

ETUDES CINETIQUES DES REACTIONS DE SOLVOLYSE DE CHLORURES D' α -PHENYLETHYLE SUBSTITUES

EQUATIONS DE HAMMETT, WINSTEIN-GRÜNWARD ET TOMMILA

C. MECHELYNCK-DAVID et P. J. C. FIERENS*

Université Libre de Bruxelles (Belgique)-Faculté des Sciences
Service de Chimie Organique

(Received 6 November 1958)

Abstract—The kinetic study of the solvolysis of *m*-CH₃, *p*-CH₃, *m*-OCH₃, *p*-Cl, *m*-Cl and *p*-F substituted α -phenylethyl chlorides has been carried out in the following media:

water	20.5%	-dioxane	79.5%		
water	49.3%	-dioxane	50.7%		
water	66.66%	-dioxane	33.33%		
water	5.3%	-dioxane	25.8%	-formic acid	69.7%
water	6.1%	-dioxane	39.8%	-formic acid	54.1%
water	5.8%	-dioxane	60.2%	-formic acid	34.0%

Correlation of solvolysis rates has been made with the equations of Hammett, Winstein-Grünwald and Tommila.

INTRODUCTION

Différentes tentatives de corrélation des vitesses de réaction ont été réalisées au cours des dernières années. Les plus brillantes sont celles de Hammett, Winstein-Grünwald et Tommila, qui ont fait, depuis leur publication, l'objet de nombreuses études critiques.

Le but de ce travail consiste à étudier à l'aide des équations énoncées par ces auteurs, les rôles respectifs du solvant et de la variation de densité électronique au cours des réactions de solvolyse de dérivés réagissant par un mécanisme monomoléculaire limite.

Ingold et plusieurs auteurs ont montré que le chlorure d' α -phényléthyle réagit par un mécanisme S_N1 , même lorsque le pouvoir nucléophile du solvant n'est pas négligeable. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier les vitesses de solvolyse de ce dérivé substitué par l'un des groupes suivants: *p*-CH₃, *m*-CH₃, *p*-Cl, *m*-Cl, *p*-F ou *m*-CH₃ dans les solvants suivants:

eau	20.5%	-dioxanne	79.5%		
eau	49.3%	-dioxanne	50.7%		
eau	66.66%	-dioxanne	33.33%		
eau	5.3%	-dioxanne	25.8%	-acide formique	69.7%
eau	6.1%	-dioxanne	39.8%	-acide formique	54.1%
eau	5.8%	-dioxanne	60.2%	-acide formique	34.0%

A. Relation de Winstein-Grünwald

Winstein et Grünwald, tentant de relier entre elles les vitesses de solvolyse monomoléculaire d'un produit dans différents milieux, ont proposé en 1948 l'équation bien connue:

$$\log k/k_0 = mY \quad (1)$$

* Adresse actuelle: Université Officielle du Congo Belge et du Ruanda-Urundi (Elisabethville).

où k = constante de vitesse à une température donnée de la solvolysé d'un composé déterminé; k_0 = constante de vitesse de ce dérivé dans un milieu de référence; m = un paramètre; Y = le pouvoir ionisant du solvant.

Tous les paramètres intervenant dans cette équation sont calculés à la même température, habituellement 25°. Winstein et Grünwald ont vérifié en première approximation la relation (1) pour une série de dérivés organiques engagés dans des réactions de substitution monomoléculaire.^{1,2} Ils ont montré de plus que lorsque la réaction n'est pas S_N1 , la relation (1) n'est pas vérifiée.

Bases théoriques de la relation de Winstein-Grünwald

En vue d'expliquer les écarts observés à la relation de Winstein-Grünwald Wilputte *et al.*³⁻⁶ ont tenté de fournir une base théorique à cette relation empirique.

Soit deux halogénures A et B , subissant la solvolysé suivant un mécanisme S_N1 , dans deux milieux a et b , et ΔF^* , l'énergie d'activation de ces réactions; si l'on suppose que:

$$\Delta F^* = \Delta F_0^* + L'f \quad (2)$$

où ΔF_0^* est l'énergie libre indépendante du milieu; f = fonction des propriétés ionisantes et électrophiles du solvant; L' = constante caractéristique de l'halogénure,

on en déduit que

$$\frac{\log k_{Aa} - \log k_{Ab}}{\log k_{Ba} - \log k_{Bb}} = L_A/L_B = m_{AB} \quad (3)$$

L'équation (3) est l'expression générale de la relation de Winstein-Grünwald.

