

BROMURATION EN SERIE AROMATIQUE  
APPLICATION DES METHODES L.C.A.O. AU CALCUL DES REACTIVITES

Jacques-Emile DUBOIS et Jean-Pierre DOUCET

Laboratoire de Chimie Organique Physique de la Faculté des Sciences de PARIS

associé au C.N.R.S.

1, Rue Guy de la Brosse - PARIS 5°

(Received in Belgium 24 February 1967)

Pour la réaction de bromuration en substitution électrophile, les constantes de vitesse ont été déterminées au Laboratoire pour un ensemble de dérivés benzéniques couvrant une large échelle de réactivités ( 15 puissances de 10 en valeurs réelles et non relatives ou réajustées ). Ces résultats ont été interprétés à l'aide de trois corrélations réactivité-structure du type  $\rho\sigma$  dont les pentes varient largement suivant les familles étudiées : méthylbenzènes, méthoxybenzènes substitués, diméthylanilines ( 1-3 ). Ces sensibilités différentes aux effets de structure peuvent s'expliquer par des changements de mécanisme réactionnel ou plus simplement par des variations dans la position relative des états de transition le long du chemin de réaction . Toutefois, avant d'aborder une telle discussion, nous avons cherché à obtenir, par d'autres voies, des informations quantitatives sur les réactivités .

Nous avons ainsi fait appel aux indices définis dans la théorie des orbitales moléculaires à partir de certains modèles d'état de transition : énergies de polarisation, charge  $\pi$  nettes, indices F, S, Z ( 4-8 ). Leur emploi en bromuration n'avait donné lieu, jusqu'alors, qu'à des applications peu nombreuses, concernant principalement la série des hydrocarbures polynucléaires ( 9,10 ). Nous avons envisagé l'extension de ces méthodes sur un ensemble de dérivés benzéniques porteurs d'hétéroéléments , nos choix au niveau des paramètres de calcul étant légitimés par l'étude d'une vaste population de résultats .

Pour la réaction de bromuration - choisie comme référence - nous évaluons actuellement les méthodes d'accès aux divers indices de réactivité , l'importance des mécanismes d'interaction et leurs parts respectives au niveau des énergies d'activation .

Cette note préliminaire a pour objet de souligner les résultats obtenus sur une gamme étendue de réactivités par le calcul des énergies de polarisation  $L^+$  (modèle de Wheland).



$R^+$  entité bromurante solvatée

Les résultats numériques (\*) figurent dans le tableau I où sont aussi mentionnés les logarithmes des constantes de vitesse de bromuration exprimées par rapport au brome analytique (15, 16)

### CORRELATION $L^+$ , $\log k$ .

Ces résultats font apparaître une excellente corrélation linéaire entre  $L^+$  et  $\log k$  (voir Figure 1). Il est à remarquer en particulier que l'ensemble des points figuratifs correspondant aux diverses familles de composés se regroupent sur la même droite. La précision obtenue (pour 17 points, coefficient de corrélation 0,99, erreur relative sur la pente 4,5%) est très satisfaisante compte tenu de la diversité des structures et de l'étendue du domaine couvert; elle paraît supérieure à celles obtenues dans de nombreuses représentations du même type (4,10).

L'extension de la méthode HMO à un grand nombre de composés à hétéroatomes souligne l'intérêt des énergies de polarisation  $L^+$ . Elle permet de généraliser et de confirmer certaines observations déduites, dans le cas de la bromuration, de résultats relativement peu nombreux. En autorisant la comparaison des indices de réactivité (par opposition à la série des hydrocarbures) elle conduit à mieux préciser la nature des mécanismes. Sans entreprendre ici une discussion complète, nous nous bornerons à quelques remarques :

(\*) - Les calculs ont été effectués par la méthode de Hückel, à l'aide des paramètres suivants : (11-14)

	intégrale de Coulomb ( $\alpha_x$ )	intégrale d'échange ( $\beta_{c-x}$ )
- OMe	1,8	0,88
- NMe <sub>2</sub>	1,0	0,80
- Me	-0,2	--
modèle inductif		

Paramètre inductif auxiliaire 0,1  $\alpha_x$

TABLEAU I

Energies de Polarisation et Constantes de Vitesse de Bromuration  
( par Sommet ) - en Phase Aqueuse -

