

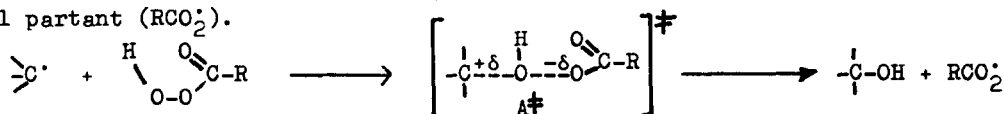
INFLUENCE DE LA STRUCTURE DES RADICAUX ALKYLE SUR LES REACTIONS
DE SUBSTITUTION HOMOLYTIQUE (*)

Jacques FOSSEY

C.N.R.S. - Groupe de Recherche N° 12, 2 rue Henri Dunant, 94 - THIAIS, France

(Received in France 17 February 1973; received in UK for publication 19 February 1973)

Certains auteurs et nous-mêmes (1)(2) avons postulé que l'état de transition, lors de la substitution homolytique (S_H2) par un radical alkyle sur un peracide, doit être fortement stabilisé par le développement d'une charge positive sur le radical entrant (\dot{C}) et d'une charge négative sur le radical partant (RCO_2).



Les radicaux donneurs d'électrons (ou nucléophiles) tels que R_1CH_2 ou R_2R_3CH réagissent très facilement et conduisent à l'alcool correspondant (3). Par contre avec les radicaux α -halogénés R_4XCH ($X = Cl$ ou Br) on n'observe pas cette réaction de substitution (2). Nous avons attribué ce résultat au caractère électroattracteur du radical (dû à l'atome d'halogène) qui ne permet pas le développement d'une charge positive dans l'état de transition A^\ddagger .


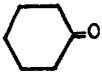
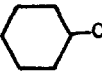
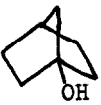
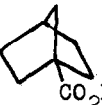
Pour vérifier cette hypothèse, nous avons cherché un radical qui admette difficilement le développement d'une charge positive, non par effet inductif comme précédemment (effet $-I$ des halogènes) mais du fait de sa géométrie. Le radical bicyclo [2,2,1] heptyle-1 $R\dot{a}$ peut répondre à cet objectif.



D'une part, on sait que la formation du radical en tête de pont $R\dot{a}$ ne présente pas de difficulté particulière (4). D'autre part, la formation du carbocation en tête de pont est très difficile puisque la molécule ne peut adopter la structure plane nécessaire (4). On peut donc penser que le développement d'une charge positive, qui entraîne un aplatissement du carbone portant l'électron célibataire, sera difficile au niveau de l'état de transition A^\ddagger pour le radical $R\dot{a}$.

(*) Ce travail fait partie de la thèse de Doctorat d'Etat de J. FOSSEY, enregistrée au CNRS sous le n° AO 8006.

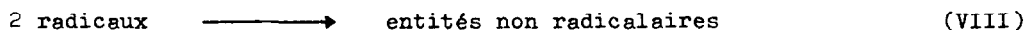
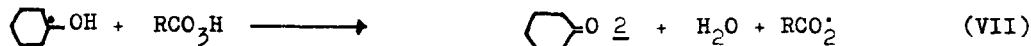
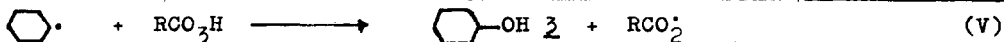
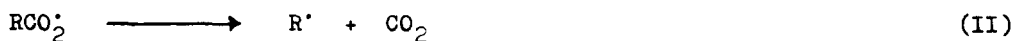
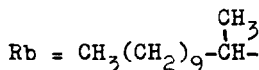
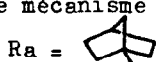
Nous avons décomposé l'acide peroxybicyclo [2,2,1] heptanoïque-1 (5) dans le cyclohexane à ébullition ($T^{\circ} = 81^{\circ}\text{C}$). Les résultats obtenus (7) sont portés dans le tableau suivant (en moles par mole de peracide).

