

COMPLEXES DE TRANSFERT DE CHARGE EVOLUTIFS, C.T.C.E., DU TYPE
BROME - OLEFINE. I. EFFET DE STRUCTURE DU DONNEUR

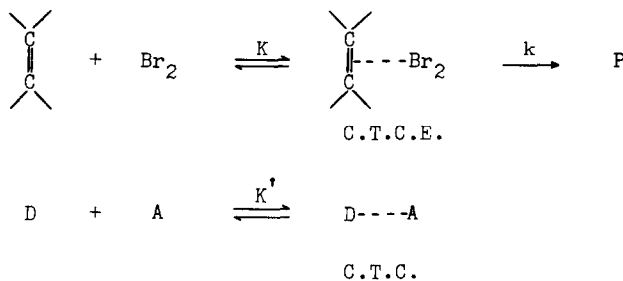
J.E. Dubois et F. Garnier

Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Organique Physique

1 rue Guy de la Brosse, Paris 5e

(Received 28 July 1965; in revised form 14 September 1965)

Au cours de la bromation, parfois très rapide, des oléfines (1), des conditions de milieu nous ont permis de mettre en évidence la formation rapide et équilibrée de complexes de transfert de charge 1 : 1 entre le brome et l'oléfine, de durée de vie très brève. Nous les nommerons complexes de transfert de charge évolutifs soit en abrégé C.T.C.E. pour les différencier des complexes de transfert de charge stables, communément appelés C.T.C. (2).

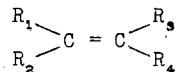


Le rôle cinétique important de ces C.T.C.E., comme entité réactionnelle intermédiaire, ayant été souvent postulé, nous avons entrepris une étude approfondie des caractéristiques physiques associées à ces complexes. Dans cette note, nous étudierons, en fonction de leur structure, la stabilité d'une série de C.T.C.E. formés par un même accepteur, le brome, et les membres d'un ensemble particulier d'oléfines simples choisies comme donneurs, dans le but de définir une éventuelle relation quantitative du type "structure-stabilité".

Pour les complexes stables d'iodures de pyridinium (3), d'amines (4,5) ou de dérivés benzéniques (6,7) substitués certaines relations du type général "structure-stabilité" ont été envisagées, mais l'efficacité des variables thermodynamiques ΔH , ΔG couramment utilisées dans ces cas ont fait l'objet de récentes et sérieuses critiques (8,9). Aussi, avant d'exposer nos résultats expérimentaux et de dégager une corrélation correspondant à une variation linéaire d'énergie libre en fonction de la structure des C.T.C.E. étudiés, nous préciserons les conditions du choix de la "série des oléfines" et celles relatives à la définition d'une grandeur spectroscopique dérivée pour définir la stabilité des C.T.C.E.

A. Choix d'une série de donneurs : critères de structure.

Nous adopterons le concept déjà formulé (1) du centre réactionnel formé, à la limite, par la double liaison isolée, $\begin{matrix} 1 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ 2 \end{matrix} = C \begin{matrix} 3 \\ \diagup \\ \\ \diagdown \\ 4 \end{matrix}$, et nous exprimerons l'influence sur ce centre des variations de structure à l'aide des paramètres énergétiques, d'origine cinétique, associés à chaque substituant R_i .



En première approximation, on distingue, à l'aide de ces paramètres deux effets additifs principaux : un effet polaire, σ^* , qui exprime l'interaction des groupes R_i sur la densité électronique de la double liaison, et un effet stérique E_s , qui mesure l'empêchement stérique à l'approche d'un réactif (4).

Afin de limiter, dans une première étude de ce phénomène, la fonction de variation, nous avons restreint cet effet multiple de structure au seul effet polaire σ^* des substituants en choisissant une série d'oléfines aliphatiques présentant, à quelques exceptions près, un encombrement stérique ($\sum_{i=1}^4 E_{s_i}$) équivalent. Compte tenu de nos hypothèses sur l'existence d'une relation entre la densité électronique sur le centre réactionnel et la stabilité du complexe, l'évolution de la stabilité dans cette série de C.T.C.E. doit pouvoir s'exprimer, au premier ordre, en fonction de la somme des constantes d'effet polaire, $\sum_{i=1}^4 \sigma_i^*$.

B. Définition du paramètre énergétique de stabilité des C.T.C.E.

De nombreux auteurs (4,6,10,11), raisonnent sur le niveau fondamental du C.T.C. auquel sont associées les variations d'énergie libre ΔG et d'enthalpie ΔH lors de la formation du complexe à partir du donneur et de l'accepteur.

