

REACTIVITE DU 2 - METHYL NAPHTALENE VIS A VIS
DES RADICAUX LIBRES PHENYLE

Jane-Marie BONNIER, Maurice GELUS et Jean RINAUDO

Laboratoire de Chimie Générale,
Faculté des Sciences de Grenoble, B.P. 22
38- SAINT MARTIN D'HERES, France

(Received 25 July 1966; in revised form 8 December 1966)

La réactivité radicalaire des hydrocarbures polybenzéniques substitués est encore mal connue. Aussi, nous nous sommes proposés d'étudier la phénylation des 1-méthyl et 2-méthyl naphthalène.

A notre connaissance, seuls HUISGEN et SORGE (1) ont phénylé le 2-méthyl naphthalène par le N-nitroso acétanilide et mis en évidence la formation du 1-phényl 2-méthyl naphthalène par identification de son picrate.

Il semble bien établi que la valence libre d'un carbone dans une molécule d'hydrocarbure conjugué alternant soit une bonne mesure de la réactivité de ce sommet vis à vis des radicaux libres. En effet, énergie de polarisation radicalaire et valence libre des atomes de carbone varient, en l'absence de charges, d'une manière inverse.

Dans le cas du 2-méthyl naphthalène, considérant la faible valeur des charges que nous avons calculées (2), il est normal de penser que les énergies de polarisation et les indices de valence libre sont encore inversement proportionnelles. L'énergie de polarisation (3) mesure la dépense d'énergie nécessaire pour fixer un électron sur un système donné, en le soustrayant ainsi à la résonance de l'ensemble ; l'électron ainsi localisé peut former une liaison avec l'électron célibataire du réactif radicalaire. Pour une réaction donnée, mettant en jeu les différents sommets d'une molécule, l'énergie de polarisation, et donc la valence libre, mesurent la partie

variable de l'énergie d'activation de la réaction.
En d'autres termes, le sommet le plus réactif sera celui dont la valence libre sera la plus élevée (4).

Cette étude systématique doit nous permettre d'une part de mettre en évidence l'effet du substituant selon sa position sur le cycle et d'autre part de comparer la réactivité radicalaire des deux dérivés substitués par rapport à celle du naphthalène. Nous n'envisagerons ici que les résultats relatifs au 2-méthyl naphthalène.

L'étude de la réactivité radicalaire de ce composé a été faite en identifiant, par chromatographie en phase gazeuse, les isomères de la phénylation aux isomères phénylés préparés spécifiquement (5-6).

Phénylation radicalaire.

L'agent de phénylation utilisé est le peroxyde de benzoyle (7) en solution à la concentration de $2 \cdot 10^{-1}$ mole⁻¹. Le solvant choisi est le benzène. Une solution de 0,1 mole de peroxyde de benzoyle et 0,9 mole de 2-méthyl naphthalène dans 400 ml de benzène anhydre et déthiophéné est agitée pendant 48 heures à 75°C. Après refroidissement, l'acide benzoïque (0,08 mole) est extrait par une solution saturée de carbonate acide de sodium ; le solvant est distillé et le résidu de la distillation est traité, au reflux pendant 18 heures, par 100 ml de soude 2 N. Les esters formés au cours de la réaction de phénylation sont éliminés sous forme de benzoate et de phénate de sodium. La phase organique, obtenue après saponification, est séchée, chromatographiée sur colonne d'alumine (éluant : éther de pétrole 40 - 60) et distillée sous pression réduite ; on isole deux fractions :

| | |
|---------------|---------------------------------------|
| 1ère fraction | $E_{b,1,5} = 155^\circ - 180^\circ C$ |
| 2ème fraction | $E_{b,1,5} = 180^\circ - 230^\circ C$ |

La seconde fraction, riche en produits lourds est fractionnée sur colonne d'alumine (éluant : éther de pétrole 40 - 60) et l'analyse par C.P.V. permet de retenir les fractions intéressantes. Les différentes fractions de dérivés phénylés sont réunies (4,5 g, rendement = 10 %). Le chromatogramme du mélange présente six pics.

