

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

VIII. EFFET DE SOLVANT

J. E. Dubois, F. Garnier et H. Viellard
Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Organique Physique
1 rue Guy de la Brosse, Paris 5e

(Received 11 March 1965)

Des publications de plus en plus nombreuses traitent des effets de solvant. La détermination des diverses influences qui peuvent modifier la réactivité constitue l'un des objectifs majeurs de ces études. Plusieurs relations entre différentes valeurs expérimentales résultant d'observations physicochimiques et un paramètre caractéristique du solvant ont ainsi été proposées.

Certaines de ces relations font intervenir des grandeurs complexes spécifiques du phénomène étudié. C'est le cas des paramètres suivants :

- Y(1) obtenu par voie cinétique pour la solvolysse des halogénures d'alcoyle
- Z(2) qui correspond à l'énergie de transition de l'iodure d'éthyl-1 carbométhoxy-4 pyridinium
- G(3) établi par spectroscopie IR pour rendre compte de la variation de la fréquence de vibration des molécules associées par liaison H
- F(4) Récemment proposé pour interpréter l'influence des solvants sur la transition $n \rightarrow \pi^*$ des cétones saturées.

Ces paramètres semi-empiriques sont très utiles pour les interpolations et constituent le point de départ de discussions d'un aspect particulier du rôle du solvant.

Dans des cas plus simples, l'influence du solvant a pu être traitée quantitativement en faisant appel à la constante diélectrique du milieu à partir de la théorie de Debye Hückel.

L'application directe de cette théorie est possible dans les cas de la conductimétrie, de l'ionisation des acides dans certains milieux (5) (6) (7) et de la cinétique de quelques réactions ion-ion (8), mais elle devient souvent infructueuse pour l'interprétation des effets observés sur des réactions ion-dipôle.

Cet échec n'est pourtant pas très significatif.

En effet si on décompose la variation de l'énergie libre correspondant à l'influence du milieu ΔG_M^\ddagger en une contribution due aux forces purement électrostatiques ΔG_{el}^\ddagger et en celle des forces non électrostatiques ΔG_n^\ddagger , on a la relation

$$\Delta G_M^\ddagger = \Delta G_{el}^\ddagger + \Delta G_n^\ddagger$$

dans laquelle le terme ΔG_n^\ddagger n'est pas toujours négligeable. Il en résulte que l'influence de la constante diélectrique peut être masquée par des phénomènes d'association spécifiques souvent difficiles à isoler surtout si les variations sont faibles. La distinction entre les différentes contributions parfois possible par le choix judicieux des conditions expérimentales (9) est donc grandement facilitée dans les cas où de grandes variations interviennent et où les concentrations des entités réagissantes sont faibles.

Grands effets de solvant

Parmi les rares exemples de variations importantes signalées en cinétique nous citerons la solvolysse des halogénures d'alcoyle ($k_{H_2O}/k_{EtOH} = 10^{5,5}$) (1) et plus récemment la variation de la vitesse de racémisation du Me-2 phényl-2 propionitrile et du N,N diméthylcarboxy amido-2 méthyl-9 fluorène (11) en passant du diméthyl sulfoxyde (DMSO) au méthanol ($k_{DMSO}/k_{MeOH} = 10^9$).

Pour la première réaction S. WINSTEIN caractérise le solvant à l'aide du paramètre Y, alors que pour la seconde, aucune relation ne peut être avancée et l'interprétation judicieuse proposée par D. J. Cram reste qualitative.

Le but de ce travail a été de définir par le choix d'une réaction et des conditions cinétiques, une gamme étendue de réactivité qui puisse donner lieu à des essais d'interprétations quantitatives basées sur les théories électrostatiques des réactions en solution (9).

Dans la pratique, la recherche de grandes variations soulève de nombreuses difficultés expérimentales. Elles peuvent être dues, dans le cas des mesures cinétiques, à l'évaluation de constantes de vitesse très lentes puis très rapides et à des différences de solubilité des réactifs quand on passe d'un milieu à l'autre.

