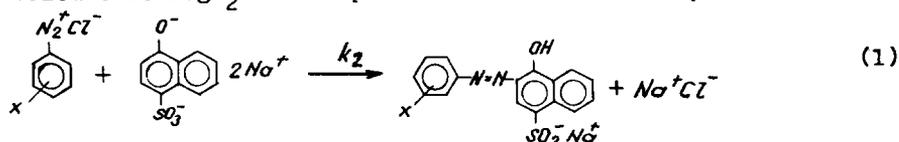


VARIATION DU MECANISME DE REACTION DANS L'AZOCOPULATION  
DE L'ACIDE 1-NAPHTOL-4-SULPHONIQUE.

Barbu Demian

Centre de Chimie, Timișoara, 24 Boul. Mihai Viteazul, Roumanie  
(Received in France 14 June 1972; received in UK for publication 19 June 1972)

Les valeurs de  $\log k_2$  et les paramètres d'activation pour la réaction:



sont présentés dans le Tableau I.

Tableau I.

X=	$\log k_2$	$s \log k_2$	$\Delta H_{298,2}^\ddagger$	$s_{\Delta H}^\ddagger$	$\Delta S_{298,2}^\ddagger$	$s_{\Delta S}^\ddagger$
	(a)	(b)	Kcal/mol (c)	(b)	cal/mol.dég (c)	(b)
1. H	2,78	0,007	15,39	0,10	+7,5	0,3
2. p-NO <sub>2</sub>	4,77	0,014	15,52	0,77	+19,3	2,6
3. m-NO <sub>2</sub>	4,85	0,050	11,60	0,85	+5,9	2,8
4. p-Cl	3,39	0,010	14,38	0,29	+6,8	1,0
5. m-Cl	4,02	0,020	14,47	0,52	+10,1	1,7
6. p-Br	3,42	0,016	14,20	0,10	+6,3	0,3
7. m-Br	4,03	0,022	14,10	0,09	+8,8	0,3
8. p-CH <sub>3</sub>	1,90	0,004	16,57	0,37	+7,6	1,2
9. m-CH <sub>3</sub>	2,30	0,010	16,30	0,19	+8,5	0,6
10. p-OCH <sub>3</sub>	1,13	0,005	16,53	0,17	+3,4	0,6
11. p-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,04	0,004	15,77	0,20	+1,3	0,7

(a)  $t=15,9^\circ\text{C}$ ; solutions tamponnées  $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4\text{-KCl}$ ,  $I=0,1$   
(1-9) et  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-HCl-KCl}$ ,  $I=0,1$  (10-11),  $k_2$  en l/mol.sec.

(b) Erreur probable.

(c)  $k = \frac{e \cdot k \cdot T}{h} \cdot \exp(\Delta S^\ddagger/R) \cdot \exp(-E_a/R \cdot T)$ ;  $E_a = \Delta H^\ddagger + R \cdot T$ .

Nous avons obtenu pour les valeurs de  $\log k_2$  de bonnes corrélations par relations linéaires en énergie libre, mais nous avons aussi constaté une tendance significative de groupage des valeurs en corrélations séparées excellentes. Dans le cas du substituant p-NO<sub>2</sub>, une déviation caractéristique est observée.

Dans les corrélations avec l'équation de Hammett, sont obtenus les paramètres des droites de régression présentés dans le Tableau II.

Tableau II.

Substituants (a)	n (b)	$\rho$ (c)	s (d)	r (e)	r (f)
1-11	11	3,55±0,17	0,20	0,97758	0,847
1, 3-11	10	3,90±0,17	0,17	0,98308	0,872
Méta:1,3,5,7,9	5	3,22±0,17	0,10	0,98890	0,992
Para:1,2,4,6,8, 10,11	7	3,52±0,26	0,24	0,97107	0,951
Donneurs d'élec- trons:1,8,9,10, 11	5	6,19±0,29	0,07	0,99198	0,992
Attracteurs d'é- lectrons: 1-7	7	2,69±0,15	0,10	0,98552	0,951
Attracteurs d'é- lectrons:1,3-7	6	3,00±0,11	0,06	0,99293	0,974

(a) Numérotage des substituants du Tableau I.

(b) Nombre des paires de valeurs dans la corrélation.

(c) Dans la relation  $\log k = \log k_0 + \rho \cdot \sigma$ , avec des constantes  $\sigma$  d'après<sup>1</sup>.

(d) Déviation standard des valeurs  $\log k_2$ .

(e) Coefficient de corrélation.

(f) La valeur du coefficient de corrélation pour  $\nu = n-2$  degrés de liberté et une limite de confiance de 99,9%.

Les corrélations calculées avec des constantes de substituant  $\sigma^+$  de Brown et Okamoto, dans la relation de Hammett ( $n=11$ ,  $r=0,98179$ ) ou Yukawa-Tsuno ( $n=10$ , sans p-NO<sub>2</sub>,  $r=0,99700$ ), sont très bonnes, en accord avec le caractère de substitution électrophile de la réaction examinée.

La valeur de la constante de réaction montre un état de transition d'une structure proche du complexe  $\sigma$ .