| produits: réaction: concentration peracide: |  |  |  |  |  | $\frac{1a}{2 + 2.2}$ * | $\frac{4a}{1a}$ ** | $\frac{1a + 4a}{2 + 2.2}$ |
|--|---|---|---|---|---|------------------------|--------------------|---------------------------|
| 0,1 M/l | 0,79 | 0,02 | 0,75 | 0,17 | 0,05 | 1,00 | 0,22 | 0,96 |
| 0,05 M/l | 0,80 | 0,02 | 0,77 | 0,11 | 0,09 | 0,99 | 0,14 | 0,91 |
| 0,02 M/l | 0,92 | 0,04 | 0,77 | 0,02 | 0,06 | 1,08 | 0,02 | 0,94 |
| 0,01 M/l | 0,94 | 0,07 | 0,77 | 0,00 | 0,06 | 1,03 | 0,00 | 0,94 |

*) Si la formation des divers produits résultant du transfert sur le solvant (1, 2, 3) a bien lieu par les réactions successives IV à VII, le rapport en mole $\frac{1}{2} + 2.2$ doit être égal à 1.

**) La quantité d'hydrocarbure 1 formé par la réaction VI diminuerait au maximum de 4% le rapport $\frac{4}{1}$.

A titre de comparaison, nous avons décomposé dans les mêmes conditions (0,05 M/l) le peracide aliphatique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}_3\text{H}$ (= Rb- CO_3H). Dans ce cas le rapport $\frac{4b}{1b}$ est de l'ordre de 30 (8). La formation des produits s'explique d'après le mécanisme suivant (2) :



La formation de l'hydrocarbure 1a et de l'alcool en tête de pont 4a ne peut être expliquée que par la formation préliminaire du radical en tête de pont R_a (réactions II, IV et VI). Comme ces composés 1a et 4a se forment avec un rendement de 95% par rapport au peracide et que la vitesse de décomposition est analogue à celle d'un peracide aliphatique (vie moyenne de 15 mn environ), on peut en déduire que le radical en tête de pont R_a se forme facilement, comme il était prévisible (4).

Le radical R' peut réagir soit sur le peracide (état de transition avec apparition de charges : réaction III), soit arracher un hydrogène au solvant (l'hypothèse raisonnable d'un état de transition symétrique (9) implique qu'il n'y a pas d'apparition de charges dans l'état de transition de la réaction IV). La valeur du rapport molaire 4/1 nous permet de définir le comportement de différents radicaux vis à vis de ces deux possibilités. Dans le cas du peracide aliphatique Rb-CO₂H nous obtenons surtout l'alcool 4b et le rapport 4b/1b est de l'ordre de 30. Dans le cas du peracide en tête de pont Ra-CO₂H nous obtenons surtout l'hydrocarbure 1a et le rapport 4a/1a est de 0,14. La différence de comportement des deux radicaux vis à vis des réactions III et IV est donc évidente.

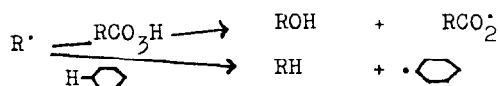
Des résultats qui seront publiés ultérieurement nous permettent de penser que les effets stériques ne sont pas déterminants. Nous voyons donc qu'un radical aliphatique secondaire R_b pouvant adopter une structure plane (10), donne facilement la réaction de substitution (III) alors que le radical en tête de pont R_a, qui conserve une structure pyramidale, a beaucoup de difficulté à réagir sur le peracide.