Cet état correspond à la formation d'une liaison intermoléculaire extrêmement lâche dans laquelle le pourcentage de transfert est souvent faible, comme l'ont montré des mesures de moment dipolaire (2,12). Ainsi dans le cas des complexes de type π , les valeurs de ΔG et ΔH connues sont

très faibles, de 1 à 3 k.cal.mole.⁻¹. La marge d'erreur qui affecte alors ces déterminations (environ 20% sur ΔH) ainsi que l'amplitude très réduite de variation observée en fonction de la structure (2 à 3 k.cal.mole.⁻¹) rendent les relations du type ΔG = f (St) et ΔH = f (St) peu convaincantes.*

Pour éviter ces difficultés nous avons préféré raisonner à partir de l'énergie de stabilisation Γ, principalement liée, dans ces complexes C.T.C.E. de type π, au niveau excité du complexe qui implique déjà une forte liaison D⁺ - A⁻ et qui présente certaines analogies énergétiques avec un état de transition d'une réaction.

De même que J.R. Platt et coll. (13), nous émettons alors l'hypothèse que cette énergie Γ, souvent considérée comme l'énergie de dissociation de l'état excité du complexe de transfert de charge, varie avec la structure du donneur et nous supposerons en première approximation, que Γ est une fonction du potentiel d'ionisation I_D^V du donneur.**

La théorie établie par R.S. Mulliken (2), permet d'exprimer l'énergie de transition du transfert de charge en fonction de l'affinité électronique de l'accepteur E_A^V, de I_D^V et de Γ :

$$h\nu_{\text{C.T.C.E.}} = I_D^V - E_A^V - \Gamma - \frac{\beta_0^2 + \beta_1^2}{I_D^V - E_A^V - \Gamma}$$

β₀ et β₁, pratiquement constants, étant les éléments

* Dans le cas particulier des complexes de type n, les valeurs de ΔH sont d'environ 15 k.cal.mole.⁻¹ (4,5), ce qui justifie leur utilisation dans ces relations.

** La relation Γ = 0,31 I_D^V + 0,89, en e.V., sera démontrée par ailleurs (14).

matriciels définis par $\beta_i = H - W_i S$. A partir des spectres d'absorption ultraviolette de ces C.T.C.E., nous avons pu calculer (14) les valeurs de Γ_i des complexes C.T.C.E. de la série des oléfines.

C. Ensemble des paramètres de stabilité et corrélation
"structure-stabilité".

Pour exprimer la variation du terme énergétique en fonction des effets structuraux réduits aux effets polaires $\Sigma \sigma^*$, nous avons choisi le tétraméthyléthylène, comme même composé de référence, les variations devenant donc relatives

$$\Gamma_{TME} = \Gamma_0 \quad \Sigma \sigma^*_{TME} = 0 \quad \Sigma E_{s TME} = 0$$

- TABLEAU -

Oléfines	N°	$\Gamma_i - \Gamma_{TME}$	$\Delta(\Gamma_i - \Gamma_{TME})$	$\Sigma \sigma^*$
Ethylène	1	15,7	1,1	1,96
Propène	2	10,4	0,6	1,47
Butène-1	3	10,2	0,6	1,37
Pentène-1	4	9,90	0,6	1,36
Hexène-1	5	9,70	0,6	1,34
Cis-butène-2	6	6,45	0,4	0,98
Trans-butène-2	7	6,25	0,4	0,98
Cis-pentène-2	8	6,00	0,4	0,88
Cis-hexène-2	9	6,45	0,4	0,87
Trans-hexène-2	10	6,25	0,4	0,87
Cis-heptène-2	11	6,00	0,4	0,85
Isobutène	12	7,15	0,4	0,98
Cis-di Me-4,4	13	6,25	0,4	0,68
Pentène-2				
Me-2 butène-2	14	3,00	0,3	0,49
Me-2 pentène-2	15	3,00	0,3	0,39
Di Me-2,3 butène-2	16	0	-	0

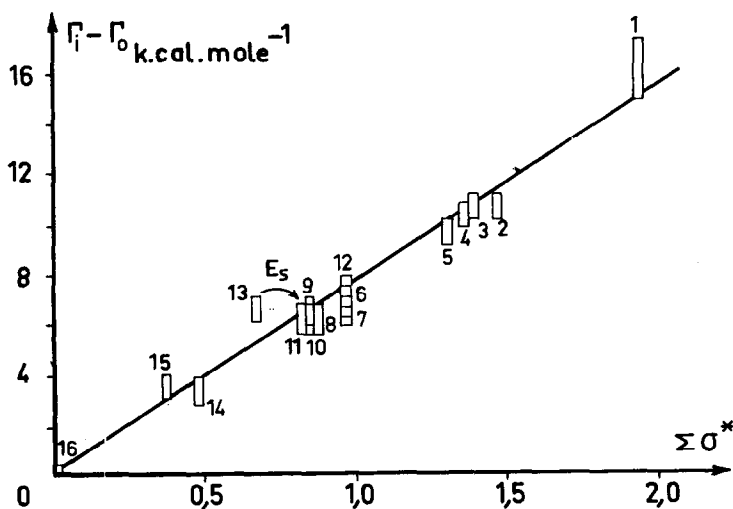
Dans ce tableau figurent les valeurs $\Gamma_i - \Gamma_0$ exprimées en k.cal.mole^{-1} associées à chaque oléfine i , l'incertitude $\Delta(\Gamma_i - \Gamma_0)$ attachée à ces valeurs, ainsi que les constantes $\Sigma \sigma^*$.