L'examen des approximations de base (2) permet de justifier aisément les écarts observés. En effet, le second terme rend compte de l'action du solvant sous forme d'un produit de deux facteurs dont l'un ne dépend que du solvant et dont l'autre ne dépend que du produit. Les résultats obtenus semblent montrer que ces approximations ne se justifient que lorsque les deux produits A et B sont de structure très voisine ou encore lorsque

$$L_A/L_B = m_{AB} = 1$$

Domaine d'applicabilité de la relation de Winstein-Grünwald

Rappelons brièvement les conclusions auxquelles ont abouti les travaux antérieurs:³⁻⁷

1. La relation de Winstein paraît ne se vérifier exactement que lorsque le dérivé étudié et le dérivé de référence ont des structures très voisines.

2. La vérification exacte de la relation de Winstein dans une grande variété de solvants est un critère de mécanisme S_N1 . Les écarts à la droite sont fonction de l'action nucléophile du solvant.

3. La réciproque n'est pas vraie.

4. Dans le cas de mécanismes non limites, pour des dérivés voisins, on obtient

¹ S. Winstein et E. Grünwald, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 846 (1948).

² S. Winstein, E. Grünwald et H. W. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 2700 (1951).

³ Mme Wilputte-Steinert et P. J. C. Fierens, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **64**, 277 (1955).

⁴ Mme Wilputte-Steinert et P. J. C. Fierens, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **64**, 287 (1955).

⁵ Mme Wilputte-Steinert et P. J. C. Fierens, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **64**, 299 (1955).

⁶ Mme Wilputte-Steinert et P. J. C. Fierens, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **64**, 308 (1955).

⁷ Mme Wilputte-Steinert, P. J. C. Fierens et H. Hannaert, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **64**, 628 (1955).

une droite de Winstein lorsqu'on se borne à l'étude de solvants dont seules varient les proportions en les différents constituants.

B. Relation de Hammett

Hammett, reliant la réactivité de la chaîne latérale Y d'un dérivé R-Ph-Y à la nature du substituant R d'un noyau benzénique a proposé l'équation suivante:⁸

$$\log k/k_0 = \sigma\rho \quad (4)$$

où k = vitesse spécifique d'un dérivé substitué en *méta* ou *para* pour une température donnée; k_0 = constante de vitesse correspondant au dérivé non substitué dans le même milieu; σ = paramètre ne dépendant que de la nature du substituant et de sa position défini par l'expression

$$\sigma = \log K/K_0$$

où K et K_0 = constantes d'équilibres des acides benzoïques substitués et non substitué; ρ = paramètre dépendant de la réaction, du solvant et de la température mais indépendant de la nature du substituant.

Cette relation a fait l'objet de nombreuses études, dont Jaffé a présenté une revue critique en 1953.⁹

C. Relation de Tommila

Cette relation relie les vitesses de solvolysé des dérivés organiques dans différents solvants, quel que soit le mécanisme réactionnel. Elle fut suggérée à Tommila par Brown et Hudson.^{10,11}

Soit

$$\log k = n \log A + C^{te}$$

où k = constante de vitesse à une température donnée, de la solvolysé d'un dérivé organique dans un solvant mixte dont un seul constituant est actif; A = concentration en moles/litre du constituant actif dans le solvant mixte; n = ordre de la réaction par rapport au solvant.

Pour Tommila, n représente le nombre de molécules solvatant le complexe transitoire. A ce nombre de molécules correspond un type de mécanisme réactionnel et toute variation de n implique une variation de mécanisme. Fierens et Berkowitch¹² ont assoupli cette conception en montrant que n est un paramètre caractéristique de la solvation qui a le maximum de chances de se réaliser et que la constance de n n'est pas une condition nécessaire à l'existence d'un mécanisme constant.

D Relation entre les équations de Hammett et de Winstein-Grünwald⁷

Fierens a montré qu'il existe en principe une relation générale entre les vitesses de solvolysé de différents produits dans différents milieux. Soit la relation de Winstein écrite sous la forme:

$$\frac{\log k_{Ax} - \log k_{Ao}}{\log k_{Ox} - \log k_{Oo}} = m_A \quad (6)$$

⁸ L. Hammett, *Physical Organic Chemistry*. McGraw-Hill, New York (1940).

⁹ H. H. Jaffé, *Chem. Rev.* **53**, 191 (1953).

¹⁰ E. Tommila, E. M. Tiilikainen et A. Voipio, *Ann. Acad. Sci. Fenn A* n° 65 (1955).

¹¹ D. H. Brown et R. F. Hudson, *J. Chem. Soc.* 3352 (1953).

¹² P. J. C. Fierens et J. Berkowitch, *Tetrahedron* **1**, 129 (1957).

où A = dérivé étudié; x = solvant variable; o = solvant de référence; O = dérivé de référence.