Chaque isomère est identifié en procédant à des injections de mélange de phénylation additionné d'un isomère de synthèse spécifique. De la même manière, nous avons mis en évidence qu'il ne se formait pas de 2-benzyl naphthalène. Les résultats sont réunis dans le tableau n° 1.

Tableau n° 1

Phénylation homolytique du 2-méthyl naphtalène

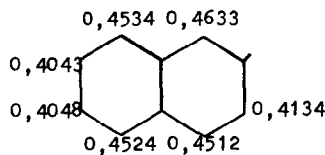
| Composés | n° du pic | pourcentage d'isomère obtenu |
|--|-----------|------------------------------|
| 1-phényl-2-méthyl naphtalène | 1 | 40,5 % |
| 2-méthyl 8-phényl naphtalène | 2 | 16 % |
| 2-méthyl 4-phényl naphtalène | 3 | 14 % |
| 2 méthyl 5-phényl naphtalène | 4 | 14,5 % |
| 2-méthyl 3-phényl naphtalène | 5 | 7,5 % |
| 2-méthyl 6-phényl naphtalène + 2-méthyl 7-phényl naphtalène | 6 | 7,5 % |

Quelle que soit la colonne utilisée, nous n'avons pu séparer le 2-méthyl 6-phényl naphtalène du 2-méthyl 7-phényl naphtalène.

Interprétation théorique :

Nous avons calculé par la méthode de Huckel avec recouvrement les indices de valence libre des différents atomes du 2-méthyl naphtalène. L'introduction du recouvrement semble préférable dans ce modèle de l'hyperconjugaison (8 a). Toutefois, il n'apporte pas, dans ce cas particulier d'amélioration sensible. Les paramètres choisis sont ceux que nous avons déjà utilisés (2).

Le diagramme est le suivant :



Il permet de prévoir une réactivité dans l'ordre :

$$1 > 8 \approx 5 \approx 4 > 3 > 6 \approx 7$$

Nos résultats expérimentaux montrent que l'ordre de réactivité est celui qu'on attendait : $1 > 8 > 5 > 4$

La réactivité des sommets 6 et 7 est faible ; celle du sommet 3 est accrue mais reste faible par rapport à celle des sommets 4, 5 et 8.

Différents auteurs (8 b) ont montré que la phénylation du naphthalène fournit 80 % de dérivé phényle en position α , c'est-à-dire que chaque sommet α représente 20 % de la réactivité totale et chaque sommet β 5 %. Par contre, dans le cas du 2-méthyl naphthalène le sommet correspond à 40 % de la réactivité et le sommet 3 à 7,5 %. L'introduction du substituant méthyle crée une exaltation considérable de la réactivité du sommet en ortho du substituant et en position α sur le cycle naphthalénique. Cette réactivité équivaut à celle de l'ensemble des trois autres sommets α du 2-méthyl naphthalène.

L'augmentation de la réactivité du sommet en ortho du méthyle mais en position β sur le cycle est non négligeable ; mais sa réactivité reste nettement inférieure à celle des positions 4, 5 et 8.

La phénylation simultanée du naphthalène et du 2-méthyl naphthalène nous permettra de déterminer les constantes de vitesse relatives.

R E F E R E N C E S

- 1 - R. HUISGEN et G. SORGE, Ann., 566, 162 (1950)
- 2 - J.M. BONNIER, M. GELUS et P. NOUNOU, J.Chim.Phys., 62, 1191, (1965)
- 3 - G.W. WHEELAND, J.Am.Chem.Soc., 64, 90, (1942).
- 4 - R. DAUDEL, R. LEFEBRE et C. MOSER, Quantum Chemistry, p. 253. Interscience Publishers, New-York (1959).
- 5 - C. MATHIEU, Diplôme d'Etudes Supérieures, (1965), Grenoble.
- 6 - C. FOURNIER, Diplôme d'Etudes Supérieures, (1966), Grenoble.
- 7 - D.H. HEY, J.Chem.Soc., 1952, 2094.
- 8 - A. STREITWEISER, Molecular orbital theory. John Wiley and Sons, Inc., New-York London (1961)
- 8 a - p. 133
- 8 b - p. 405