

COMPLEXES DE TRANSFERT DE CHARGE EVOLUTIFS, C.T.C.E.,  
 DU TYPE BROME - OLEFINE. II - ROLE CINETIQUE

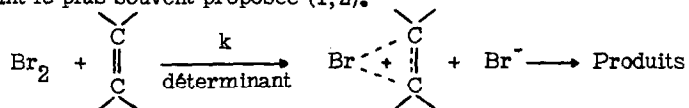
J.E. Dubois et F. Garnier

Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Organique Physique

1 rue Guy de la Brosse, Paris 5e

(Received 3 March 1966; in revised form 9 May 1966)

Les études cinétiques effectuées jusqu'à présent sur la bromation des oléfines ont permis de considérer comme étape déterminante de la réaction, le passage des produits initiaux, brome et oléfine, à une entité intermédiaire du type ion bromonium ou carbonium, la première de ces formes étant le plus souvent proposée (1,2).

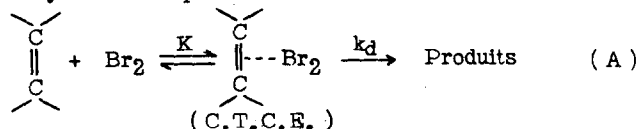


La récente mise en évidence, au cours de la réaction de bromation, de Complexes de Transfert de Charge Evolutifs, C.T.C.E., entre une molécule de brome et une molécule d'oléfine (3) nous amène à poser le problème du rôle que ces C.T.C.E. peuvent jouer dans le schéma réactionnel :

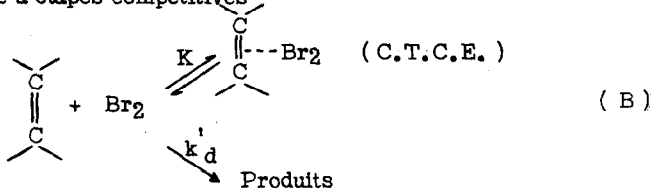
ces complexes sont-ils des intermédiaires cinétiques obligatoires, accessoires, ou se comportent-ils comme des entités compétitives non réactives dans la cinétique de la bromation ?

Deux schémas cinétiques limites, susceptibles d'ailleurs de coexister, permettent de rendre également compte des phénomènes cinétiques observés

**Schéma A : C.T.C.E. intermédiaire actif** du parcours réactionnel dans un système à étapes consécutives



**Schéma B : C.T.C.E. entité inactive** sur une voie latérale d'un système à étapes compétitives



L'examen critique des systèmes A et B au seul niveau des données cinétiques ne permet pas encore d'éliminer ou de favoriser clairement l'un de ces mécanismes. Cependant une étude comparative des propriétés spectroscopiques et cinétiques des entités apparaissant dans ces deux schémas autorisera le choix d'hypothèses de travail.

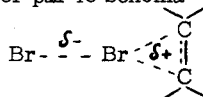
Tenant compte des idées souvent avancées (4, 5), bien que peu démontrées, sur l'intervention de complexes  $\pi$  dans l'addition électrophile sur les composés insaturés, nous ne discuterons que le premier schéma qui confère au C.T.C.E. le rôle le plus intéressant : celui d'intermédiaire réactionnel.

Dans une première approche qualitative, nous examinerons si les propriétés des entités intervenant le long du chemin réactionnel s'opposent ou s'identifient avec certaines propriétés des complexes de transfert de charge.

La représentation de l'étape déterminante du mécanisme de la bromation fait intervenir deux entités :

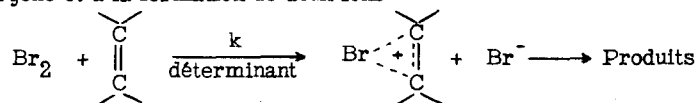
- a) l'état de transition de cette étape, dont la structure statisti-

que peut se représenter par le schéma



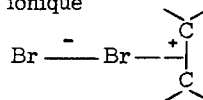
structure également proposée pour rendre compte de la chloration des oléfines (6).

b) le produit de cette étape correspond à la rupture de la molécule d'halogène et à la formation de deux ions