La relation de Hammett peut s'exprimer:

$$\frac{\log k_{Xa} - \log k_{Oa}}{\log k_{Xo} - \log k_{Oo}} = \rho_a \quad (7)$$

où a est le solvant étudié; X = le produit variable.

L'expression générale de (6) et (7) est une relation dont la forme analytique est celle d'un paraboloïde hyperbolique dans un système d'axes rectangulaires:

$$\log k_{Xx} = \alpha(\log k_{Xo} - \log k_{Oo})(\log k_{Ox} - \log k_{Oo}) + (\log k_{Xo} - \log k_{Oo}) + (\log k_{Ox} - \log k_{Oo}) + \log k_{Oo} \quad (8)$$

On peut facilement retrouver les équations de Winstein-Grünwald et Hammett à partir de (8) si l'on pose:

$$m_A = \alpha(\log k_{Ao} - \log k_{Oo}) + 1 \quad (9)$$

$$\rho_A = (\log k_{Oa} - \log k_{Oo}) + 1 \quad (10)$$

Si $m_A = 1$, $\alpha = 0$ et le paraboloïde se réduit à un plan dont l'équation est:

$$\log k_{Xx} = (\log k_{Xo} - \log k_{Oo}) + (\log k_{Ox} - \log k_{Oo}) + \log k_{Oo} \quad (11)$$

PARTIE EXPERIMENTALE

A. Chloruration et Purification des Produits

Les chlorures d' α -phényléthyle substitués sont liquides et très facilement polymérisables et hydrolysables, même à température ordinaire. De plus, leur température d'ébullition est trop proche de celle de l'alcool correspondant pour pouvoir les purifier efficacement par distillation sous pression réduite. Ces considérations nous ont amenés à réaliser la chloruration des alcools de la manière suivante:

L'alcool, rigoureusement pur, en solution dans du benzène distillé contenant des perles de chlorure de calcium, est soumis à un barbotage d'HCl sec, à 0°, pendant environ une semaine. Dans ces conditions, la chloruration est complète et seul un faible pourcentage de polymère aisément séparable par distillation a pu se former. Après séchage complet de la solution benzénique sur sulfate de magnésium, l'acide chlorhydrique est soigneusement éliminé à la trompe à eau en évitant les traces d'humidité grâce à des pièges à chlorure de calcium. Le chlorure est ensuite distillé sur courte colonne, sous pression réduite d'azote et sur hydroquinone. Il est conservé à -18° et à l'obscurité.

B. Synthèse des produits étudiés

1. Chlorure d' α -(*p*-chlorophényl) éthyle

L' α -(*p*-chlorophényl) éthanol a été préparé par réaction de Grignard¹³ sur le *p*-chloro-benzaldéhyde distillé et recristallisé. Le chlorure correspondant a été obtenu par la méthode générale décrite en A: $n_D^{20} = 1.5450$ $T_{bb.} = 65^\circ/0.5$ mm.

2. Chlorure d' α -(*m*-méthoxyphényl) éthyle

La réduction de *m*-nitrobenzaldéhyde par le chlorure stanneux en présence d'acide chlorhydrique permet d'obtenir le complexe stannique du *m*-aminobenzaldéhyde.¹⁴ Son sel de diazonium est hydrolysé par l'eau à l'ébullition.¹⁴ Le *m*-hydroxybenzaldéhyde ainsi obtenu est méthylé au moyen

¹³ L. A. Brooks, *J. Amer. Chem. Soc.* **66**, 1295 (1944).

¹⁴ *Organic Synthesis Coll.* Vol. III, p. 453. John Wiley, New York (1955).

de sulfate de méthyle en milieu alcalin.¹⁵ Une réaction de Grignard¹⁸ permet ensuite d'obtenir l' α -(*m*-méthoxyphényl) éthanol. Le chlorure d' α -(*m*-méthoxyphényl) éthyle a été obtenu par la méthode décrite en A. $n_D^{20} = 1.5341$ $T_{eb.} = 75^{\circ}/0.08$ mm.

3. Chlorure d' α -(*p*-fluorophényl) éthyle

Nous avons obtenu la *p*-fluoroacétophénone par réaction de Friedel-Crafts sur le fluorobenzène.¹⁶ Cette cétone a été réduite par la réaction de Meerwein-Ponndorf.¹⁷

Le chlorure d' α -(*p*-fluorophényl) éthyle a ensuite été obtenu par la méthode décrite en A. Ce dérivé nouveau n'a pu être envoyé à l'analyse étant donné sa grande réactivité. Seul, le chlore a pu être déterminé. $T_{eb.} = 43^{\circ}/0.5$ mm; $n_D^{20} = 1.5044$; Cl % trouvé 22.5; Cl % calculé 22.4.