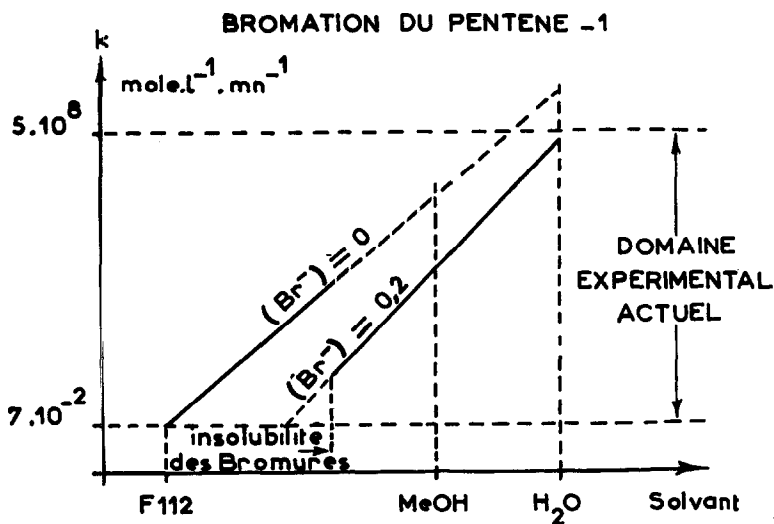
Nous disposions pour la bromation des oléfines de méthodes de mesures de vitesses rapides qui avaient permis de présenter une très large échelle du type " structure-réactivité " (12). L'étude de cette réaction dans les séries de mélanges binaires " méthanol-eau " et " méthanol-Fréon 112 " a mis en évidence l'importance de l'effet de solvant puisque pour le pentène-1 dans le Fréon 112 (tétrachloro-difluoro éthane) la constante de vitesse expérimentale est de $0,7 \cdot 10^{-1} \text{ mole l}^{-1} \text{ mn}^{-1}$ alors qu'elle est de $5 \cdot 10^8$ dans l'eau en présence de bromure de sodium à une concentration de 0,2 N.

Une " méthode de similitude " permet de comparer les résultats à des systèmes de référence cohérents sans lesquels tout essai d'interprétation quantitative est voué à l'échec.

Une étude de l'effet de solvant sur l'effet de structure a permis de montrer que ces deux influences étaient indépendantes et que le rapport d'une constante de vitesse obtenue dans un solvant donné à celle qu'on observait dans un solvant de référence était indépendant de la nature de l'oléfine considérée (13). Parallèlement, il est possible de tenir compte du ralentissement provoqué par l'addition de bromure de sodium (14) nécessaire à la fois pour rendre accessible les cinétiques trop rapides et pour produire

le brome par électrolyse comme le demande la technique du centrostat coulométrique utilisée pour la mesure des vitesses élevées.

Le principe de la " méthode de similitude " illustré par la figure 1 revient à définir un domaine idéal inaccessible par les méthodes actuelles. Elle consiste à rapporter par le calcul à un même état de référence, des données expérimentales obtenues dans des conditions différentes. Notons que la possibilité de comparer des résultats relatifs à diverses oléfines, permet de généraliser les conclusions obtenues à partir du pentène-1 à d'autres composés et élargit considérablement le domaine théorique des effets de solvant.



L'emploi de cette méthode est légitimé par les valeurs expérimentales correspondant à la bromation de dix oléfines dans les mélanges " méthanol-eau " (14) (15) et de trois de celles-ci dans des mélanges " méthanol-Fréon 112 ".

Les résultats de l'application de la méthode de similitude à quelques valeurs expérimentales caractéristiques sont présentés dans le tableau I.

La comparaison des constantes de vitesse rapportées à un état similaire ($Br Na = 0$) met clairement en évidence un effet de solvant total de $3,5 \cdot 10^{10}$.

TABLEAU I

	Oléfine	Solvant	[NaBr]	k_g :expérimental:	k_g simil NaBr=0
1	Ethylène	MeOH	0,2 N	$3,03 \cdot 10$	$3,3 \cdot 10^2$
		H ₂ O	0,2 N	$6,6 \cdot 10^6$	$2,77 \cdot 10^7$
2	Propène	MeOH	0,2 N	$1,84 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^4$
		H ₂ O	0,2 N	$5 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^9$
3	Pentène-1	Fréon 112	0	$7 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$
		MeOH	0	$2,37 \cdot 10^4$	$2,37 \cdot 10^4$
		MeOH	0,2 N	$2,09 \cdot 10^3$	$2,37 \cdot 10^4$
		H ₂ O	0,2 N	$5,90 \cdot 10^8$	$2,48 \cdot 10^9$
4	Me-2 Butène-2	Fréon 112	0	$1,10 \cdot 10^2$	$1,10 \cdot 10^2$
		MeOH	0,2 N	$2,7 \cdot 10^6$	$2,92 \cdot 10^7$
5	Cyclohexène	Fréon 112	0	1,9	1,9
		MeOH	0,2 N	$4,7 \cdot 10^4$	$5,08 \cdot 10^5$

Nous cherchons à rendre compte théoriquement de l'influence du solvant dans ce domaine étendu par une théorie unitaire, mais l'acquisi-

sition de certaines données expérimentales n'étant pas encore terminée nous considérerons pour le moment deux domaines. Le premier, celui de la série " méthanol-eau " correspond au rapport $k_{\text{eau}}/k_{\text{MeOH}}=5.10^5$ en présence de NaBr. Pour le second, le rapport $k_{\text{MeOH}}/k_{\text{Fréon 112}}=4,5.10^5$ définit la série " méthanol-Fréon 112 " sans bromure de sodium.

a) Série de solvants " méthanol-eau "

En supposant que le chemin réactionnel et les phénomènes d'interactions spécifiques restent identiques pour tous les solvants de la série " méthanol-eau " (15) nous avons pu établir l'équation suivante qui relie la constante de vitesse observée k_1 à la constante diélectrique D_1 du milieu considéré et à la valeur de la constante K_1 de l'équilibre $\text{Br}_2 + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_3^-$ obtenue dans ce même milieu (16).

