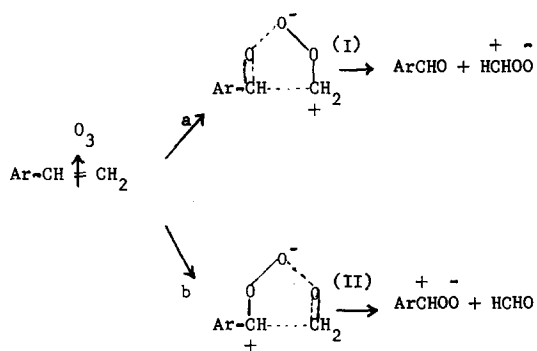


SUR L'OZONOLYSE DE STYRÈNES SUBSTITUÉS DANS LE NOYAU

Sándor Fliszár

Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal, Québec.  
 (Received 12 September 1966; in revised form 8 October 1966)

Une récente communication de Ledaal (1) nous incite à présenter quelques résultats de nos travaux en cours. Lors de l'interprétation du mode de clivage des styrènes substitués dans le noyau, nous sommes amenés à admettre deux voies de réactions, empruntant deux états de transition, représentés ici par I et II.



Si  $x$  = proportion du clivage selon la voie a, avec une constante de vitesse  $k_a$ , et  $1 - x$  = proportion du clivage selon la voie b, avec une constante de vitesse  $k_b$ , on écrira

$$x/(1 - x) = k_a / k_b \quad (1)$$

dans l'hypothèse que ces deux réactions sont du même ordre.

D'après la théorie de Wynne-Jones et Eyring (2) il est:

$$\log (k_a/k_b) = -(\Delta G_a^\ddagger - \Delta G_b^\ddagger)/2.3 RT \quad (2)$$

où  $\Delta G_a^\ddagger$  et  $\Delta G_b^\ddagger$  représentent les énergies d'activation de Gibbs accompagnant la formation des états de transition I et II.

D'autre part, la constante de substituant  $\sigma$  de Hammett est définie par le choix des substituants dans le noyau, ceci indépendamment de la voie de clivage suivie. Par contre, du fait que nous distinguons la réaction a de la réaction b, nous associons, respectivement, les constantes de réaction de Hammett  $\rho_a$  et  $\rho_b$  à ces deux réactions. Dès lors, on pourra écrire les relations de Hammett comme suit (3) :

$$\Delta G_a^\ddagger = \Delta G_{oa}^\ddagger - 2.3 RT \rho_a \sigma \quad (3)$$

$$\Delta G_b^\ddagger = \Delta G_{ob}^\ddagger - 2.3 RT \rho_b \sigma \quad (4)$$

Des équations (1), (2), (3), et (4) résulte finalement

$$\log x/(1-x) = -\Delta\Delta G_o^\ddagger/2.3 RT + (\rho_a - \rho_b)\sigma \quad (5)$$

où  $\Delta\Delta G_o^\ddagger$  = différence d'énergie de Gibbs entre les états de transition a et b du molozonide du styrène.

L'équation (5) est bien vérifiée pour une série de styrènes substitués (4).

A titre d'exemple mentionnons quelques valeurs de x observées pour des

styrènes para-substitués:

$$0.86 \pm 0.03 (-NO_2), \quad 0.57 \pm 0.01 (-Cl), \quad 0.41 \pm 0.01 (-H) \text{ et}$$

$$0.21 \pm 0.04 (-OCH_3).$$

Aussi trouvons-nous  $\Delta\Delta G_o^\ddagger = 0.22 \text{ Kcal/mole}$  et  $\rho_a - \rho_b = 1.25$ .

Les valeurs de  $x$  (indiquées avec une limite de confiance de 95%) ont été déterminées en effectuant des ozonolyses en présence de  $CH_3OH$ , comme cela avait déjà été fait dans le cas du styrène (5). Les zwitterions  $Ar - \overset{+}{C}HO\overset{-}{O}$  et  $H - \overset{+}{C}H\overset{-}{O}O$  sont alors transformés en méthoxyhydroperoxydes stables, suffisamment inertes vis-à-vis des aldéhydes aromatiques engendrés par le clivage pour permettre le dosage de ces derniers en spectroscopie infrarouge. Ayant, d'autre part, vérifié que 1 mole d'oléfine ozonée dans ces conditions engendre complessivement 1 mole d'hydroperoxyde, on obtient:  $x = ArCHO / \text{hydroperoxyde}$ , les hydroperoxydes ayant été dosés par iodométrie.

Nos résultats - qui indiquent que le zwitterion se forme préférentiellement à l'atome de carbone plus donneur d'électrons - semblent appuyer l'interprétation proposée en termes d'états de transition I et II (ou de structure similaire), sans pour autant exclure la possibilité d'une participation prépondérante du clivage des liaisons O - O (et non pas des liaisons C - C) dans l'état de transition; cette dernière possibilité reflèterait alors la récente proposition mécanistique de Story, Murray et Youssefyeh (6).

BIBLIOGRAPHIE

1. T. Ledaal, *Tetrahedron Letters*, 3861 (1966).
2. W.F.K. Wynne-Jones et H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, 3, 492 (1935).
3. K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, McGraw-Hill Inc., (1965), page 248.
4. S. Fliszár, résultats non-publiés.
5. S. Fliszár, *Can. J. Chem.* 44, 2351 (1966).
6. P. R. Story, R.W. Murray et R. D. Youssefyeh, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3144 (1966).