

REACTIVITE DES RADICAUX ALKOXY VIS A VIS DES OLEFINES  
UNE INTERPRETATION BASEE SUR LES EFFETS ORBITALAIRES.

Michèle P. Bertrand et Jean-Marie Surzur\*  
Université d'Aix-Marseille III - Laboratoire de chimie organique B  
associé au CNRS LA 109 - rue H. Poincaré 13397 MARSEILLE CEDEX 4.

(Received in France 6 July 1976; received in UK for publication 9 August 1976)

Les radicaux alkoxy réagissent préférentiellement par arrachement d'hydrogène allylique plutôt que par addition sur les doubles liaisons dans les réactions inter-moléculaires avec les oléfines (1) (schéma 1). Malgré l'importance de ces réactions dans de très nombreux processus (autoxydation, oxydation spécifique des oléfines, vieillissement, pollution atmosphérique...), il n'existe à l'heure actuelle aucune explication satisfaisante à ce comportement des radicaux alkoxy et plus spécialement du radical tBuO<sup>•</sup> (2). Nous désirons présenter ici quelques éléments de réflexion sur ce problème, en replaçant les radicaux alkoxy dans le contexte plus général des radicaux centrés sur l'oxygène.

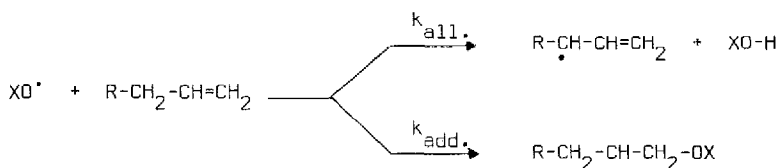


Schéma 1

Le rapport r des constantes de vitesse  $k_{\text{all.}}/k_{\text{add.}}$  évolue selon la séquence suivante [ $R_fO^\bullet$  désignant les radicaux perfluoro alkoxy] :

	$O^\bullet$	$tBuO^\bullet$	$sBuO^\bullet$	$nBuO^\bullet$	$MeO^\bullet \sim ROO^\bullet$	$\text{O}=\text{C}-O^\bullet$	$R_fO^\bullet \sim HO^\bullet$
		30			1	0,2	0
Ref.	3a,5bc	3b	2b	3c	3d	3e	3f 3g

Nous rappellerons que dans la série des radicaux alkoxy, seul MeO<sup>•</sup> semble s'additionner préférentiellement (3c) et aussi que tous les radicaux cités, y compris le radical tBuO<sup>•</sup> s'additionnent très aisément sur les diènes conjugués même si ces derniers possèdent des hydrogènes en position allylique (1).

La thermochimie, pas plus que les notions de polarité des radicaux ne permet de rationaliser ces divers résultats expérimentaux. Prenons pour exemple la non réactivité du radical tBuO<sup>•</sup> vis à vis de l'acrylonitrile, qui est expliquée dans la littérature par le caractère électrophile de ce radical (4) ; s'il en est ainsi, on conçoit mal que le radical HO<sup>•</sup> plus électrophile que le radical tBuO<sup>•</sup> s'additionne bien sur des oléfines pauvres en électrons telles que les acides et les aldéhydes  $\alpha,\beta$ -éthyléniques (5). De même, les effets stériques à eux seuls ne peuvent rendre compte de ces différences de réactivité. En effet, si le radical  $(CH_3)_3CO^\bullet$  donne quasi exclusivement la réaction d'arrachement d'hydrogène allylique avec une oléfine telle que le propène, par contre le radical  $(CF_3)_3CO^\bullet$  dont l'encombrement est comparable, donne lui exclusivement la réaction d'addition (3f).

Nous avons essayé d'aborder le problème sous l'aspect des "facteurs orbitaux". Les approches théoriques de la réactivité par la méthode des perturbation canoniques ont un grand développement depuis quelques années en chimie ionique et plus récemment en chimie radicalaire (6). D'après FUKUI (6b) : " la majorité des réactions ont lieu dans la position et la

direction où le recouvrement entre la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) de l'espèce donneur d'électron et la plus basse orbitale moléculaire vacante (LUMO) de l'espèce accepteur d'électron est maximum. Un radical libre dont l'orbitale frontière est mono-occupée (SOMO) pourra selon le cas jouer soit le rôle du donneur (radical de type nucléophile, interaction SOMO/LUMO prépondérante) soit le rôle de l'accepteur (radical de type électrophile, interaction SOMO/HOMO prépondérante).

Nous avons représenté sur le schéma 2 la situation énergétique relative des SOMO des divers radicaux  $XO^{\cdot}$  et des orbitales frontières de diverses oléfines (pour estimer ces niveaux d'énergie, nous avons utilisé les valeurs expérimentales des potentiels d'ionisation, qui d'après le théorème de KOOPMANS en donnent de bonnes approximations (7) ).

