

ETUDE CINETIQUE DE L'ADDITION DU BROME SUR LES OLEFINES -

VII. INSENSIBILITE DES EFFETS DE STRUCTURE

A L'INFLUENCE DU SOLVANT

J. E. Dubois et G. Barbier

Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Organique Physique

1 rue Guy de la Brosse, Paris 5e

(Received 11 March 1965)

La réactivité des oléfines aliphatiques a été déterminée quantitativement à l'aide de la réaction de bromation dans le méthanol (1). La relation :

$$\log k = 7,381 - 5,221 \Sigma \sigma^* + 0,896 \Sigma E_S \quad (I)$$

établie pour une série de composés plus ou moins substitués, implique que dans les conditions opératoires précisées, le mécanisme réactionnel reste le même. En particulier, la solvation des entités réactives et celle qui se manifeste dans le passage par l'état de transition restent comparables dans la série des oléfines.

Ceci est d'autant plus plausible que pour établir la relation (I) on a fait choix de composés éthyléniques sans hétéroatomes et peu encombrés, ceci, afin d'éviter des variations importantes et non continues de l'énergie de solvation. Dans cette note, nous étudions la relation " réactivité-solvant " sur neuf oléfines aliphatiques dont sept obéissent à l'équation (I) et sur trois oléfines cycliques ou à substituants aromatiques ( composés 2, 3 et 6 ) représentatives de types divers.

Cette sélection a été faite pour des raisons de simplification des

mesures expérimentales, de choix d'un large domaine de réactivité et pour écarter l'intervention de la solvatation particulière des dipôles (2).

Pour clarifier le problème de l'action du solvant nous n'avons retenu que des solvants polaires voisins : l'eau, le méthanol et les systèmes binaires de ces deux composants. Leur action est étudiée sur la série des oléfines mono, di, tri et tétrasubstituées dont les constantes de vitesse du second ordre  $k_2$  d'addition du brome couvrent une grande échelle de réactivité s'étendant de 30 à  $2,8 \cdot 10^7$  l mole<sup>-1</sup> mn<sup>-1</sup> dans le méthanol.

Bien que nous disposions d'un éventail de mesures expérimentales assez large ( $1$  l mole<sup>-1</sup> mn<sup>-1</sup> à  $6 \cdot 10^8$  l mole<sup>-1</sup> mn<sup>-1</sup>), l'importante accélération déjà signalée (3) de l'eau par rapport au méthanol nous a contraints à limiter les mesures dans ce solvant aux oléfines monosubstituées. En effet, à partir des oléfines disubstituées pour lesquelles  $k_2$  est supérieur à  $2,5 \cdot 10^3$  l mole<sup>-1</sup> mn<sup>-1</sup> dans le méthanol, les constantes de vitesse dépassent  $6 \cdot 10^8$  l mole<sup>-1</sup> mn<sup>-1</sup>, limite actuelle des mesures.

L'utilisation d'un solvant mixte s'imposant dès lors, nous avons décidé de retenir un mélange méthanol-eau dans lequel il serait possible d'étudier la réactivité des oléfines mono, di et trisubstituées. La relation linéaire signalée par J.E. Dubois, W. Walisch et A. Jayles (3) entre le logarithme de la constante de vitesse  $k_2$  et la proportion d'eau dans des solvants riches en méthanol a permis de prévoir que dans le mélange M contenant 70 % de méthanol et 30 % d'eau en poids, la réactivité des oléfines trisubstituées pourrait encore être mesurée. Seule, la valeur correspondant au diméthyl-2,3 butène-2 échappe donc à cette étude. Elle pourra probablement être atteinte lorsque nous aurons élevé le plafond de nos techniques de mesure.

Compte tenu de ce choix du mélange M, nous avons pu comparer les constantes de vitesse de bromation de douze oléfines dans le méthanol (1) avec celles obtenues pour cinq oléfines dans l'eau et pour neuf oléfines dans le solvant M ( tableau I ). Le choix d'un assez grand nombre de composés permet de substituer à la comparaison point par point celle des ensembles de points relatifs aux différents solvants.

