

ETUDE CINÉTIQUE DE L'ADDITION DU BROME SUR LES OLEFINES

III. REACTIVITE DES ISOMERES GEOMETRIQUES

INFLUENCE DU REACTIF D'ADDITION SUR LA DOUBLE LIAISON

J. E. Dubois et G. Mouvier

Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Organique Physique

1 rue Guy de la Brosse, Paris 5e

(Received 9 April 1965)

Il est expérimentalement établi que pour les constantes de vitesse k_{cis} et k_{trans} associées à l'addition d'un réactif sur deux oléfines isomères géométriques, le rapport $R = \frac{k_{cis}}{k_{trans}}$ est généralement différent de l'unité. La littérature chimique, quoique riche de nombreuses données cinétiques relatives à des couples d'isomères géométriques pour des réactions diverses, reste très pauvre en études systématiques dans ce domaine.

Il n'existe pratiquement pas d'indications ou de règles générales qui permettent de dégager du contexte cinétique des interprétations satisfaisantes des différences de réactivité des dérivés cis et trans.

A l'aide des constantes de vitesses d'addition du brome relatives à neuf couples d'oléfinis isomères cis et trans, communiquées dans cette note, nous nous proposons d'aborder l'étude de la variation du rapport R en fonction de l'environnement de la double liaison prise comme centre réactionnel. La discussion des résultats sera menée dans le cadre d'une comparaison de la réactivité de la double liaison dans deux

réactions d'addition, celle du bis - (méthyl-3 butyl-2) borane ou disiamylborane, et celle du brome. On dispose en effet pour cette réaction d'hydroboration, de données cinétiques comparables pour six couples d'isomères, grâce aux travaux de H.C. Brown et coll. (1)

Résultats cinétiques concernant la bromation

Les structures des couples d'isomères ont été choisies de façon à présenter une variation progressive et suffisamment large des substituants (méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle, isopropyle, tertio-butyle). Un couple d'oléfines trisubstituées a également été étudié. Les résultats qui figurent dans le tableau I, ont été obtenus par la méthode du Concentrostat coulométrique, en milieu méthanol additionné de 0,2 mole l⁻¹ de bromure de sodium avec $[Br_2]_{anal} = [Br_2] + [Br_3^-]$.

On constate tout d'abord que les isomères cis et trans des oléfines trisubstituées* ont la même affinité pour le brome analytique $[Br_2]_a$.

Par contre, pour les six couples d'oléfines disubstituées non ramifiées (groupe méthyle à n-butyle), le rapport R varie assez peu, mais il croît cependant d'une manière continue dans le même sens que la taille des deux substituants. Le groupe isopropyle fait exception à cette tendance; le substituant tertio-butyle s'y conforme mais la valeur élevée de sa variation est inattendue.

Résultats cinétiques concernant l'hydroboration

Dans le tableau II nous rappelons les valeurs des constantes de vitesse déterminées par H.C. Brown et coll. (1) pour quelques uns de ces mêmes couples d'oléfines.

Le calcul de R attire quelques observations. Tout d'abord ce rapport est en valeur absolue plus élevé que celui correspondant à la

* La différence de structure entre les deux isomères étudiés est très faible, puisque les substituants ont sensiblement le même encombrement.

TABLEAU I

Constantes de vitesse d'addition du brome

	Oléfine		k	$\bar{\epsilon}$	n	R
1	CH ₃ -CH=CH-CH ₃	cis	78.700	1,5	12	1,55
		trans	50.800	1,1	5	
2	CH ₃ -CH=CH-C ₂ H ₅	cis ^(a)	126.000	1,9	4	1,58
		trans	79.900	1,4	3	
3	CH ₃ -CH=CH-n-C ₃ H ₇	cis ^(a)	87.500	1,1	5	1,70
		trans	51.500	0,5	3	
4	CH ₃ -CH=CH-n-C ₄ H ₉	cis	98.100	0,8	5	1,73
		trans	56.600	0,4	4	
5	C ₂ H ₅ -CH=CH-C ₂ H ₅	cis ^(a)	195.000	1,1	3	1,76
		trans	111.000	1,2	6	
6	C ₂ H ₅ -CH=CH-n-C ₃ H ₇	cis	130.000	2,1	5	1,82
		trans	71.600	1,7	6	
7	CH ₃ -CH=CH-i-C ₃ H ₇	cis	46.400	0,8	5	1,29
		trans	36.000	0,9	4	
8	CH ₃ -CH=CH-t-C ₄ H ₉	cis ^(a)	39.000	1,2	4	8,18
		trans	4.770	1,2	3	
9	CH ₃ -CH=C $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$	cis ^(a)	3.600.000	4,5	6	1,0
		trans	3.570.000	3,4	6	
		k	est exprimée en l mole ⁻¹ mn ⁻¹		(a)	réf. (5)
		$\bar{\epsilon}$	= erreur moyenne en %			
		n	= nombre d'essais			