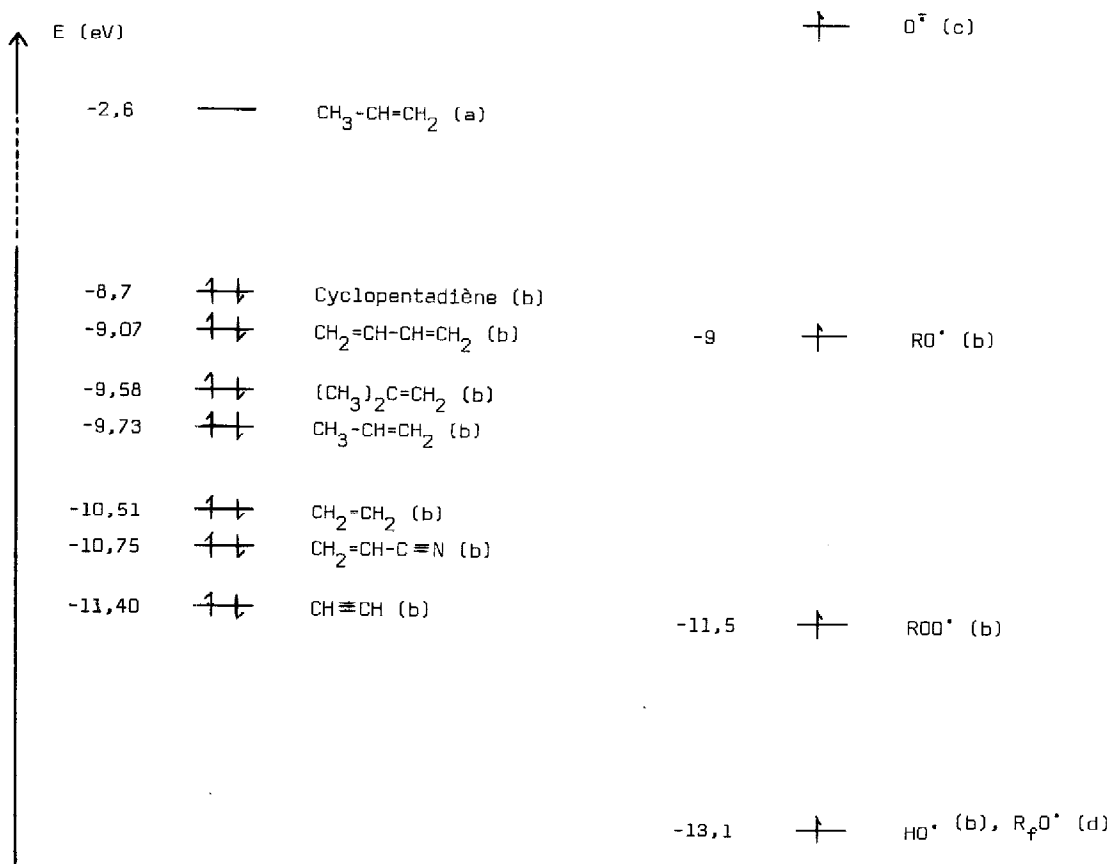


Schéma 2

(a) PI du propène dans l'état excité (8).

(b) Ref. (9).

(c) La valeur calculée par la méthode CNDO 2 est de  $\sim + 1,8$  eV (10).

(d) Nous avons situé les radicaux  $R_F O^{\cdot}$  au voisinage du radical  $HO^{\cdot}$  ; en l'absence de données, il nous a en effet paru raisonnable de considérer que les effets de l'hyperconjugaison qui ont tendance à élever le niveau énergétique de la SOMO étaient contrebalancés par les effets inductifs attracteurs des fluors qui eux ont tendance à abaisser ce même niveau.

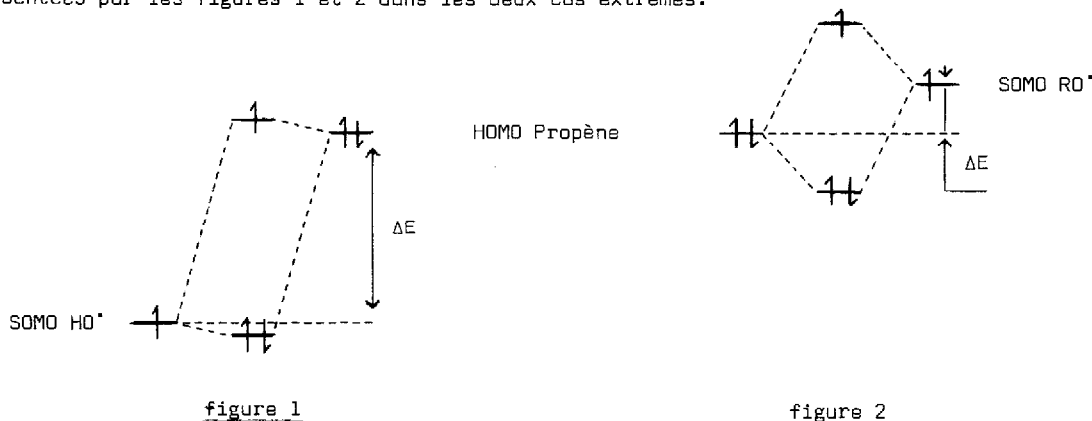
(e) Le radical benzoyloxy ne figure pas sur notre échelle, faute de données expérimentale ou théorique le concernant.