Une méthode d'approche pour apprécier l'effet de solvant repose sur l'étude du logarithme du rapport  $k_1/k_0$  des constantes de vitesse de

T A B L E A U I

Constantes de vitesse du second ordre  $k_2$  relatives à l'addition du brome sur des oléfines dans le méthanol, l'eau et un mélange M contenant 70 % de méthanol et 30 % d'eau en poids (25°C ; (Na Br) = 0,2 mole l<sup>-1</sup> ;  $k_2$  en l mole<sup>-1</sup> mn<sup>-1</sup>).

Oléfines	méthanol	mélange M			eau		
	$k_2$ (a)	$k_2^M$	(b) $\Delta$	$\frac{M}{MeOH}$ (c)	$k_2^{H_2O}$	(b) $\Delta$	$\frac{H_2O}{MeOH}$ (c)
1 *éthylène	3,03.10				6,6.10 <sup>6</sup>	(d)	5,34
2 trans-stilbène	3,25.10				1,09.10 <sup>7</sup>	6	5,53
3 cis-stilbène	4,37.10				1,67.10 <sup>7</sup>		5,58
4 *propène	1,84.10 <sup>3</sup>	2,15.10 <sup>5</sup>		2,07	4,9.10 <sup>8</sup>	8	5,43
5 *pentène-1	2,09.10 <sup>3</sup>	2,0.10 <sup>5</sup>	5	1,98	5,9.10 <sup>8</sup>	8	5,45
6 cyclohexène	4,71.10 <sup>4</sup>	6,0.10 <sup>6</sup>	5	2,11			
7 trans-butène-2	5,08.10 <sup>4</sup>	9,1.10 <sup>6</sup>	4	2,25			
8 *cis-butène-2	7,87.10 <sup>4</sup>	1,47.10 <sup>7</sup>	8	2,27			
9 *cis-pentène-2	1,26.10 <sup>5</sup>	1,95.10 <sup>7</sup>	5	2,19			
10 isobutène	1,64.10 <sup>5</sup>	3,0.10 <sup>7</sup>		2,26			
11 *tri-Me-2,4,4-pentène-2	8,23.10 <sup>5</sup>	1,5.10 <sup>8</sup>	11	2,26			
12 *Me-2butène-2	2,76.10 <sup>6</sup>	3,4.10 <sup>8</sup>	8	2,09			

\* oléfines retenues pour le calcul d'une équation " réactivité-structure " du type (I)

(a) valeurs déterminées par ailleurs (1)

(b) erreur %

$$(c) \Delta \frac{M}{MeOH} = \log \frac{k_2^M}{k_2^{MeOH}} \quad \text{et} \quad \Delta \frac{H_2O}{MeOH} = \log \frac{k_2^{H_2O}}{k_2^{MeOH}}$$

(d) valeur indiquée par J. R. Atkinson et R. P. Bell (4)

la même réaction pour un même mécanisme dans les solvants  $S_1$  et  $S_0$ . Ici le problème se simplifie car dans cette variante de la méthode, une double corrélation est aisée. Elle consiste à porter graphiquement  $\log k_1$  en fonction de  $\log k_0$  (figure 1).

Dans une première partie les résultats expérimentaux sont interprétés de cette manière. Ils sont repris ensuite pour préciser l'effet de solvant, dans une comparaison des relations " réactivité-structure " obtenues dans les milieux étudiés ici.

#### Corrélation " solvant-réactivité " et effet quantitatif de solvant

L'influence du solvant est exprimée quantitativement dans les colonnes  $\Delta_{\text{MeOH}}^{\text{M}}$  et  $\Delta_{\text{MeOH}}^{\text{H}_2\text{O}}$  où  $\Delta_{\text{MeOH}}^{\text{M}}$  est le logarithme du rapport des constantes  $k_2^{\text{M}}$  et  $k_2^{\text{MeOH}}$  obtenues dans le mélange M et le méthanol, et  $\Delta_{\text{MeOH}}^{\text{H}_2\text{O}}$  le logarithme du rapport des constantes correspondantes pour l'eau et le méthanol.

On constate que l'effet de solvant  $\Delta_{\text{MeOH}}^{\text{H}_2\text{O}}$  oscille entre 5,34 et 5,58 unités logarithmiques, ce qui correspond à un rapport des constantes de vitesse voisin de 300 000. L'effet accélérateur  $\Delta_{\text{MeOH}}^{\text{M}}$  pour le mélange M (méthanol-30 % d'eau) est aussi sensiblement constant (valeurs limites 2 et 2,27).