4. Chlorure d' α -(*p*-méthylphényl) éthyle

La *p*-méthylacétophénone a été préparée par réaction de Friedel-Crafts entre le toluène et l'anhydride acétique.¹⁶ L' α -(*p*-méthylphényl) éthanol a été obtenu de la même manière que le dérivé fluoré correspondant.¹⁷ Cet alcool a ensuite été chloré par la méthode décrite en A. $n_D^{20} = 1.5232$ $T_{eb.} = 61^{\circ}/1.5$ mm.

5. Chlorure d' α -(*m*-méthylphényl) éthyle

Le *m*-bromotoluène a été synthétisé à partir de *m*-toluidine¹⁸ par réaction de Sandmeyer. L'addition d'acétaldéhyde au bromure de *m*-tolylmagnésium a permis d'obtenir aisément l' α -(*m*-méthylphényl) éthanol.¹⁹ Le chlorure d' α -(*m*-méthylphényl) éthyle a ensuite été obtenu par chloruration au moyen d'HCl. $n_D^{20} = 1.5262$ $T_{eb.} = 69-73^{\circ}/2.5$ mm.

6. Chlorure d' α -(*m*-chlorophényl) éthyle

Le *m*-chlorobenzaldéhyde a été préparé par réduction du *m*-nitrobenzaldéhyde au moyen de chlorure stanneux, suivi d'une réaction de Sandmeyer en présence de CuCl.²⁰

L'alcool secondaire correspondant a été obtenu par réaction de Grignard.¹⁹ Ce dérivé a ensuite été chloré par la méthode décrite en A. $n_D^{20} = 1.5441$ $T_{eb.} = 65^{\circ}/2$ mm.

C. Purification des solvants

Eau: nous avons utilisé de l'eau de conductivité pour nos mesures.

Dioxanne: le dioxanne, chauffé à reflux sur potasse jusqu'à élimination complète des résines, est ensuite séché et distillé sur sodium au moyen d'une colonne Widmer. $n_D^{20} = 1.4232$ $T_{eb.} = 101.3^{\circ}/760$ mm.

Acide formique: la quantité d'eau contenue dans l'acide formique Merck "pro analysi" a été mesurée par la température critique de solubilité.²¹

D. Résultats cinétiques

1. Technique opératoire

Le degré d'avancement des réactions a été mesuré au moyen d'une méthode conductométrique²² et d'étalonnages préalablement établis.²³⁻²⁵ Rappelons que pour les milieux dont la teneur est égale ou supérieure à 50%, la conductivité est proportionnelle à la concentration en HCl. Ces milieux permettent donc de travailler sans étalonnages à de très faibles concentrations, la concentration initiale en produit étant déterminée par conductivité à 100% de réaction.

¹⁵ *Organic Synthesis* Coll. Vol. III, p. 564. John Wiley, New York (1955).

¹⁶ *Organic Synthesis* Coll. Vol. I, p. 109. John Wiley, New York (1948).

¹⁷ C. S. Marvel et G. L. Schertz, *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 2054 (1943).

¹⁸ *Organic Synthesis* Vol. 24, p. 23. John Wiley, New York (1944).

¹⁹ *Organic Synthesis* Vol. 28, p. 28. John Wiley, New York (1948).

²⁰ *Organic Synthesis* Coll. Vol. II, p. 130. John Wiley, New York (1948).

²¹ A. J. Ewis, *J. Chem. Soc.* 350 (1914).

²² P. J. C. Fierens, A. Halleux et H. Hannaert, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **64**, 191 (1955).

²³ H. Hannaert, Thèse de doctorat U.L.B. (1954).

²⁴ J. Van Rijsselberghe, Thèse de doctorat U.L.B. (1954).

²⁵ L. Wilputte-Steinert, Thèse de doctorat U.L.B. (1954).

²⁶ J. Berkowitch, Thèse de doctorat U.L.B. (1954).

2. Détermination des constantes de vitesse spécifique

Les réactions étant monomoléculaires, les constantes de vitesse ont été déterminées par l'équation:

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} \quad (12)$$

a = concentration initiale en halogénure exprimée en moles/litre; x = concentration en HCl à chaque instant au cours de la réaction; t = temps exprimé en secondes.

Notons que lorsqu'on emploie la méthode à la goutte pour les milieux riches en eau, l'équation permettant de déterminer k peut s'écrire

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{C_{\text{équilibre}}}{C_{\text{équilibre}} - C_t} \quad (13)$$

où $C_{\text{équilibre}}$ = conductivité à 100% de réaction; C_t = conductivité au temps t .

