

IDENTITE DE L'EFFET DE STRUCTURE ET DE SOLVANT DANS LA BROMATION
D'ALCYNES ET D'ALCENES ISOTOPOLOGUES

J.M. Kornprobst et J.E. Dubois[†]

Laboratoire de Chimie Organique de l'Université de PARIS VII, associé au C.N.R.S.,
1, rue Guy de la Brosse, 75005 - PARIS - France.

(Received in France 9 May 1974; received in UK for publication 13 May 1974)

Il a été montré récemment¹ que la facilité relative de formation des carbocations saturés et vinyliques dans les additions électrophiles était fortement influencée par le solvant : le passage de l'acide acétique à l'eau inverse les réactivités relatives du phenyl acétylène et du styrène vis à vis du brome. Ces résultats sont tout à fait surprenants car ils incitent à proposer des mécanismes différents pour la réaction des oléfines et des acétyléniques. En effet nous avons montré² dans l'addition aux oléfines que le solvant n'intervient pas par solvation nucléophile de l'entité cationique mais par assistance à la rupture de la liaison de l'électrophile attaquant, Br--Br, (mécanisme Ad_EC₁). Si l'on admet un mécanisme identique pour les acétyléniques, l'effet de solvant devrait être peu dépendant de la structure de l'entité cationique.



Nous reportons ici quelques résultats préliminaires sur la bromation d'alcynes disubstitués qui montrent que le comportement du phenylacétylène n'est pas généralisable et est différent de celui des alcynes envisagés dans cette note.

Les constantes de vitesse globales k_g , 0.2 M NaBr, et élémentaires k_{Br_2} , de bromation d'alcynes disubstitués mesurées dans le méthanol et dans le mélange méthanol-eau à 50% sont rassemblées dans le TABLEAU I ainsi que les constantes de vitesse de bromation des oléfines cis disubstituées par les mêmes groupes alcoyles.

En comparant la variation des constantes de vitesse³ de bromation des alcynes et des alcènes dans le méthanol en fonction des substituants, on constate que les effets de structure sont légèrement plus importants pour les alcynes que pour les alcènes. En effet la constante de vitesse globale pour les alcynes est multipliée par 4 lorsqu'on passe du composé le moins réactif (Me, iBu) au composé le plus réactif (Et, Et) alors que pour les alcènes elle n'est multipliée que par 3. L'effet est plus important sur les constantes élémentaires k_{Br_2} : la

vitesse est multipliée par 7 pour les alcynes et par 2 seulement pour les alcènes. Cet effet légèrement exalté pour les alcynes est en accord⁴ avec les résultats de Yates et coll. sur la bromation des phenyl acétylènes⁵ et avec ceux de Noyce et coll.⁶ sur l'hydratation de ces derniers. Ces auteurs observent une augmentation de l'ordre de 15% des constantes de réaction ρ^+

TABLEAU I : Constantes de vitesse de bromation des alcynes et des alcènes

N°	R ₁	R ₂	Alcynes R ₁ -C≡C-R ₂				Alcènes cis R ₁ -CH=CH-R ₂	
			MeOH		MeOH-H ₂ O 50% a)		MeOH	
			k _g b)	k _{Br₂} c)	k _g b)	k _{Br₂} c)	k _g b)	k _{Br₂} c)
1	Me	Me	0.176	0.33	10.83	138	1310	2.27 10 ⁴ d)
2	Me	nBu	0.248	0.52	17.3	220	1635	2.54.10 ⁴ e)
3	Me	iBu	0.125	0.08	32.1	100	752	1.09 10 ⁴ d)
4	Et	Et	0.497	0.62	23.55	202	3250	5.12 10 ⁴ d)
5	Et	nBu	0.391	0.60	46.6	-	2435	3.28 10 ⁴ f)
6	nBu	nBu	0.327	0.50	26.8	-	-	-

a) Mélange MeOH-H₂O à 50%, en volume ; b) Constante de vitesse expérimentale en l mol⁻¹ sec⁻¹ mesurée à 25° et à 0.2 M NaBr par méthode spectrométrique (J.E. Dubois et F. Garnier, Spectro. Chim. Acta, 23A, 2279, 1967); c) Constante de vitesse élémentaire en l mol⁻¹ sec⁻¹ obtenue par extrapolation à bromure nul de la loi $k_g [1 + K(\text{Br}^-)] = f(\text{Br}^-)$ à partir de mesures à plusieurs concentrations en bromure (Ref.3) ; d) M. de Ficquelmont, Thèse de Doctorat, CNRS, N°AO 8355 ; e) X.Q. Huynh, Thèse de Doctorat, CNRS, N°AO 5884 ; f) J.E. Dubois et G. Mouvier, Bull. Soc. Chim., Fr., 1441, 1968.