bromation. Son évolution en fonction des substituants est différente de celle observée pour la réaction avec le brome. L'effet cumulatif de deux radicaux isopropyle entraîne une chute importante de réactivité. Ceci paraît indiquer un effet " isopropyle ".

TABLEAU II

Constantes de vitesse d'addition du disiamylborane (1)

	Oléfine	$10^4 k$	R
1	CH ₃ -CH=CH-CH ₃ cis	23	6,0
	trans	3,9	
2	CH ₃ -CH=CH-C ₂ H ₅ cis	21	7,0
	trans	3,0	
5	C ₂ H ₅ -CH=CH-C ₂ H ₅ cis	21	9,5
	trans	2,2	
7	CH ₃ -CH=CH-i-C ₃ H ₇ cis	4,8	4,0
	trans	1,2	
10	i-C ₃ H ₇ -CH=CH-i-C ₃ H ₇ cis	1,1	2,5
	trans	0,42	
8	CH ₃ -CH=CH-t-C ₄ H ₉ cis	0,78	7,8
	trans	0,10	
<p>k est exprimée en l mole⁻¹ mn⁻¹ milieu = tétrahydrofuranne, à 0°.</p>			

Interprétation des résultats

La différence de réactivité des oléfines isomères a souvent été exprimée, faute d'autres données, en fonction des valeurs thermodynamiques liées aux produits initiaux. Il est en effet bien connu qu'entre les deux isomères *cis* et *trans* il existe une différence de stabilité importante qui croît avec la taille des substituants ($\Delta \Delta H = 1 \text{ kcal mole}^{-1}$ pour les butènes-2 (2) et 4 kcal mole^{-1} pour les diméthyl-4,4 pentène-2 (3, 4). Cependant, les différences de réactivité entre les deux isomères ne croissent pas toujours en même temps, ni dans les mêmes proportions, et semblent être fonction de la nature du réactif ($RT \log R$ varie de 0,5 à 1,3 kcal mole^{-1} dans le cas de l'hydroboration et entre 0,2 et 1,2 kcal mole^{-1} dans le cas de la bromation).

Il est donc certain que si la connaissance des états initiaux ne doit pas être ignorée, elle ne suffit cependant pas pour l'étude du comportement dynamique vis à vis d'un réactif, et il est nécessaire, dans l'analyse des données cinétiques, de prendre en considération la nature de l'état de transition ou préciser les interactions possibles entre le réactif et les substituants.

Avant tout essai d'interprétation de la variation du rapport R , nous pouvons observer qu'étant donnée la relation usuelle entre l'énergie libre d'activation et la constante de vitesse :

$$\Delta (\Delta G^\ddagger)_{\text{cis-trans}} = -RT \log_e \frac{k_{\text{cis}}}{k_{\text{trans}}} = -RT \log_e R \quad (\text{I})$$

La grandeur R est donc directement liée à la différence de variation d'énergie libre dans l'étape déterminante de la réaction pour les formes isomères *cis* et *trans*, et toute loi de variation de R pourra donc s'exprimer en fonction des paramètres définissant les relations "réactivité-structure", du type définies par R.W. Taft :

$$\log k = \log k_0 + \rho^* \Sigma \sigma^* + \delta \Sigma E_S \quad (\text{II})$$