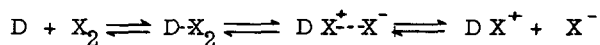


D'autre part, les travaux de R. S. Mulliken et coll. (7, 8) et de R. E. Buckles et coll. (9) sur les propriétés physico-chimiques des C.T.C. ont permis d'établir d'une manière générale que

c) le développement des charges dans l'état excité des C.T.C. conduirait à la forme ionique



d) pour des complexes halogénés du type D---X<sub>2</sub>, une dissociation prend place rapidement dans les milieux de constante diélectrique élevée



Les comparaisons des équations - a - et - c - d'une part, d'activation réactionnelle et d'excitation optique, et des équations - b - et - d - d'autre part, de formation d'un ion bromonium et de dissociation d'un C.T.C., font apparaître un parallélisme étroit entre ces deux formalismes cinétique et spectroscopique. Ce rapprochement conduit à retenir comme hypothèse de travail celle du schéma cinétique A qui confère au C.T.C.E. un rôle cinétique bien défini d'entité réactionnelle intermédiaire.

Ce choix qualitatif doit entraîner l'existence de relations quantitatives entre les propriétés des C.T.C.E. et les données cinétiques correspondantes pour une série de composés ( effet de structure ) dans diverses conditions de milieu ( effet de solvant ).

Compte tenu de la possibilité d'existence d'une relation linéaire entre une barrière de potentiel cinétique et une transition électronique associées à une même entité (10, 11), nous envisageons de corrélérer les paramètres spectroscopiques  $\Gamma$  traduisant la stabilité des C.T.C.E. (3) avec les données cinétiques de réactivité ( $\log k$ ) qui leur sont associées.

L'étude, dans un solvant donné, le fréon 112, d'une série structurale homogène d'oléfines (voir figure) se traduira par une relation linéaire d'énergie libre du type

$$\Gamma_{F\ II2} = a_{F\ II2} \log k_{F\ II2} + b_{F\ II2} \quad (I)$$

Etendue à d'autres solvants, cette même étude nécessiterait l'établissement d'autant de relations du type (I) si l'on ne remarquait que l'effet de solvant nécessite deux interprétations séparées. La polarisation en effet de l'état de transition cinétique déjà défini - a - entraîne une très grande sensibilité de l'échelle cinétique au solvant, comme cela a déjà été montré expérimentalement (12). Par contre, à partir du principe de Franck et Condon, R. Battacharaya (13) et K.M.C. Davis et M.C.R. Symons (14) ont montré que la position de la bande d'absorption correspondant au transfert de charge des C.T.C. neutres dans leur état fondamental est peu sensible au solvant et R. Foster et P.H. Emslie (15) ont vérifié qu'un effet de structure sur cette transition électronique se conserve dans une variation de solvant. Ainsi, ces considérations nous permettent, en première approximation, d'attribuer à l'échelle relative des paramètres  $\Gamma$ , déterminée dans le fréon 112, le caractère d'une échelle générale valable pour les autres solvants utilisés pour observer la séquence de réactivité des oléfines.

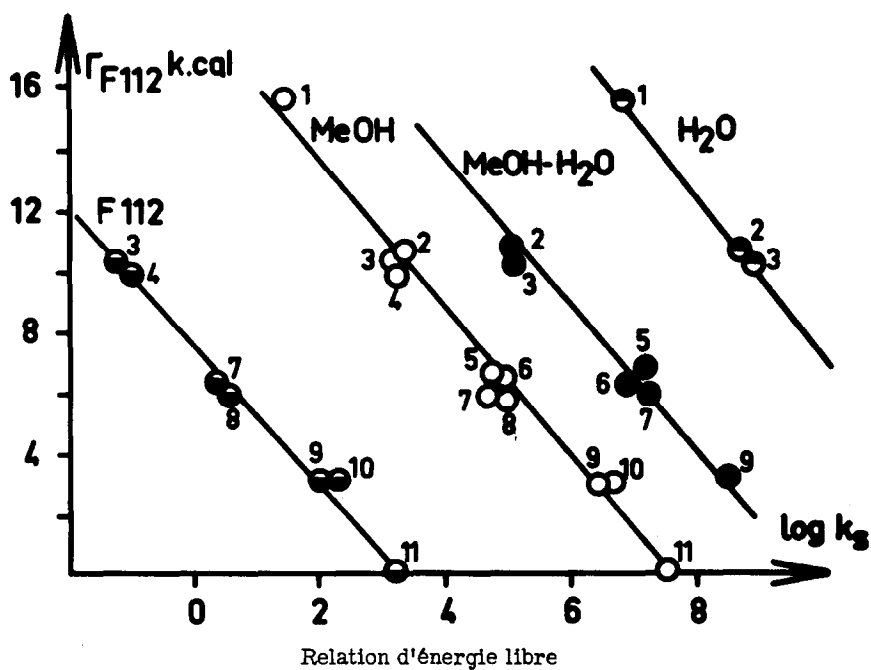
Avec cette hypothèse, nous écrivons, pour un solvant s la relation