Nous pouvons interpréter cette différence de réactivité, et l'ensemble de nos résultats, en tenant compte du développement de charge dans l'état de transition A[‡] : plus le radical est nucléophile plus ce développement de charges est favorisé et plus l'énergie d'activation pour atteindre A[‡] est abaissée. La nucléophilie d'un radical dépend fortement de l'état d'hybridation de l'orbitale dans laquelle se trouve l'électron célibataire. La nucléophilie croît selon la séquence $sp < sp_2 < sp_3$ (11); c'est à dire que plus le caractère s décroît plus le caractère nucléophile est marqué. De même, on peut penser qu'un radical dont l'électron célibataire se trouve dans une orbitale p (radical π) sera plus nucléophile qu'un radical dont l'électron célibataire se trouve dans une orbitale sp₃ (radical σ). Le radical en tête de pont R_a, dont l'électron se trouve dans une orbitale sp₃ ou proche de sp₃, est donc moins nucléophile que le radical R_b dont l'électron est dans une orbitale p. L'énergie pour atteindre l'état de transition A[‡] est par conséquent plus importante pour le radical R_a que pour le radical R_b. La réaction de substitution sur le peracide se trouve alors défavorisée par rapport à celle de transfert sur le solvant qui, elle, ne doit pas être soumise

aux phénomènes polaires, puisque l'état de transition n'est pas chargé.

Nos résultats peuvent aussi être interprétés à l'aide de la théorie des perturbations (12). Connaissant l'ordre des niveaux d'énergie des orbitales $sp < sp_2 < sp_3 < p$ et admettant une perturbation de l'orbitale contenant l'électron célibataire avec l'orbitale vacante la plus basse du peracide (celle de la liaison O-O) (13), nous voyons que l'énergie de perturbation va être plus importante pour un radical π (orbitale p) que pour un radical σ (orbitale sp_3), ce qui est en accord avec nos observations expérimentales.

Que l'on opte pour l'une ou l'autre interprétation, ce système permet de relier la réactivité d'un radical à sa structure : les radicaux de type σ donnent surtout la réaction de transfert sur le solvant et les radicaux de type π la réaction de substitution sur le peracide.



Nous nous employons actuellement à confirmer cette systématisation à l'aide d'autres modèles.

- (1) K. TOKUMARU et O. SIMAMURA, Bull.chim.Soc.Jap., 1963, 36, 333.
- (2) J. FOSSEY, M. GRUSELLE et D. LEFORT, Bull.Soc.chim., 1971, 2635.
- (3) M. GRUSELLE, D. LEFORT et M. TICHY, Tetrahedron, 1972, 28, 3885.
- (4) R.C. FORT et P.v. SCHLEYER, Advan.Alicycl.Chem., 1966, 1, 283 et ref. citées. - V.R. KOCH et G.J. GLEICHER, J.amer.chem.Soc., 1971, 93, 1657. W.C. DANEN, T.J. TIPTON et D.G. SAUNDERS, J.amer.chem.Soc., 1971, 93, 5186.
- (5) Le peracide est obtenu par la méthode habituelle (6). Ip 102000 (th. 102526) F (décomposition) 40° 60°C. IR(CCl₄) 3250, 1750, 1430. RMN conforme à la structure.
- (6) L.S. SILBERT, E. SIEGEL et D. SWERN, J.Org.Chem., 1962, 27, 1336.
- (7) L'analyse du mélange réactionnel est faite par CPG (Apiezon L, 15%, 3m, 110°C, 2,5 kg N₂). Le dosage a été effectué après étalonnage de chacun des constituants.
- (8) J.Y. NEDELEC, résultats non publiés.
- (9) D.J. WILSON et H.S. JOHNSTON, J.amer.chem.Soc., 1956, 79, 29.
- (10) C. RUCHARDT, Angew.Chem.Inter.Ed., 1970, 9, 830.
- (11) A. MANGINI, P. SPAGNOLO, D. TASSI, M. TIECCO et P. ZANIRATO, Tetrahedron, 1972, 28, 3485 et ref. citées.
- (12) W.C. HERNDON, Chem.Rev., 1972, 72, 157.
- (13) T. YONEZAWA, H. KATO et O. YAMAMOTO, Bull.chim.Soc.Jap., 1967, 40, 307.