Compte tenu des réserves précédentes, il nous est apparu qu'il y avait une relation d'ordre entre la variation du rapport  $r$  et celle du niveau énergétique de la SOMO du radical ; la réaction d'addition étant d'autant plus favorisée que la SOMO du radical est plus basse en énergie.

A l'exception du radical  $O^{\cdot}$  qui quelquesoit le substrat doit se comporter comme une espèce très nucléophile, nous voyons sur ce diagramme que tous les radicaux  $XO^{\cdot}$  doivent se comporter vis à

vis des oléfines comme des réactifs électrophiles, ce qui justifie en lère approximation de considérer l'interaction SOMO/HOMO comme déterminante et prépondérante dans tous les cas par rapport à l'interaction SOMO/LUMO. Il est intéressant de constater que la réaction d'addition est le processus favorisé dans tous les cas où la SOMO du radical est d'énergie inférieure ou égale à celle de la HOMO de l'oléfine. Un argument en faveur de cette relation est que le radical  $t\text{BuO}^\bullet$  s'additionne très facilement sur les diènes tels que le cyclopentadiène, à l'exclusion de toute réaction d'arrachement d'hydrogène allylique.

Il ressort clairement de ce schéma qu'il existe deux situations énergétiques relatives totalement différentes entre la SOMO du radical et la HOMO de l'oléfine représentées par les figures 1 et 2 dans les deux cas extrêmes.



- Dans le cas d'un radical tel que  $\text{HO}^\bullet$  (SOMO d'énergie plus basse que la HOMO de l'oléfine) (figure 1) : la réaction commence comme une oxydo-réduction par le transfert total d'un électron de la HOMO de l'oléfine vers la SOMO du radical, ce qui entraîne une stabilisation énergétique du système voisine de  $\Delta E$ . Si l'on admet que la perturbation initiale détermine la force motrice de la réaction d'addition, on conçoit que celle-ci soit d'autant plus rapide que le  $\Delta E$  est plus grand, c'est à dire que la HOMO de l'oléfine est plus haute en énergie. Nous avons par exemple constaté qu'il existait une excellente corrélation entre les valeurs de  $\Delta E$  et les log de  $k$  des constantes de vitesse d'addition du radical  $\text{HO}^\bullet$  sur divers systèmes insaturés (11).

- Dans le cas des radicaux  $\text{RO}^\bullet$  (SOMO d'énergie plus élevée que la HOMO de l'oléfine) (figure 2) : la stabilisation énergétique du système due à l'interaction SOMO/HOMO s'exprime par une énergie de perturbation du 2ème ordre inversement proportionnelle au  $\Delta E$ , ce qui suppose de plus que le radical et l'oléfine doivent s'approcher l'un de l'autre dans une géométrie favorable pour assurer un bon recouvrement entre les deux orbitales frontières. On conçoit dans une telle situation, que la réaction d'addition soit d'autant plus rapide que le  $\Delta E$  est plus petit, c'est à dire que la HOMO de l'oléfine est plus haute en énergie, et donc que l'addition d'un radical alkoxy sur une oléfine pauvre en électrons telle que l'acrylonitrile puisse être trop lente pour être observable surtout dans le cas du radical  $t\text{BuO}^\bullet$  où elle peut être mise en compétition avec un processus monomoléculaire de  $\beta$ -scission.

Ces deux situations très différentes permettent de rendre compte de la très grande réactivité du radical  $\text{HO}^\bullet$  vis à vis des oléfines comparée à celle d'un radical  $\text{RO}^\bullet$ . Les constantes de vitesse d'addition sur l'éthylène seraient respectivement  $2,5 \cdot 10^9 \text{ l.M}^{-1}.\text{s}^{-1}$  pour  $\text{HO}^\bullet$  et  $3,7 \cdot 10^4 \text{ l.M}^{-1}.\text{s}^{-1}$  pour  $\text{MeO}^\bullet$  (3c).