Les constantes σ^* et E_S , qui caractérisent chaque substituant, ont une origine cinétique et expriment l'influence des substituants dans

l'état de transition. La propriété la plus intéressante de ces constantes étant leur additivité, nous avons démontré qu'en première approximation cette additivité est confirmée pour les oléfines (5, 6). Nous supposons ici que cette additivité est encore conservée et que la différence d'interaction dans deux formes isomères peut s'exprimer par des coefficients ρ^* et δ différents, dans les relations suivantes

$$\log k_{\text{cis}} = \log k_{o_{\text{cis}}} + \rho_{\text{cis}}^* \Sigma \sigma^* + \delta_{\text{cis}} \Sigma E_s \quad (\text{III})$$

$$\log k_{\text{trans}} = \log k_{o_{\text{trans}}} + \rho_{\text{trans}}^* \Sigma \sigma^* + \delta_{\text{trans}} \Sigma E_s \quad (\text{IV})$$

Il s'en suit

$$\log \frac{k_{\text{cis}}}{k_{\text{trans}}} = \text{cste} + (\rho_{\text{cis}}^* - \rho_{\text{trans}}^*) \Sigma \sigma^* + (\delta_{\text{cis}} - \delta_{\text{trans}}) \Sigma E_s \quad (\text{V})$$

Trois hypothèses peuvent être alors envisagées, suivant que la différence d'interaction stérique ($\delta_{\text{cis}} - \delta_{\text{trans}}$) par exemple, est négligeable, du même ordre ou prédominante par rapport à la différence d'interaction polaire, ($\rho_{\text{cis}}^* - \rho_{\text{trans}}^*$), ce qui nous conduit donc à définir provisoirement la réactivité du centre réactionnel par un des indices* respectifs Po, PoSt, ou St.

a) Réaction du type St :

L'addition du disiamylborane, utilisé intentionnellement parce que très volumineux, présente un grand intérêt dans cette étude, car, de même que l'a fait H. C. Brown, nous pouvons supposer qu'en première approximation les interactions d'ordre stérique sont prépondérantes ;

- * " Po " signifiant que dans une corrélation " réactivité-structure on pourrait, en première approximation, ne tenir compte que des variations d'effets polaires au niveau du centre réactionnel. Une réactivité du type " Po - St " suppose par contre nécessairement l'intervention des effets polaires et stériques.
 " St " correspond à l'effet limite stérique.

ceci nous conduit à écrire que dans cette réaction du type St



L'équation (V) devient alors

$$\log \frac{k_{cis}}{k_{trans}} = \log R = cste + (\delta_{cis} - \delta_{trans}) \Sigma E_S \quad (VI)$$

La représentation graphique de $\log R = f(\Sigma E_S)$ doit être une droite accessible à partir des données expérimentales. Bien que peu nombreuses, ces dernières vérifient cependant une relation linéaire (figure 1).

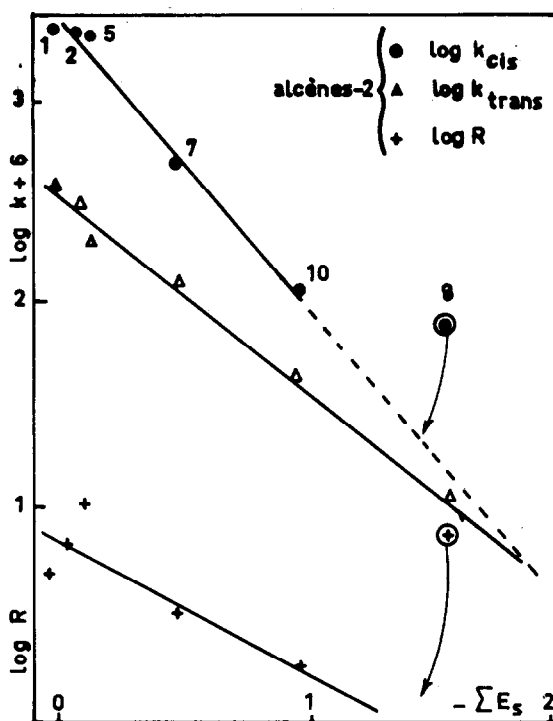


fig.1: ADDITION du DISIAMYLBORANE
en fonction des constantes stériques
(Réaction du type St)

Le point du couple des diméthyl-4,4 pentène-2 (ou Méthyltertiobutyléthylène) correspond à une valeur beaucoup plus grande que celle prévisible, sans que l'on puisse attribuer cet écart à une réactivité trop forte de l'isomère cis, ou à une réactivité trop faible de l'isomère trans.