##### a) Effet du solvant M sur la réactivité

La corrélation des valeurs  $\log k_2^{\text{M}}$  de la série des oléfines en fonction des valeurs correspondantes dans le méthanol (figure 1) conduit à une droite sensiblement parallèle à la bissectrice qui caractérise le solvant de référence. Cette corrélation est exprimée par l'équation

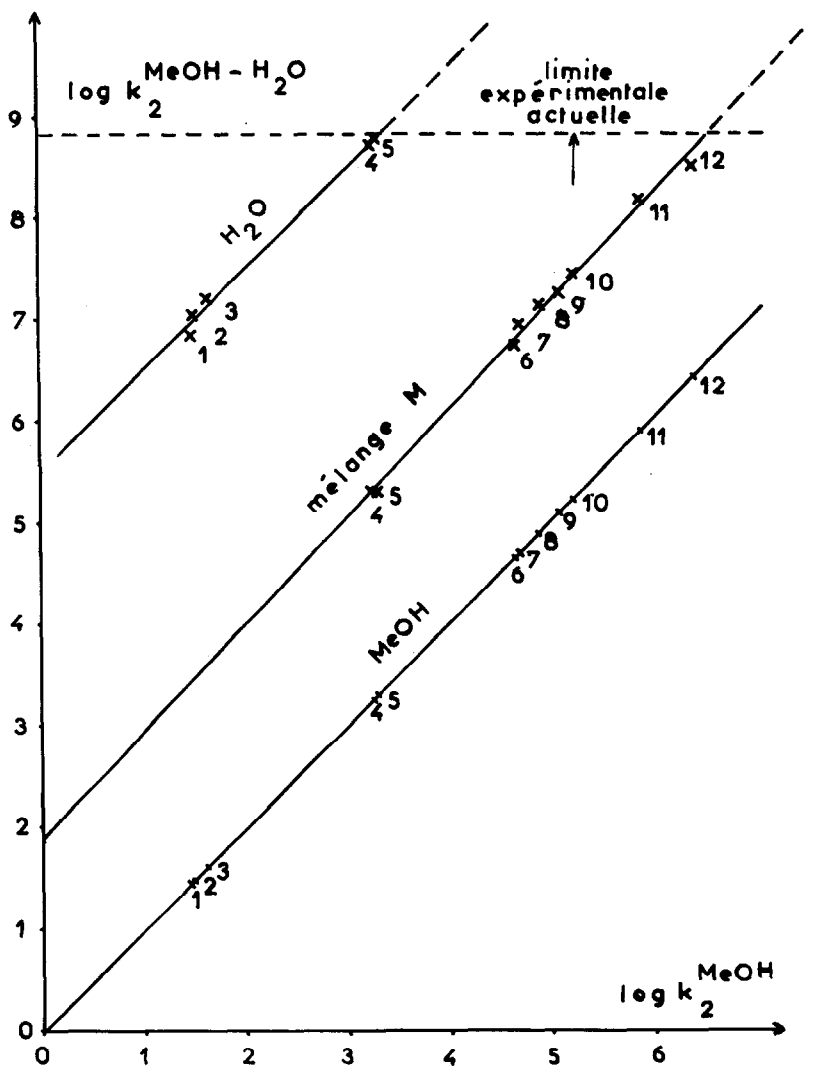
$$\log k_2^{\text{M}} = 1,05 (\pm 0,03) \log k_2^{\text{MeOH}} + 1,91 (\pm 0,16) \quad (\text{II})$$

avec un coefficient de corrélation multiple  $R = 0,996$ . On en déduit la valeur moyenne  $\Delta_{\text{MeOH}}^{\text{M}} = 2,14$ .

##### b) Effet de solvant de l'eau pure

Pour des raisons techniques exposées plus haut, le nombre des

MeOH-H<sub>2</sub>O en fonction de log k<sub>2</sub> MeOH  
 FIG.1. log k<sub>2</sub>



- |                   |                   |                           |
|-------------------|-------------------|---------------------------|
| 1. éthylène       | 5. pentène-1      | 9. cis-pentène-2          |
| 2. trans-stilbène | 6. cyclohexène    | 10. isobutène             |
| 3. cis-stilbène   | 7. trans-butène-2 | 11. triMe-2,4,4 pentène-2 |
| 4. propène        | 8. cis-butène-2   | 12. Me-2 butène-2         |

déterminations possibles est plus limité dans l'eau pure mais cependant, une droite parallèle à celle du méthanol peut être tracée à partir des valeurs relatives aux oléfines 1, 2, 3 d'une part et 4, 5 d'autre part (figure 1). On en déduit la valeur  $\frac{\Delta_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta_{\text{MeOH}}} = 5,5$  sans cependant effectuer un calcul des paramètres de la droite représentative du solvant qui n'aurait que peu de valeur vu le petit nombre de points.