(ρ^+ _{acétylen.} / ρ^+ _{olef.} = 1.15). L'accroissement de l'effet de structure est interprétable en termes de raccourcissement des liaisons entre le centre chargé et les substituants. Cette interprétation déjà exprimée pour les ions vinyliques linéaires,⁵ intermédiaires des additions aux composés à substituants conjugués (phényl ou éthoxy acétylènes), est ici confirmée pour les intermédiaires vinyliques pontés qui ont été mis en évidence par la stéréospécificité de la bromation d'alcynes.^{5,7}

Comme pour les alcènes,² nous constatons que l'effet de solvant sur la réactivité log k_g ou log k_{Br₂} est à peu près indépendant de la structure de l'alcyne. Il correspond à un coefficient m de Grunwald-Winstein de l'ordre de 0.8 - 0.9. Cette valeur,⁸ proche de 1, manifeste un développement de charge assez important à l'état de transition de la bromation, en tout cas beaucoup plus important que pour la solvolysse des dérivés vinyliques⁹ où les coefficients m sont de l'ordre de 0.3 - 0.5. Il apparaît donc que la bromation des alcynes est un meilleur modèle que la solvolysse pour l'étude des ions vinyliques puisque dans le premier cas l'état de transition est beaucoup plus proche de l'intermédiaire que dans le second cas.

TABLEAU II

Effets de solvant sur la bromation
des alcynes : $\log(k_{\text{MeOH-H}_2\text{O}, 50\%}/k_{\text{MeOH}})$

N°	$\log(k_{\text{g I}}/k_{\text{g II}})^{\text{a)}}$	$\log(k_{\text{Br}_2 \text{ I}}/k_{\text{Br}_2 \text{ II}})^{\text{a)}}$
1	1.79	2.62
2	1.84	2.62
3	2.41	3.10
4	1.67	2.51
5	2.07	
b) 7	3.35	3.378

a) I = MeOH-H₂O 50% vol ; II = MeOH

b) Cis pentène-2 ; Ref.2.

TABLEAU III

Effets de structure sur le rapport $k_{\text{o}}/k_{\text{a}}$
($k_{\text{oléfine}}/k_{\text{acétylénique}}$) dans le méthanol

N°	$(k_{\text{o}}/k_{\text{a}})_{\text{g}}$	$(k_{\text{o}}/k_{\text{a}})_{\text{Br}_2}$
1	$7,4 \cdot 10^3$	$6,9 \cdot 10^4$
2	$6,6 \cdot 10^3$	$4,9 \cdot 10^4$
3	$6,0 \cdot 10^3$	$13,6 \cdot 10^4$
4	$7,4 \cdot 10^3$	$8,3 \cdot 10^4$
5	$6,2 \cdot 10^3$	$5,4 \cdot 10^4$
g a)		10^2

a) Couple Styrène/Phénylacétylène, Ref.1.

Le rapport $k_{\text{o}}/k_{\text{a}}$, de l'ordre de 10^5 pour k_{Br_2} , est sensiblement indépendant de la structure dans le domaine de réactivité étudié comme le montre le TABLEAU III. Cette valeur qui correspond à la vitesse relative de formation d'ions bromonium insaturés et saturés cycliques, est nettement plus élevée que celle observée pour la formation d'ions vinyliques linéaires dans la bromation du phénylacétylène¹ où le rapport $k_{\text{o}}/k_{\text{a}}$ dans le même milieu n'est que de 10^2 . On peut avancer plusieurs arguments¹⁰ pour expliquer l'instabilité supplémentaire liée au pontage par le brome : cycle insaturé à 3 chaînons plus rigide que le cycle saturé analogue ou répulsion entre les électrons π de la double liaison et les électrons p de l'atome de brome pontant. Cependant cette argumentation ne tient pas si l'on considère qu'en solvolysé,¹¹ où les intermédiaires doivent être sensiblement linéaires, le rapport correspondant à $k_{\text{o}}/k_{\text{a}}$ est de l'ordre de 10^6 c'est à dire encore plus élevé que celui de la bromation. En fait les interprétations de ce rapport $k_{\text{o}}/k_{\text{a}}$ resteront délicates tant que les différences de la stabilité entre oléfines et acétyléniques à l'état de base et les degrés de ressemblance entre état de transition et intermédiaire ne seront pas mesurés.