Nos résultats expérimentaux ont été réunis dans les tableaux 1 à 12 où: a représente la concentration initiale en halogénure exprimée en moles litre; n le nombre de mesures effectuées; σ les écarts types calculés suivant une méthode mise au point par Halleux, Krays et Huybrechts.²⁷

Le Tableau 13 renferme les résultats cinétiques relatifs au chlorure d' α -phényléthyle.⁴

TABLEAU 1. SOLVOLYSES DU CHLORURE D' α -(*m*-MÉTHYLRHÉNYL) ÉTHYLE

Solvant			E kcal/mole	$\sigma(E)$	log PZ	$\sigma(\log PZ)$	log k_{25°
Eau	Dioxanne	Ac. form.					
20.5%	79.5%		23.13	0.05	10.96	0.03	-6.00
49.3	50.7		21.64	0.02	12.07	0.02	-3.80
66.6	33.3		—	—	—	—	-2.61
5.8	60.2	34.0%	20.63	0.06	10.06	0.04	-5.07
6.1	39.8	54.1	21.90	0.03	12.10	0.02	-3.96
5.3	25.8	69.7	—	—	—	—	-3.25

TABLEAU 2. SOLVOLYSES DU CHLORURE D' α -(*m*-MÉTHOXYPHÉNYL) ÉTHYLE

Solvant			E kcal/mole	$\sigma(E)$	log PZ	$\sigma(\log PZ)$	log k_{25°
Eau	Dioxanne	Ac. form.					
20.5%	79.5%		22.90	0.05	10.22	0.03	-6.57
49.3	50.7		21.17	0.03	11.01	0.02	-4.51
66.6	33.3		22.90	0.1	13.40	0.09	-3.39
5.8	60.2	34.0%	21.91	0.04	10.38	0.03	-5.69
6.1	39.8	54.1	21.57	0.03	11.23	0.02	-4.59
5.3	25.8	69.7	22.59	0.04	12.69	0.03	-3.94

DISCUSSION

A. Relation de Winstein-Grünwald

Fierens⁷ a montré que la relation de Winstein-Grünwald appliquée à la solvolysé du chlorure d' α -phényléthyle, en employant le chlorure de butyle tertiaire comme dérivé de référence, est loin d'être vérifiée exactement.

²⁷ A. Halleux, P. Krays et S. Huybrechts, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **64**, 191 (1955).

TABLEAU 3. SOLVOLYSES DU CHLORURE D' α -(*m*-CHLOROPHÉNYL) ÉTHYLE

Solvant			E kcal/mole	$\sigma(E)$	log PZ	$\sigma(\log PZ)$	log k_{25}°
Eau	Dioxanne	Ac. form.					
20.5%	79.5%		22.14	0.06	8.35	0.03	-7.88
49.3	50.7		21.97	0.07	9.98	0.04	-6.13
66.6	33.3		20.96	0.01	10.36	0.05	-5.01
5.8	60.2	34.0%	23.89	0.07	10.02	0.009	-7.50
6.1	39.8	54.1	23.73	0.05	10.88	0.03	-6.52
5.3	25.8	69.7	23.43	0.03	11.28	0.02	-5.90

TABLEAU 4. SOLVOLYSES DU CHLORURE D' α -(*p*-CHLOROPHÉNYL) ÉTHYLE

Solvant			E kcal/mole	$\sigma(E)$	log PZ	$\sigma(\log PZ)$	log k_{25}°
Eau	Dioxanne	Ac. form.					
20.5%	79.5%		22.2	0.05	9.76	0.01	-6.53
49.3	50.7		20.68	0.01	10.51	0.01	-4.65
66.6	33.3		20.79	0.02	11.80	0.02	-3.44
5.8	60.2	34.0%	22.56	0.05	10.53	0.02	-6.00
6.1	39.8	54.1	22.70	0.02	11.66	0.01	-4.98
5.3	25.8	69.7	23.00	0.02	12.58	0.01	-4.28

TABLEAU 5. SOLVOLYSES DU CHLORURE D' α -(*p*-MÉTHYLPHÉNYL) ÉTHYLE

Solvant			E kcal/mole	$\sigma(E)$	log PZ	$\sigma(\log PZ)$	log k_{25}°
Eau	Dioxanne	Ac. form.					
20.5%	79.5%		20.01	0.10	10.06	0.06	-4.61
5.8	60.2	34.0%	19.75	0.02	10.68	0.02	-3.80
6.1	39.8	54.1	—	—	—	—	-2.30