Comme nous le préciserons dans un prochain article, le parallélisme des droites propres aux solvants eau, méthanol et mélange M, que la relation proposée par J. E. Dubois et coll. (3) laissait présager, n'implique pas que les droites représentatives de tous les milieux utilisables pour l'étude de la bromation des oléfines restent parallèles.

Nos mesures rapprochées de celles de J. R. Atkinson et R. P. Bell (4) montrent un accord certain pour la réactivité de l'éthylène et du trans-stilbène, un accord raisonnable pour le propène (4,9 au lieu de 2,1.  $10^8$  l mole<sup>-1</sup> mn<sup>-1</sup>). Par contre la valeur de l'isobutène donnée par ces auteurs (2,86.  $10^8$  l mole<sup>-1</sup> mn<sup>-1</sup> ramenée à nos conditions expérimentales) est aberrante. Par application du coefficient d'accélération  $\frac{\Delta_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta_{\text{MeOH}}} = 5,5$ , elle doit être théoriquement bien supérieure à  $10^9$  l mole<sup>-1</sup> mn<sup>-1</sup> dépassant donc les limites de notre domaine expérimental, et de fait nous n'avons pas pu la mesurer.

Les corrélations précédentes confirment une remarque de J. E. Dubois et W. Walisch qui signalaient en 1959 (3) que l'effet de solvant observé sur la réactivité du brome vis à vis des oléfines se montre indépendant de la nature de l'oléfine dans les mélanges méthanol-eau.

Une conséquence directe de cette dernière conclusion est que le mécanisme de la réaction ne paraît pas être affecté par les variations du milieu, le système à deux composants de ce milieu faisant d'ailleurs appel à des solvants de pouvoir solvatant très proche. Ceci est démontré rigoureusement par ailleurs (2).

Corrélation " structure-réactivité " et effet quantitatif du solvant

Cette indépendance de l'effet de structure de celui du milieu, pour ces oléfines non polaires peut être vérifiée de deux manières :

a ) La comparaison des équations (I) et (II) montre que pour chaque oléfine la somme  $\rho^* \Sigma \sigma^* + \delta \Sigma E_S$  est constante à quelques % près pour les solvants étudiés ; ceci implique que  $\rho^*$  et  $\delta$  conservent sensiblement les mêmes valeurs dans le méthanol et dans l'eau.

b ) Dans le méthanol, l'équation générale (I) proposée par J. E. Dubois et G. Mouvier fut déterminée à partir des réactivités de 24 oléfines (1).

La recherche d'équations du même type pour l'eau et le milieu " méthanol-eau " pourrait nous renseigner sur la nature du ou des mécanismes dans ces milieux. En fait, puisque 6 valeurs seulement peuvent être retenues pour le calcul de l'équation relative au mélange M, le traitement n'a que peu de signification statistique. Cependant la comparaison des droites relatives au mélange M et au méthanol pour les mêmes 6 oléfines est intéressante ( figure II ).

Le calcul des paramètres des droites conduit aux deux équations suivantes :