De cet ensemble de données il apparaît que :

- la sensibilité du paramètre énergétique à l'effet de structure est extrêmement élevée, de l'ordre de $15 \text{ k.cal.mole}^{-1}$,
- l'erreur relative attachée à chaque valeur $(\Gamma_i - \Gamma_0)$ est satisfaisante.

La représentation graphique sur la figure suivante de la fonction $(\Gamma_i - \Gamma_0) = f(\Sigma \sigma^*)$ conduit à une droite d'équation

$$\Gamma_i - \Gamma_0 = 7,5 \Sigma \sigma^*$$



$$(\Gamma_i - \Gamma_0) = f(\Sigma \sigma^*)$$

La linéarité de la relation apparaît satisfaisante compte tenu des éléments importants de simplification apportés dans le choix des structures (cf. A) pour éliminer ou minimiser les variations des effets stériques.

A titre d'exemple, le point correspondant à une oléfine très encombrée, le *cis*-di Méthyl-4,4 Pentène-2 reporté sur la figure, se trouve très décalé par rapport à la droite figurative. Il apparaît donc comme prévu que les effets stériques ne sauraient être négligés dans une approche plus exacte de l'évolution de $(\Gamma_1 - \Gamma_0)$ en fonction de la structure ce qui est l'objet d'une étude actuellement en cours.

En résumé il nous faut souligner dès à présent l'importante sensibilité de ces complexes de transfert de charge évolutifs aux effets de structure qui se traduit, pour la série de C.T.C.E. décrite ici, par une variation de 12500 cm^{-1} observée pour la bande d'absorption de transfert de ces complexes dans leur spectre ultra-violet. Les hypothèses formulées par analogie entre cette sensibilité du C.T.C.E. à l'effet de structure du donneur et celle d'un véritable état de transition réactionnel permettront, dans un prochain article, de discuter le rôle de ces C.T.C.E. en tant qu'entités présentes dans le milieu réactionnel.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.E. Dubois, G. Mouvier, Tétrahedron Letters, 20, 1325 (1963)
- (2) R.S. Mulliken, J.Amer.Chem.Soc., 74, 811, (1952)
- (3) E.M. Kosower, D. Hofmann, K. Wallenfels, J.Amer.Chem.Soc., 84, 2755, (1962)

- (4) R.W. Taft, Steric Effects in Organic Chemistry, chap.13, M.S. Newman edit., New York, (1956)
- (5) H. Yada, J. Tanaka, S. Nagakura, Bull.Chem.Soc. Japan, 33, 1660, (1960)
- (6) L.J. Andrews, R.M. Keefer, J.Amer.Chem.Soc., 77, 2164, (1955)
- (7) R. Foster, D.Ll.Hammick, B.N. Parsons, J.Chem.Soc., 1956, 555
- (8) W.B. Person, J.Amer.Chem.Soc., 87, 167, (1965)
- (9) S. Carter, J.N. Murrell, E.Z. Rosch, J.Chem.Soc., 1965, 2048
- (10) L.J. Andrews, C.E. Castro, J.Amer.Chem.Soc., 77, 5189, (1955)
- (11) L.J. Andrews, R.M. Keefer, J.Amer.Chem.Soc., 80, 2322, (1958)
- (12) G. Briegleb, J. Czekalla, Z.Physik.Chem., 24, 37, (1960)
- (13) H. Mc Connell, J.S. Ham, J.R. Platt, J.Chem.Phys., 21, 66, (1953)
- (14) J.E. Dubois, F. Garnier, à paraître.

La méthode expérimentale utilisée, qui consiste à injecter l'oléfine dans une solution de brome sous agitation, permet l'enregistrement d'un spectre dès le début de la cinétique. Suivant leur vitesse de disparition, les spectres caractéristiques des C.T.C.E. sont obtenus soit directement, soit point par point, les maxima d'absorption se situant entre 29000 cm^{-1} et 41500 cm^{-1} .