TABLEAU 6. SOLVOLYSES DU CHLORURE D' α -(*p*-FLUOROPHÉNYL) ÉTHYLE

Solvant			E kcal/mole	$\sigma(E)$	log PZ	$\sigma(\log PZ)$	log k_{25}°
Eau	Dioxanne	Ac. form.					
20.5%	79.5%		21.17	0.03	9.70	0.02	-5.82
49.3	50.7		21.53	0.05	12.20	0.03	-3.53
66.6	33.3		20.93	0.01	13.03	0.01	-2.32
5.8	60.2	34.0%	21.31	0.02	10.48	0.01	-5.14
6.1	39.8	54.1	21.93	0.03	12.04	0.02	-4.03
5.3	25.8	69.7	22.36	0.03	13.09	0.02	-3.31

TABLEAU 7. SOLVOLYSES DU CHLORURE D' α -(*p*-CHLOROPHÉNYL) ÉTHYLE

<i>T</i>	<i>n</i>	<i>a</i> · 10 ³ (mole/litre)	<i>k</i> (sec ⁻¹)	<i>T</i>	<i>n</i>	<i>a</i> · 10 ³ (mole/litre)	<i>k</i> (sec ⁻¹)
<i>Milieu 1</i> eau 20·5% dioxanne 79·5%				<i>Milieu 4</i> eau 5·8% dioxanne 60·2% ac. form. 34·0%			
79°3	16	2·584	9·50 × 10 ⁻⁵	50°8	20	1·778	1·92 × 10 ⁻⁵
90°1	19	2·149	2·47 × 10 ⁻⁴	60°	19	1·663	5·41 × 10 ⁻⁵
99°9	19	2·125	5·44 × 10 ⁻⁴	74°5	16	1·843	2·20 × 10 ⁻⁴
104°1	20	2·116	7·66 × 10 ⁻⁴	89°7	19	1·617	8·51 × 10 ⁻⁴
<i>Milieu 2</i> eau 49·3% dioxanne 50·7%				<i>Milieu 5</i> eau 6·1% dioxanne 39·8% ac. form. 54·1%			
25°	18	1·583	2·21 × 10 ⁻⁴	25°	23	1·840	1·05 × 10 ⁻⁵
36°2	20	2·179	7·76 × 10 ⁻⁵	31°	21	2·007	2·20 × 10 ⁻⁵
45°	19	1·708	1·95 × 10 ⁻⁴	50°8	20	1·795	2·25 × 10 ⁻⁴
60°	13	2·140	8·68 × 10 ⁻⁴	60°	21	1·780	5·80 × 10 ⁻⁴
<i>Milieu 3</i> eau 66·6% dioxanne 33·3%				<i>Milieu 6</i> eau 5·3% dioxanne 25·8% ac. form. 69·7%			
15°	20	—	1·06 × 10 ⁻⁴	25°	18	1·239	5·06 × 10 ⁻⁵
25°	18	—	3·56 × 10 ⁻⁴	31°	16	1·448	1·11 × 10 ⁻⁴
31°	20	—	7·13 × 10 ⁻⁴	33°9	17	1·436	3·29 × 10 ⁻⁴
45°	18	—	3·26 × 10 ⁻³	50°9	22	1·421	1·09 × 10 ⁻³

L'étude des bases théoriques de cette relation semble prouver que sa vérification rigoureuse exige une grande similitude au voisinage du centre réactionnel entre les deux produits que l'on compare. C'est pourquoi nous avons dressé les graphiques de Winstein, correspondant aux dérivés substitués étudiés, en employant le dérivé non substitué comme substance de référence (Figs. 1 à 6). Un examen rapide de ces graphiques montre que :

(a) les écarts aux droites les plus probables obtenues sont très faibles pour les dérivés *p*-Cl, *m*-Cl et *p*-F substitués (Figs. 1, 4 et 6).

(b) pour les substituants *m*-OCH₃ et *m*-CH₃ (Figs. 2 et 3), les graphiques de Winstein sont constitués par deux droites très voisines, chacune correspondant aux solvolyses dans un même type de solvants mixtes. L'écart entre ces deux droites est d'environ 0·2 unité de log *k* pour le dérivé *m*-OCH₃ et de 0·1 unité de log *k* pour le substituant *m*-CH₃.