$$\log k_2^M = 10,1 - 7,5 \Sigma \sigma^* + 1,65 \Sigma E_S \quad (\text{III})$$

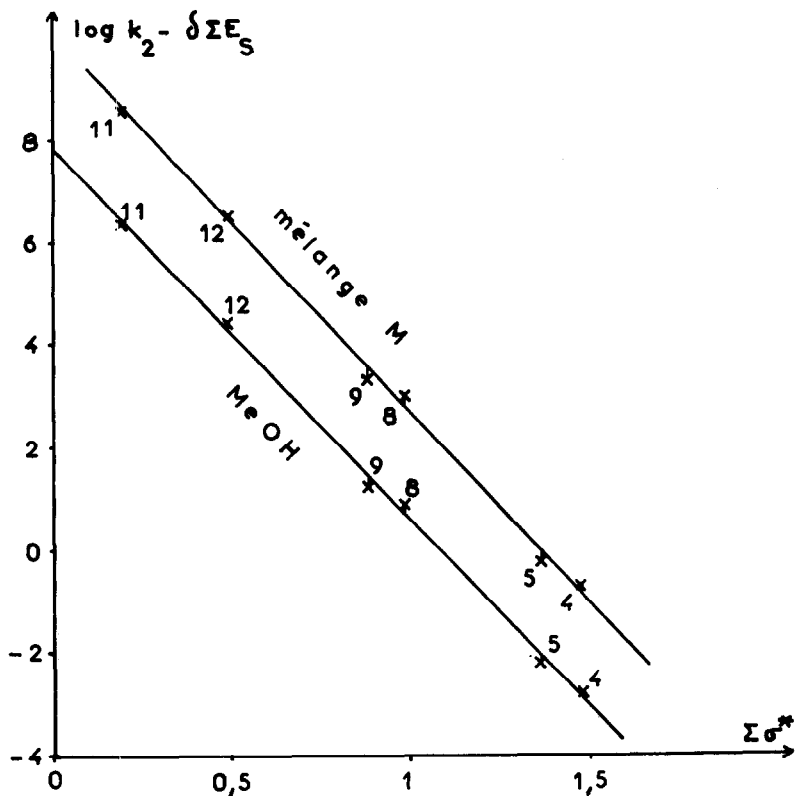
$$\log k_2^{\text{MeOH}} = 7,85 - 7,35 \Sigma \sigma^* + 1,65 \Sigma E_S \quad (\text{IV})$$

dans lesquelles les valeurs des grandeurs  $\rho^*$  et  $\delta$  sont sensiblement égales, bien que très différentes des valeurs de l'équation générale (I). Notons en outre que les déviations des points expérimentaux par rapport aux droites moyennes sont de même sens et du même ordre de grandeur pour chaque oléfine dans les deux solvants.

Conclusion

L'effet de solvant en passant du méthanol à l'eau est très important et sensiblement constant pour des oléfines de réactivités très variées. Cette étude et celle d'un solvant binaire " méthanol-eau " moins accélérateur mettent en évidence que l'effet de milieu constaté est indépendant des effets de structure qui pourraient être cause de solvations spéci-

FIG. 2 Représentation graphique des équations (III) et (IV)



- |                 |                            |
|-----------------|----------------------------|
| 4. propène      | 9. cis-pentène-2           |
| 5. pentène-1    | 11. tri Me-2,4,4 pentène-2 |
| 8. cis-butène-2 | 12. Me-2 butène-2          |

figues. L'étude de la relation " réactivité-structure " bien qu'imparfaite parce que limitée à un nombre trop restreint d'oléfines confirme ces conclusions et indique que le mécanisme réactionnel est vraisemblablement le même dans le méthanol et dans l'eau. L'équation " réactivité-structure " proposée pour le milieu méthanol est donc probablement



valable, à une constante près, avec une précision de quelques pourcents pour tous les mélanges intermédiaires entre l'eau et le méthanol.

Le domaine cinétique où les constantes de vitesse  $k_2$  sont supérieures à  $6 \cdot 10^8 \text{ l mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$  reste à étudier pour vérifier la validité des relations (III) et (IV) proposées, sans que soient écartées, a priori, les oléfines très substituées.

#### REFERENCES

- (1) J.E. Dubois et G. Mouvier, C.R. Acad. Sci., 259, 2101 (1964)  
J.E. Dubois et A. Schwarcz, C.R. Acad. Sci., 259, 2227 (1964)  
J.E. Dubois et G. Mouvier, Tetrahedron Letters, 1325 (1963)  
G. Mouvier, Thèse, Paris (1964)
- (2) J.E. Dubois, F. Garnier et H. Viellard, Tetrahedron Letters, (1965) ( sous presse )  
J.E. Dubois, X. Huynh et H. Viellard, C.R. Acad. Sci. (1965) ( sous presse )
- (3) W. Walisch et J.E. Dubois, Chem. Ber., 92, 1028 (1959)  
A. Jayles, D.E.S., Laboratoire de Chimie Organique Physique, Paris (1961)
- (4) J.R. Atkinson et R.P. Bell, J. Chem. Soc., 3260 (1963)