$$\frac{k_{gi}}{k_g} = \frac{15e \left(\frac{1}{2D_{\text{MeOH}} + n^2} - \frac{1}{2D_1 + n^2} \right) + K_1 [\text{Br}^-]^{1+K_{\text{MeOH}} [\text{Br}^-]}}{1 + K_1 [\text{Br}^-]^{15+K_{\text{MeOH}} [\text{Br}^-]}}$$

Cette relation, basée sur l'application de la théorie de J. E. Dubois et J. Barthel (9) à une réaction du type " ion positif-dipôle induit " permet de rendre compte des résultats expérimentaux dans tout le domaine correspondant à la série " méthanol-eau ".

b) Série de solvants " méthanol-Fréon 112 "

L'interprétation précédente, basée sur le comportement de la réaction dans la série de solvants " méthanol-eau " ne peut être retenue sans difficulté lorsqu'il s'agit des résultats relatifs aux mélanges méthanol-Fréon 112. Il est probable que ces difficultés proviennent de changements dans la nature des étapes déterminantes de la réaction. Des expériences en cours doivent permettre d'obtenir des indications sur ces hypothèses et de préciser le rôle de l'effet de solvant sur la bromation dans des milieux peu polaires. Dans un domaine particulier, il semble déjà possible d'affirmer que la constante de vitesse obéit à une loi

du type :

$$\log k_1/k_{\text{MeOH}} = A \left(\frac{1}{2D_1 + n^2} - \frac{1}{2D_{\text{MeOH}} + n^2} \right)$$

D_1 = constante diélectrique du milieu

n = indice de réfraction du composé éthylénique

Cette expression paraît vérifiée pour la bromation du pentène dans les solvants suivants : le pentène, le Fréon 112, le tétrachlorure de carbone et les mélanges " méthanol-Fréon 112 " pour lesquels la proportion de méthanol est comprise entre 0 et 20 %.

Dans cette note l'effet important de solvant mis en évidence peut être interprété théoriquement avec succès pour un domaine important (5.10^5) et une solution du même type apparaît, à des détails près, comme probable pour le domaine " méthanol-Fréon 112 ".

L'analyse ainsi conduite repose sur certains modèles électriques et sur la permanence de ces modèles dans une série de solvants ; elle traduit l'influence électrostatique du solvant sur l'acte réactionnel. Le succès de l'interprétation de phénomènes aussi importants justifie ainsi les hypothèses avancées et les principes de la méthode électrostatique.

Les reproches un peu hatifs, tels que ceux de J.H. Beard et P.H. Plesh (17), qui ont été adressés aux interprétations des effets de solvant faisant appel à l'action de la constante diélectrique du milieu, semblent donc aussi peu constructifs qu'un plaidoyer en faveur de l'utilisation de cette grandeur sans discernement.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) E. Grunwald et S. Winstein, J. amer. Chem. Soc., 70, 846 (1948)
- (2) E.M. Kosower, J. amer. Chem. Soc., 80, 3253 (1958)
- (3) A. Allerhand et P. von R. Schleyer, J. amer. Chem. Soc., 85, 371 (1963)
- (4) J.E. Dubois, E. Goetz et A. Bienvenue, Spectroch. Acta, 20, 1815 (1964)
- (5) W.F.K. Wynne Jones, Proc. Roy. Soc. A, 140, 440 (1933)

- (6) H.S. Harned et B.B. Owen, The Physical Chemistry of electrolytic solutions p. 641, Reinhold Publish, New York, (1958)
- (7) T. Shedlovsky, Electrolytes , p. 146, Pergamon Press (1962)
- (8) G. Scatchard, Chem. Rev., 10, 229 (1932)
- (9) J. Barthel et J.E. Dubois, C.R. Acad. Sci., 248 , 1649 (1959)
J.E. Dubois et J. Barthel " Electrolytes " p. 343, Pergamon Press (1962)
- (10) D.J. Cram, B. Rickborn, C.A. Kinsbury et P. Haberfield, J. amer. Chem. Soc., 83, 678 (1961)
- (11) D.J. Cram, P.L. Gosser, J. amer. Chem. Soc., 86, 5453 (1964)
- (12) J.E. Dubois et G. Mouvier, C.R. Acad. Sci., 259 , 2101 (1964)
- (13) J.E. Dubois, G. Barbier, à paraître
- (14) P.D. Bartlett et D.S. Tarbell, J. amer. Chem. Soc., 58, 466 (1936)
- (15) J.E. Dubois, X.Q. Huynh et H. Viellard, C.R. Acad. Sci., à paraître
- (16) J.E. Dubois et H. Herzog, Bull. Soc. Chim., 57 , (1963)
J.E. Dubois et F. Garnier, Bull. Soc. Chim., (sous presse)
- (17) J.H. Beard et P.H. Plesh, J. amer. Chem. Soc., 3682 (1964)