$$\Gamma_{F\ II2} = a_s \log k_s + b_s \quad (II)$$

Le tableau suivant résume l'influence attendue des différents effets étudiés sur les données cinétiques et spectroscopiques

Effet	Cinétiques	Spectroscopiques	Relation déduite
Structure	sensible	sensible	$\Gamma_{F112} = a_{F112} \log k_{F112} + b_{F112}$
Solvant	très sensible	peu sensible	$\Gamma_{F112} = a_s \log k_s + b_s$

Sur la figure suivante nous représentons les variations de la fonction  $\Gamma_{F112} = f(\log k_s)$ , en utilisant les nombreuses données cinétiques relatives à la bromation des oléfines (12, 16, 17).



$\Gamma$  : paramètre spectroscopique fonction de la structure des oléfines

$\log k_s$  : réactivité correspondante des oléfines dans les différents milieux, les oléfines étant numérotées :

Ethylène	1	cis-butène-2	5	Méthyl-2-butène-2	9
Butène-1	2	trans-butène-2	6	Ethyl-3-pentène-2	10
Pentène-1	3	cis-pentène-2	7	diméthyl-2,3-butène-2	11
Hexène-1	4	cis-hexène-2	8		

Les droites obtenues dans cette représentation graphique vérifient non seulement les hypothèses émises sur l'existence de relations linéaires  $\Gamma_{F112} = f(\log k_s)$ , mais encore, leur parallélisme permet de retrouver l'indépendance déjà signalée (17) des effets de solvant et de structure sur la bromation des oléfines. La vérification très satisfaisante de ces relations sur une aussi importante échelle de réactivité et pour des milieux aussi différents ( solvants protiques et aprotique) justifie l'hypothèse émise sur le rôle cinétique ( schéma A ) important de ces C.T.C.E..

#### REFERENCES

- (1) J. HINE, Physical Organic Chemistry, Mc Graw-Hill, N. Y., p. 214 (1962)
- (2) J. G. TRAYNHAM, J. Chem. Educ., 40, 392 (1963)
- (3) J. E. DUBOIS, F. GARNIER, Tetrahedron Letters, 44, 3961 (1964)
- (4) S. W. BENSON, The Foundations of Chemical Kinetics, Mc Graw-Hill, N. Y., p. 584 (1960)
- (5) R. W. TAFT, R. H. BOYD, J. Amer. Chem. Soc., 82, 4729 (1960)
- (6) M. L. POUTSMA, J. Amer. Chem. Soc., 87, 4285 (1965)
- (7) R. S. MULLIKEN, J. Phys. Chem., 56, 801 (1952)
- (8) R. S. MULLIKEN, C. REID, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3869 (1954)
- (9) R. E. BUCKLES, N. A. MEINHARDT, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1171 (1952)
- (10) E. M. KOSOWER, J. Amer. Chem. Soc., 80, 3253 (1958)
- (11) J. E. DUBOIS, E. GOETZ, A. BIENVENUE, Spectrochem. Acta, 20, 1815 (1964)
- (12) J. E. DUBOIS, F. GARNIER, H. VIELLARD, Tetrahedron Letters, 17, 1227 (1965)
- (13) R. BATTACHARAYA, J. Chem. Phys., 30, 1367 (1959)
- (14) K. M. C. DAVIS, M. C. R. SYMONS, J. Chem. Soc., p. 2079 (1965)
- (15) R. FOSTER, P. H. EMSLIE, Rec. Trav. Chim., 84, 255 (1962)
- (16) J. E. DUBOIS, G. MOUVIER, Tetrahedron Letters, 20, 1325 (1963)
- (17) J. E. DUBOIS, G. BARBIER, Tetrahedron Letters, 17, 1217 (1965)