Pour lever cette indetermination, nous avons repris les deux équations (III) et (IV) qui deviennent

$$\log k_{\text{cis}} = \log k_{o_{\text{cis}}} + \delta_{\text{cis}} \Sigma E_s \quad (\text{VII})$$

$$\log k_{\text{trans}} = \log k_{o_{\text{trans}}} + \delta_{\text{trans}} \Sigma E_s \quad (\text{VIII})$$

dont la représentation graphique sur la même figure doit nous permettre d'évaluer exactement la variation de la réactivité des composés isomères cis et trans.

Il apparaît clairement sur cette figure que la trop grande valeur du rapport R pour le Méthyltertiobutyléthylène doit être attribuée à une exaltation de la réactivité de l'isomère cis alors que celle de l'isomère trans semble se corrélérer correctement avec celles des autres isomères trans des oléfines étudiées.

Ces représentations graphiques nous ont permis de déterminer les constantes δ_{cis} et δ_{trans}

$$\delta_{\text{cis}} = 1,48 \qquad \delta_{\text{trans}} = 0,99$$

Ces constantes sont une mesure de la sensibilité relative des composés aux interactions stériques et leur grande différence traduit donc, dans le complexe de transition, une variation de tension interne très différente suivant l'orientation cis ou trans des substituants. La plus grande réactivité des oléfines cis résulterait donc d'une tension moins élevée dans l'état de transition correspondant à cet isomère.

Cette différence d'interaction spécifique cis-trans est plus accentuée pour les substituants de faible encombrement, et l'augmentation, avec la taille des substituants, de la constante stérique globale entraîne, comme le montre la figure 1, une diminution de cette différence de réactivité. L'extrapolation des droites $\log \frac{k}{k_o} = \delta \Sigma E_s$ laisse entrevoir l'exis-

tence d'une région de réactivité " isostérique ", mais le comportement du seul corps proche de cette région incite à ne pas tirer prématurément une telle conclusion.

Pour un substituant volumineux tel que le groupe tertio-butyle, la discontinuité observée peut s'expliquer par une modification stéréochimique du complexe de transition qui, sous l'influence d'une tension interne élevée se réorienterait par distorsion. Cette nouvelle organisation du complexe de transition correspondrait à un état énergétique plus stable ce qui aurait donc pour conséquence, d'augmenter la réactivité de l'oléfine considérée. Une étude systématique des produits de réaction doit permettre de mieux définir l'évolution, en fonction des substituants, de la nature du complexe de transition.

b) Réaction du type " PoSt " :

L'addition du disiamylborane est cependant un cas limite, et dans la majorité des réactions, il faut tenir compte à la fois des interactions stériques et des interactions polaires.

Ainsi dans l'addition du brome, réactif d'encombrement moyen, la seule intervention des effets stériques ne suffit pas pour interpréter les différences de réactivités entre les isomères cis et trans. Il faut faire appel pour cette réaction du type " PoSt " aux paramètres structuraux polaires et stériques. Dans un domaine de réactivités très larges, J. E. Dubois et G. Mouvier (5, 6) ont démontré cette double dépendance en situant les dérivés cis* dans une série d'oléfines pour lesquelles une corrélation satisfaisante du type Taft, peut être déduite. Le coefficient de corrélation est plus qu'acceptable ($R = 0,987$), mais dans ce type de traitement la déviation verticale couramment admise, peut s'élever jusqu'à 0,8 unité logarithmique. Ceci revient pratiquement à ignorer les effets cis et trans ($\log R$ compris entre 0,1 et 0,9) que la précision des mesures cinétiques expérimentales permet cependant d'atteindre

* On peut obtenir une corrélation analogue en prenant dans la série les oléfines trans, à la place des isomères cis.

directement.