	Composé	Sommet attaqué	$10^{+3} L^+$ ( - $\beta$ )	log k
1	Benzène	6	2536	-3,80
2	Me benzène	6	2465	-0,96
3	di Me-1,4 benzène	6	2464	0,31
4	di Me-1,3 benzène	6	2403	2,68
5	tri Me-1,3,5 benzène	6	2345	5,72
6	tétra Me-1,2,3,4 benzène	6	2400	4,43
7	tétra Me-1,2,3,5 benzène	6	2344	6,23
8	penta Me-1,2,3,4,5 benzène	6	2343	6,73
9	Anisole	6	2397	4,44
10	Me-2 anisole	6	2399	4,76
11	Méthoxy-4 anisole	6	2400	4,30
12	Me-4 anisole	6	2395	4,84
13	di Me-3,5 anisole	4	2294	8,52
14	N,N-di Me aniline	6	2283	9,54
15	Me-3 N,N-di Me aniline	4	2277	10,58
16	Me-4 N,N-di Me aniline	6	2278	10,08
17	di Me-3,5 N,N-di Me aniline	4	2232	11,12

log k : Références 1, 2bis, 3.

Pour l'ensemble des dérivés envisagés, le site réactionnel est en position ortho par rapport à l'un des substituants .

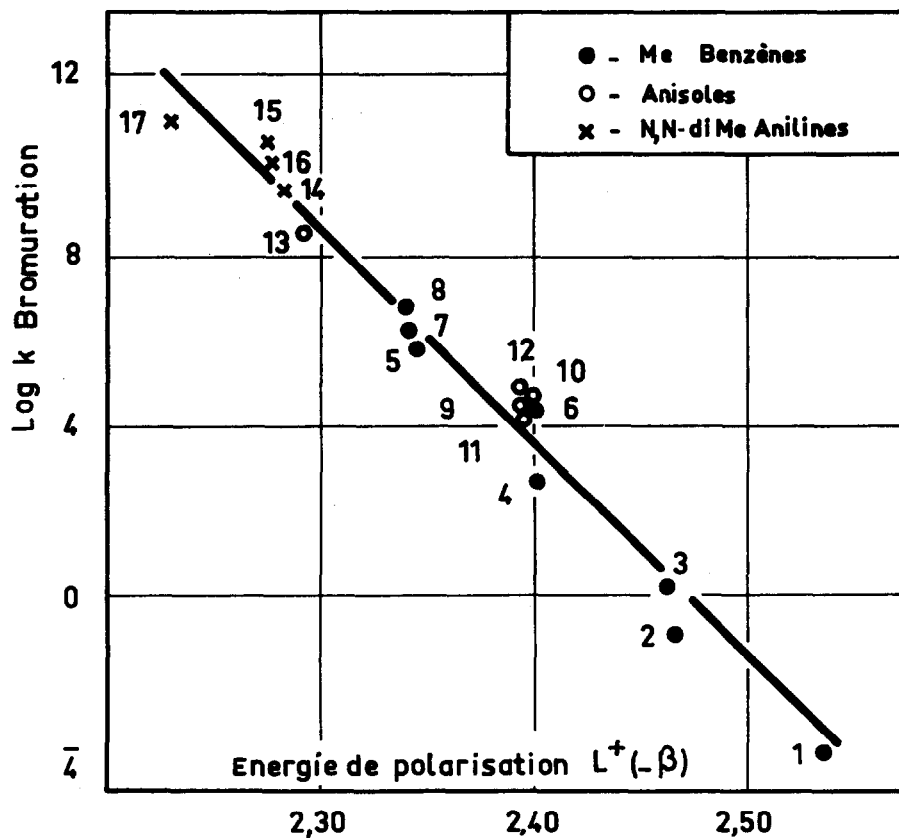
A) - L'existence d'une telle corrélation peut paraître surprenante compte tenu de la nature même du calcul effectué. Il se superpose en effet, dans les énergies d'activation, des termes entropiques aux facteurs enthalpiques dont seuls certains sont évalués ici. En particulier, l'hyperconjugaison sur le centre réactionnel, la réorganisation des liaisons  $\sigma$ , la solvation et les répulsions électroniques ne sont pas caractérisées.

Diverses approches théoriques ont été proposées, à partir de méthodes plus élaborées (13, 17, 18, 19). Ainsi S.F. MASON a proposé, pour la chloruration, une formulation tendant à estimer, à partir du modèle de Wheland, la part respective des effets du solvant et des divers paramètres moléculaires (17); ceci après une approche plus simple relative à la bromuration de quatre composés polynucléaires. L'étude expérimentale de ces facteurs, qui n'apparaissent pas sous la forme explicite de déviations à une corrélation réactivité-structure, est difficile à partir des seules valeurs des  $\log k$  et requiert la mesure des entropies d'activation.