(c) le dérivé *p*-CH₃ (Fig. 5) réagit très rapidement avec les solvants étudiés, les vitesses de solvolysé n'ont pu être étudiées avec une bonne précision que dans les

TABLEAU 8. SOLVOLYSES DU CHLORURE D' α -(*p*-MÉTHYLPHÉNYL) ÉTHYLE

<i>T</i>	<i>n</i>	<i>a</i> · 10 ² (mole/litre)	<i>k</i> (sec ⁻¹)
<i>Milieu 1</i> eau 20·5% dioxanne 79·5%			
40°	20	2·354	1·16 × 10 ⁻⁴
40°	20	2·354	1·18 × 10 ⁻⁴
59°9	20	1·993	8·51 × 10 ⁻⁴
70°	20	2·398	1·89 × 10 ⁻³
<i>Milieu 4</i> eau 5·8% dioxanne 60·2% ac. form. 34·0%			
15°	14	1·342	4·49 × 10 ⁻⁵
25°	18	1·328	1·57 × 10 ⁻⁴
31°	18	1·320	3·02 × 10 ⁻⁴
10°	16	1·403	7·61 × 10 ⁻⁴
<i>Milieu 5</i> eau 6·1% dioxanne 39·8% ac. form. 54·1%			
25°	—	—	5 × 10 ⁻³

deux milieux les moins actifs. Il est donc impossible de tirer des conclusions des résultats concernant ce produit.

(d) les coefficients angulaires des droites de Winstein sont tous très voisins de l'unité; ceci confirme l'équation:

$$m_{AB} = L_A/L_B$$

où m_{AB} est le coefficient angulaire de la droite, L_A et L_B les paramètres de structure ne dépendant que des produits *A* et *B* (Tableau 14).

Effet nucléophile du solvant

Un examen détaillé des graphiques montre qu'il existe des écarts à la droite de Winstein, correspondant aux dérivés ayant les σ les plus positifs, c'est-à-dire les substituants les plus capteurs (*m*-Cl, *m*-OCH₃, *p*-Cl) dans le milieu le moins ionisant (79·5% dioxanne-20·5% d'eau). Ces constantes de vitesse mesurées sont plus grandes que celles prédites par la relation de Winstein; ceci correspond à une légère action nucléophile du solvant au niveau du complexe transitoire.

Effets des substituants m-OCH₃ et m-CH₃

Il est difficile de justifier l'existence des deux droites obtenues pour les substituants *m*-OCH₃ et *m*-CH₃. On peut néanmoins affirmer que ces écarts ne sont pas dus à la

TABLEAU 9. SOLVOLYSES DU CHLORURE D' α (*m*-MÉTHOXYPHÉNYL) ÉTHYLE

<i>T</i>	<i>n</i>	<i>a</i> · 10 ³ (mole/litre)	<i>k</i> (sec ⁻¹)	<i>T</i>	<i>n</i>	<i>a</i> · 10 ³ (mole/litre)	<i>k</i> (sec ⁻¹)
<i>Milieu 1</i> eau 20.5% dioxanne 79.5%				<i>Milieu 4</i> eau 5.8% dioxanne 60.2% ac. form. 34.0%			
60°	19	2.322	1.52 × 10 ⁻⁵	40°1	21	1.590	1.25 × 10 ⁻⁵
70°2	20	2.299	4.35 × 10 ⁻⁵	51°2	16	1.573	4.05 × 10 ⁻⁵
79°9	21	2.279	1.01 × 10 ⁻⁴	60°2	21	1.560	1.00 × 10 ⁻⁴
89°9	21	2.002	2.67 × 10 ⁻⁴	74°5	22	1.537	4.15 × 10 ⁻⁴
<i>Milieu 2</i> eau 49.3% dioxanne 50.7%				<i>Milieu 5</i> eau 6.1% dioxanne 39.8% ac. form. 54.1%			
16°8	16	3.030	1.12 × 10 ⁻⁵	25°	20	1.619	2.53 × 10 ⁻⁵
25°	15	3.013	3.08 × 10 ⁻⁵	31°1	18	1.646	5.19 × 10 ⁻⁵
36°2	17	2.522	1.17 × 10 ⁻⁴	40°1	17	1.632	1.50 × 10 ⁻⁴
45°2	21	2.506	2.34 × 10 ⁻⁴	51°2	20	1.615	1.74 × 10 ⁻⁴
<i>Milieu 3</i> eau 66.6% dioxanne 33.3%				<i>Milieu 6</i> eau 5.3% dioxanne 25.8% ac. form. 69.7%			
12°9	10	—	7.80 × 10 ⁻⁵	25°	18	1.482	1.14 × 10 ⁻⁴
13°	10	—	8.34 × 10 ⁻⁵	25°1	17	1.205	1.14 × 10 ⁻⁴
25°	10	—	3.70 × 10 ⁻⁵	40°1	16	1.228	7.04 × 10 ⁻⁴
25°	10	—	3.97 × 10 ⁻⁴	51°2	15	1.210	2.52 × 10 ⁻³
25°	10	—	4.06 × 10 ⁻⁴				
35°8	10	—	1.69 × 10 ⁻³				
40°	10	—	2.44 × 10 ⁻³				