Comme attendu dans l'hypothèse où le solvant joue un rôle identique dans l'addition aux alcynes et aux alcènes, l'effet du solvant sur le rapport $k_{\text{o}}/k_{\text{a}}$ (TABLEAU IV) est pratiquement constant pour le couple hexène-3/hexyne-3 et ceci en contradiction avec ce qu'observent Yates et coll. ¹ Dans ce dernier cas, il faut admettre soit que la méthode compétitive¹² utilisée pour la mesure du rapport $k_{\text{o}}/k_{\text{a}}$ tasse les différences de réactivité soit qu'il existe un effet spécial lié à la présence du substituant aromatique conjugué. Nos travaux actuels visent à lever ces incertitudes.

Au total pour les alcynes et les alcènes comparés dans cette note, les effets de structure et de solvant sur leur réactivité vis à vis du brome sont parallèles à un point tel que ceci suggère une identité de mécanisme : addition électrophile à état de transition fortement chargé et solvaté par liaisons hydrogène sur sa partie anionique plutôt que par assistance nucléophile.²

TABLEAU IV

Effet de solvant sur le rapport k_o/k_a en bromation

Solvant	k_o/k_a a)	
	Et-HC=CH ₂ /EtC≡C-Et	Ph-CH=CH ₂ /PhC≡CH
AcOH	37.2 10 ⁴ a)	2,6 10 ³
MeOH	8.25 10 ⁴	10 ²
MeOH-H ₂ O, 50	23.2 10 ⁴	1,7 10

a) Ref.1.

Remerciements - Nous prions Madame L. Miginiac de trouver ici nos vifs remerciements pour la population homogène d'alcynes qu'elle nous a fournie.

REFERENCES

1. K. Yates, G.H. Schmid, T.W. Regulski, D.G. Garrate, H.W. Lung et R. McDonald, J.Amer.Chem.Soc., 95, 160, 1973.
2. F. Garnier, R.H. Donnay et J.E. Dubois, J.Chem.Soc.D, -1971, 829 ; F. Garnier et J.E. Dubois, Bull.Soc.Chim.Fr., 3797, 1968.
3. a) La discussion des effets de structure et de solvant n'est rigoureuse que sur les constantes de vitesse élémentaires k_{Br_2} puisque nous montrons par ailleurs^{3b} que le coefficient de l'effet de bromure est important pour les alcynes ; b) J.M. Kornprobst et J.E. Dubois, soumis pour publication.
4. a) Pour la bromation d'alcynes à substituants β-hétéropolaires dans l'acide acétique pur, on observe au contraire une diminution de ρ importante : -1.0 au lieu de -3.1 pour les alcènes.² Dans les conditions où se sont situés les auteurs,^{4b} l'ordre de la réaction par rapport au brome est 2 et non 1 comme nous l'avons vérifié^{3b} en milieu méthanolique additionné de bromure de sodium. Il est vraisemblable que le mécanisme et les effets de substituants diffèrent ; b) R. Gelin et D. Figasse, Bull.Soc.Chim.Fr., 2186, 1971.
5. J.A. Pincock et K. Yates, Can.J.Chem., 48, 3332, 1970.
6. D.S. Noyce, M.A. Matesich et P.E. Peterson, J.Amer.Chem.Soc., 89, 6225, 1967.
7. G.H. Schmid et V.M. Csizmadia, Can.J.Chem., 44, 1338, 1966.
8. Pour les alcènes, $m = 1,16$.² La différence entre m pour les alcènes et les alcynes n'est pas interprétable car la valeur de 0.9 n'est qu'une estimation.
9. Z. Rappoport et A. Gal, J.Amer.Chem.Soc., 91, 5246, 1969 ; W.M. Jones et D.D. Manes, ibid., 92, 5457, 1970.
10. G. Modena et U. Tonellato, Advances in Physical Organic Chemistry, 9, 185, 1971.
11. P.E. Peterson et J.M. Indelicato, J.Amer.Chem.Soc., 91, 6134, 1969.
12. G. Mouvier, D. Grosjean et J.E. Dubois, Bull.Soc.Chim.Fr., 1735, 1973.