Fig. 1

## ENERGIES DE POLARISATION ET CONSTANTES DE BROMURATION

( les numéros renvoient au tableau I )



La relation proposée entre  $L^+$  et  $\log k$  semble indiquer que l'on observe, pour ces divers mécanismes d'interaction non évalués et sur toute l'étendue du domaine de réactivités, soit une compensation assez exacte, soit des variations monotones masquées par celles de  $L^+$ .

B) - La pente de la corrélation conduit à  $\beta = -69$  Kcal/mole. L'emploi des mêmes valeurs de  $L^+$  dans les équilibres de fixation de  $H^+$  sur les méthylbenzènes (où les effets de structure sont voisins de ceux observés en bromuration) fournirait une corrélation analogue de pente peu différente. Ces valeurs  $\beta$  dépendent légèrement de la technique de calcul, mais elles restent proches de celles utilisées dans des traitements partiels plus raffinés de la basicité (14) et de celles obtenues par spectrographie. Par contre, pour le même couple de réactions, les valeurs relatives à la série des hydrocarbures alternants sont beaucoup plus faibles (-35 Kcal/mole, environ). Cette divergence pourrait être due en partie aux termes négligés dans la méthode HMO ou aux effets de l'hyperconjugaison (4, 18).

C) - Bien qu'il soit admis que  $L^+$  constitue, en bromuration, une bonne description des réactivités, divers autres indices ont conduit dans la série des hydrocarbures alternants à des corrélations à peine moins satisfaisantes, en raison d'équivalences formelles (10). La présence d'hétéroatomes permet de différencier ces indices et de préciser la nature des états de transition.

Nous montrerons en particulier dans le mémoire définitif que le calcul des énergies de polarisation fournit des résultats nettement supérieurs à ceux obtenus dans l'approximation des "molécules isolées" (charges  $\pi$  nettes, indice de valence libre).

#### REFERENCES

-----

1. J.E. Dubois, P. Alcais et F. Rothenberg, J. Chim. phys., 1443, (1966).
2. J.E. Dubois et J.J. Aaron, J. Chim. phys., 1354, (1964).
- 2bis communication privée - à paraître.
3. J.E. Dubois et R. Uzan, Tetrahedron Letters, 35, 2397, (1964).
4. A. Streitwieser Jr, Molecular orbital theory for organic chemists, Chap. 11, John Wiley and sons. New York. (1961).
5. K. Higasi, H. Baba et A. Rembaum, Quantum organic chemistry. Chap. 11. Interscience publishers. New York. (1965).
6. A. Julg, Chimie théorique. P. 308. Dunod. Paris. (1964).
7. R.D. Brown, Quart. Rev. 6, 63, (1952).

8. R.D. Brown, J. Chem. Soc. , 2224 ( 1959 ) et 2232 ( 1959 ) .
9. S.F. Mason, J. Chem. Soc. , 4329 ( 1958 ) .
10. L. Altschuler et E. Berliner , J. amer. chem. Soc. , 88 , 5837 ( 1966 ) .
11. C. Sandorfy, Bull. Soc. Chim. France , 615 ( 1949 ) .
12. A. Zweig, W.G. Hodgson et W.H. Jura, J. amer. Chem. Soc. , 86 , 4124, ( 1964 ) .
13. A. Zweig, J.E. Lancaster, M.T. Neglia et W.H. Jura, J. amer. Chem. Soc., 86 , 4130 , ( 1964 ) .
14. S. Ehrenson, J. amer. Chem. Soc. , 84 , 2681 , ( 1962 ) .
15. J.E. Dubois et G. Mouvier, C.R. Acad. Sci. , 255 , 1104 , ( 1962 ) .
16. J.E. Dubois, P. Alcais et G. Barbier, J. electroanal. Chem. , 8 , 359 , ( 1964 ) .
17. S.F. Mason, J. chem. Soc. , 1233, ( 1959 ) .
18. M.J.S. Dewar et C.C. Thompson Jr , J. amer. chem. Soc. , 87 , 4414 , ( 1965 ) .
19. R. Daudel, Tetrahedron , 19 , Sup. 2 , 351 , ( 1963 ) .