Pour les substituants 1,3-9 la définition d'une série isoentropique

est possible, avec  $\Delta S^\ddagger(\text{médium}) = +7,8 \pm 1,25$  u.e. et corrélations  $\Delta H^\ddagger - G^\ddagger$  ( $n=8$ ,  $r=0,9668$ ) et  $\Delta H^\ddagger - G^\ddagger$  ( $n=8$ ,  $r=0,9209$ ) bonnes. Dans le diagramme  $\Delta H^\ddagger - G^\ddagger$  on retrouve la tendance de groupage des valeurs en corrélations séparées:

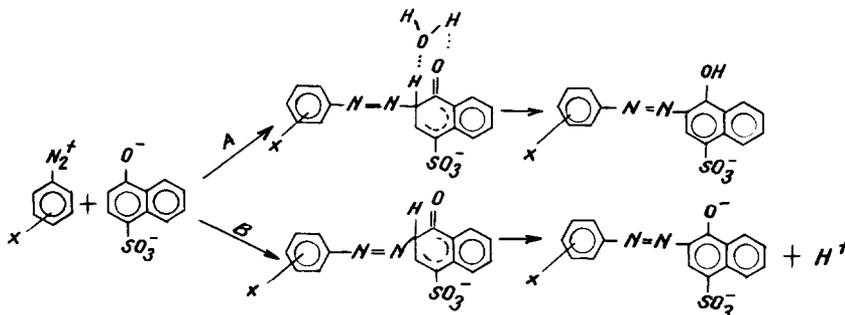
substituants 1,4,6,8,  $n=4$ ,  $r=0,9816$ ,

substituants 3,7,9,  $n=3$ ,  $r=0,9817$ ,

avec des corrélations significatives  $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$  pour les mêmes séries.

Les déviations caractéristiques pour les substituants avec des effets +M et -M forts, ainsi que la tendance de groupage des valeurs déterminées en corrélations séparées, montrent le fait que, simultanément avec les effets I+M des substituants et la résonance directe substituant-centre de réaction (diminuée dans l'état de transition), les vitesses de réaction sont influencées par un autre facteur perturbateur.

On peut considérer les alternatives suivantes pour le mécanisme de la réaction (1):



L'incidence du mécanisme A dans les réactions d'ortho-hydroxy-azocouplage a été démontrée par Zollinger<sup>2</sup>.

Si les contributions majeures suivantes à  $\Delta S^\ddagger$  sont considérées:

a) l'association d'une molécule d'eau à l'état de transition,  $\Delta S_1^\ddagger \approx -20$  u.e., par analogie avec l'hydratation des aldéhydes et cétones<sup>3</sup>;

b) la "libération" de l'entropie de translation pour 4 à 6 molécules d'eau, par la disparition de deux charges ioniques,  $\Delta S_2^\ddagger \approx +20$  u.e.<sup>4</sup>;

c) la variation de l'entropie du substituant dans l'état de transition, dans le sens de la règle de Price et Hammett<sup>5</sup>,  $\Delta S_3^\ddagger = \pm(0-3)$  u.e.<sup>6</sup>,

on peut considérer que dans le cas des substituants avec un effet +M fort (p-OAlc) la réaction (1) suit le mécanisme A:

$$\Delta S_A^\ddagger = \Delta S_1^\ddagger + \Delta S_2^\ddagger + \Delta S_3^\ddagger = + 2-3 \text{ u.e.},$$

et dans le cas des substituants -M forts (p-NO<sub>2</sub>) le mécanisme B:

$$\Delta S_B^\ddagger = \Delta S_2^\ddagger + \Delta S_3^\ddagger = + 17-18 \text{ u.e.}$$

Pour la majorité des substituants (1,3-9), le mécanisme est intermédiaires, mais plus proche du cas A, impliquant un état de transition cyclique par l'association d'une molécules d'eau (qui maintient une liberté variable de translation et rotation), suivi par le transfert du proton à l'oxygène par l'intermédiaire de cette molécule d'eau.

#### Bibliographie et notes:

1. C.D.Ritchie, W.F.Sager, dans S.G.Cohen, A.Streitwieser, R.W.Taft, Edit., Progress in Physical Organic Chemistry, Interscience, New York, 1964, Vol.II, pag.323.
2. H.Zollinger, Helv.Chim.Acta, 1955,38,1623; Angew.Chem., 1958,70,204.  
O.A.Stamm, H.Zollinger, Helv.Chim.Acta, 1957,40,1955.  
R.Ernst, O.A.Stamm, H.Zollinger, Helv.Chim.Acta, 1958,41,2274.
3. R.P.Bell, A.O.McDougall, Trans.Faraday Soc., 1960,56,1280.
4. J.W.Larson, L.G.Hepler, dans J.F.Coetzee, C.D.Ritchie, Edit., Solute-Solvent Interactions, M.Dekker, New York, 1969, pag.63.  
Les ions en réaction sont faiblement associés, fait démontré par la dépendance du logk<sub>2</sub> de la force ionique I de la solution.
5. F.P.Price, L.P.Hammett, J.Amer.Chem.Soc., 1941,63,2387.
6. Les valeurs sont positives pour les substituants +M, négatives pour les substituants -M.