Sans traiter ici le cas complexe et le plus général de la bromation en tenant compte des divers mécanismes d'interactions possibles, nous avons tenté une approche de corrélation "réactivité-structure" avec le seul paramètre stérique E_s . Comme il fallait s'y attendre, il n'apparaît pas ici une relation simple $\log k = f(\Sigma E_s)$ (figure 2)* comme dans le

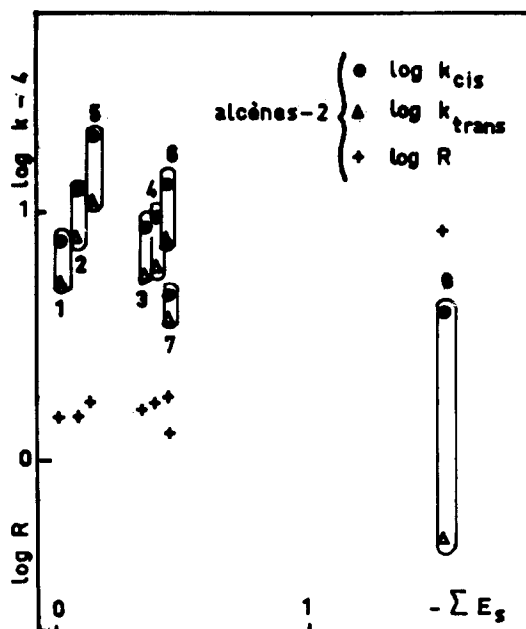


fig. 2: ADDITION du BROME
en fonction des constantes stériques seules
(Réaction du type PoSt)

cas précédent (figure 1). Cette approche limitée a cependant l'avantage de mettre en évidence l'exaltation exceptionnelle de la réactivité du dérivé

* Les huit oléfines cis-disubstituées considérées sont celles représentées sur la figure dans la référence (6), mais en portant en abscisse ΣE_s au lieu de $\Sigma \sigma^*$ et en ordonnées ($\log k$) au lieu de ($\log k - \delta \Sigma E_s$). On "agrandit" en fait ici une région correspondant seulement au dixième de la corrélation générale des $\log k$ (6), en négligeant en outre les effets polaires des substituants.

cis porteur du groupe tertibutyle. Dans la série des oléfines étudiées, le méthyltertiobutyléthylène apparaît donc être un cas particulier dans ses réactions, tant avec le disiamylborane qu'avec les entités bromantes. Il est possible d'expliquer cette observation en supposant une réorganisation du complexe de transition sous l'influence d'une trop forte tension interne. Ceci confirme bien notre opinion, que si une très large variation de réactivité (10^6) facilite l'établissement d'une corrélation générale "réactivité-structure" pour les oléfines, cette dernière n'est pas suffisamment précise pour rendre compte des phénomènes sous jacents aux réactivités d'un couple de dérivés cis et trans. A l'échelle de ces problèmes spécifiques de réactivité, il faut aller plus loin et préciser certains mécanismes d'interaction ignorés dans la première approximation suffisante pour couvrir un large domaine.

En conclusion, l'étude de l'importance relative des variations de ces effets d'interaction, qui complète celle des grands effets, additifs en premier lieu, nous a conduit à classer les réactifs ou les réactions en trois groupes provisoirement désignés Po, PoSt, St, suivant que, dans le complexe de transition, les interactions stériques sont négligeables, du même ordre de grandeur ou prédominantes devant les interactions polaires. Les réactions choisies, hydroboration et bromation, illustrent les deux premiers cas.

De plus nombreux résultats cinétiques sur d'autres couples cis-trans, ainsi que la connaissance des produits finaux des réactions étudiées s'imposent pour progresser dans cette voie, ancienne mais à peine tracée, de l'isomérisation cis-trans.

REFERENCES

- (1) H.C. Brown, Hydroboration, Benjamin, New York, (1962)
- (2) G.B. Kislakovsky et coll., J. Amer. Chem. Soc. 57, 876 (1935)
- (3) R.B. Turner et coll., J. Amer. Chem. Soc. 80, 1430 (1958)
- (4) J.D. Rockenfeller et F.D. Rossini, J. Phys. Chem. 65, 267 (1961)
- (5) J.E. Dubois et G. Mouvier, Tetrahedron Letters, 1325 (1963)
- (6) J.E. Dubois et G. Mouvier, C.R. Acad. Sci. 259, 2101 (1964)