Quant à la non réactivité du radical  $t\text{BuO}^\bullet$  vis à vis des oléfines simples, elle résulterait de la conjonction des deux effets orbitalaire et stérique. Cela apparaît plus clairement si on compare la réactivité du couple de radicaux alkoxy  $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet$  à celle de leurs homologues perfluorés  $\text{CF}_3\text{O}^\bullet$  et  $(\text{CF}_3)_3\text{CO}^\bullet$ . Expérimentalement, on observe avec une oléfine telle que le propène une évolution des deux radicaux  $\text{CF}_3\text{O}^\bullet$  et  $(\text{CF}_3)_3\text{CO}^\bullet$  exclusivement vers la réaction d'addition, alors que les deux radicaux alkoxy évoluent différemment l'un de l'autre,  $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$  s'additionne,  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet$  ne s'additionne pas.

L'analyse précédente permet de conclure que toutes choses égales par ailleurs, la réaction d'addition d'un radical  $\text{R}_f\text{O}^\bullet$  sur une oléfine donnée doit être beaucoup plus rapide et beaucoup moins sensible aux effets stériques que celle d'un radical  $\text{RO}^\bullet$ . Il est concevable que dans le cas du radical  $t\text{BuO}^\bullet$  des gênes stériques puissent ralentir suffisamment la réaction d'addition pour que la réaction d'arrachement d'hydrogène (beaucoup moins sensible à ces effets stériques) puisse

devenir compétitive et même prépondérante.

Cette tentative d'interprétation nous apparaît séduisante sur le plan qualitatif et semble pouvoir être étendue à d'autres problèmes de sélectivité des intermédiaires radicalaires. Toutefois une importante limite actuelle est liée à l'incertitude sur les valeurs expérimentales des potentiels d'ionisation des divers radicaux. Nous nous employons à résoudre ce problème par des calculs théoriques.

Parmi les nombreux collègues qui nous ont encouragé à poursuivre cette étude nous voudrions remercier tout particulièrement le Dr J. FOSSEY du GR 12 de THIAIS.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) Pour une revue cf. J-M. Surzur, M.P. Bertrand, Bull. Soc. chim., 1973, p. 1861 et ref. citées.
- (2) a - C. Walling et R.T. Clark, J. amer. chem. Soc., 1974, 96, 4530.  
b - J.H. Elson, S.W. Mao et J.K. Kochi, J. amer. chem. Soc., 1974, 97, 339.
- (3) a - P. Neta, M.Z. Hoffman et M. Simic, J. phys. Chem., 1972, 76, 847, et M. Simic, P. Neta et E. Hayon, J. phys. Chem., 1973, 77, 2662.  
b - C. Walling, Bull. Soc. chim., 1968, p. 1609.  
c - G. Massif et E.A. Lissi, Communication au 11ème symposium international sur les radicaux libres, Berchtesgaden, Sept. 1973 et E.A. Lissi, G. Massif, A. Villa, Intern. Journal of chemical kinetics, 1976, VII, 625.  
d - F.R. Mayo, J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 2497.  
e - J.K. Kochi, J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 1193.  
f - A.G. Davies, R.W. Dennis et B.P. Roberts, Chem. Comm., 1974, p. 468.  
g - H.J. Hefter, J.A. Hecht et G.S. Hammond, J. amer. chem. Soc., 1972, 94, 2793.
- (4) F. Minisci et R. Galli, Tet. Letters, 1962, p. 533.
- (5) a - T. Ichikawa et K. Kuwata, Bull. chem. Soc. Jap., 1969, 42, 2205.  
b - J. Cadet et R. Teoule, Tet. Letters, 1972, p. 3225.  
c - P. Neta, Rad. Res., 1972, 49, 1 et ref. citées.
- (6) a - "Chemical reactivity and reaction paths", Ed. G. Klopman, Wiley Interscience, 1974.  
b - K. Fukui, "Theory of orientation and stereoselection", Reactivity and structure concepts in organic chemistry 2, Springer-Verlag, 1975.  
c - R.F. Hudson, Angew. Chem. int. ed., 1973, 12, 36.  
d - N. Trong Anh, Actualité chimique, 1974, 1, 9.  
e - J. Fossey, Thèse d'Etat, Nov. 1974, Université de Paris Sud, Orsay.
- (7) M.J.S. Dewar, "The molecular orbital theory of organic chemistry", Mc Graw-Hill, 1969, p. 74 et 273.
- (8) "The chemistry of alkenes", Ed. Patai, Interscience Publishers 1964, p. 144.
- (9) V.I. Vedeneyev, L.V. Gurvich, V.N. Kondrat'yev, V.A. Medvedev et Ye. L. Frankovich, "Bond energies, Ionisation potentials and Electron affinities", St Martin's Press, New York, 1966.
- (10) M.K. Eberhardt et M. Yoshida, J. phys. Chem., 1973, 77, 589.
- (11) J.N. Bradley, N. Hack, K. Hoyermann et H.G.G. Wagner, J. chem. Soc., Perkin Tr.I, 1973, 69; 1889.