " l'effet de (Br^-) " et à l'effet isotopique, permet de distinguer deux cas très différents sur le plan cinétique, correspondant très probablement à la rupture de la liaison C - H ou à la formation de C - Br intervenant dans l'étape de vitesse déterminante.

Le cas de la rupture de la liaison C - H, n'est observé jusqu'ici que pour une position ortho. Nous cherchons à préciser s'il y a réellement spécificité du mécanisme en fonction des positions et si l'effet ortho mis en évidence pourrait être attribué à un empêchement stérique au départ du proton, hypothèse en cours de vérification.

REFERENCES

1. J.E. Dubois et R. Uzan, Tetrahedron Letters 35, 2397 (1964)
2. R.P. Bell et E.N. Ramsden, J. Chem. Soc. 161 (1958)
3. J.E. Dubois, P. Alcais et G. Barbier, C.R. Acad. Sc. 254, 3000 (1962)
4. P.G. Farrell et S.F. Masson Nature 183, 250 (1959)
Nature 197, 590 (1963)
5. J.E. Dubois et R. Uzan, à paraître
6. L.G. Cannell, J. Amer. Chem. Soc. 79, 2927 (1957)
7. H. Zollinger, Advances in Physical Organic Chemistry, Vol. II, p. 163, V. Gold, Academic Press, London and New York (1964)