présence de sel d'oxonium. En effet, Wiles²⁸ a montré que les sels d'oxonium de dérivés benzéniques substitués par un groupe méthoxy ne se forment qu'en présence d'acide fort et concentré. L'existence de sels d'oxonium dans les milieux ternaires est également impossible; en effet, le substituant OCH₃ est fortement capteur par rapport à-OCH₃. Or, on constate que les solvolyses dans ces milieux sont plus rapides que dans les mélanges binaires correspondant au même pouvoir ionisant.

Conclusion

(1°) La relation de Winstein-Grünwald est vérifiée d'une manière très précise pour les dérivés *p*-fluoro, *p*-chloro et *m*-chloro dans une grande variété de solvants mixtes. Ceci est dû au fait:

(a) que le mécanisme de réaction est une substitution nucléophile monomoléculaire

²⁸ L. A. Wiles, *Chem. Rev.* 56, 329 (1956).

TABLEAU 10. SOLVOLYSES DU CHLORURE D' α -(*m*-CHLOROPHÉNYL) ÉTHYLE

<i>T</i>	<i>n</i>	$a \times 10^3$ (mole/litre)	<i>k</i> (sec ⁻¹)	<i>T</i>	<i>n</i>	$a \times 10^3$ (mole/litre)	<i>k</i> (sec ⁻¹)
<i>Milieu 1</i> eau 20.5% dioxanne 79.5%				<i>Milieu 4</i> eau 5.8% dioxanne 60.2% ac. form. 34.0%			
79°1	20	2.807	4.13×10^{-6}	60°	16	1.640	2.21×10^{-6}
98°9	17	1.674	2.14×10^{-5}	74°5	19	1.505	9.48×10^{-6}
103°8	20	1.666	3.25×10^{-5}	74°5	15	1.618	1.00×10^{-5}
110°	20	1.948	5.25×10^{-5}	90°	19	1.483	4.32×10^{-5}
<i>Milieu 2</i> eau 49.3% dioxanne 50.7%				<i>Milieu 5</i> eau 6.1% dioxanne 39.8% ac. form. 54.1%			
45°	19	2.248	7.15×10^{-6}	60°	20	1.444	1.97×10^{-5}
60°3	18	1.906	3.88×10^{-5}	74°5	14	1.730	8.99×10^{-5}
82°8	20	2.180	2.95×10^{-4}	83°	18	1.414	2.07×10^{-4}
82°8	20	1.777	3.03×10^{-4}	90°	20	1.405	3.77×10^{-4}
<i>Milieu 3</i> eau 66.6% dioxanne 33.3%				<i>Milieu 6</i> eau 5.3% dioxanne 25.8% ac. form. 69.7%			
25°	12	—	9.46×10^{-6}	51°	20	1.444	2.97×10^{-5}
25°	13	—	9.66×10^{-6}	60°	20	1.525	7.84×10^{-6}
45°3	19	—	9.23×10^{-5}	74°9	20	1.414	3.72×10^{-4}
59°7	20	—	3.86×10^{-4}	83°	19	1.425	7.72×10^{-4}

(sauf en ce qui concerne les dérivés *m*- et *p*-chloro dans le milieu 79.5% dioxanne-20.5% eau);

- (b) qu'il n'existe pas d'interaction spécifique de chacun des deux types de solvant avec le substituant;
- (c) que du point de vue stérique, les sites réactionnels des dérivés étudiés et du dérivé de référence sont identiques.

(2°) En ce qui concerne les dérivés *m*-méthoxy- et *m*-méthyle substitués, la présence de deux droites parallèles voisines peut être attribuée à diverses interactions spécifiques de chaque type de solvant avec le substituant. Le mécanisme est néanmoins S_N1 , sauf, vraisemblablement pour le dérivé *m*-OCH₃ dans le milieu 79.5% dioxanne-20.5% eau.

B. Relation de Tommila

Nous avons appliqué la relation de Tommila aux constantes de vitesse mesurées dans les mélanges binaires.

Soit
$$\log k = n \log (H_2O) + Cte \quad (14)$$

TABLEAU 11. SOLVOLYSES DU CHLORURE D' α -(*p*-FLUOROPHÉNYL)ÉTHYLE

<i>T</i>	<i>n</i>	$a \times 10^2$ (mole/litre)	<i>k</i> (sec ⁻¹)	<i>T</i>	<i>n</i>	$a \times 10^2$ (mole/litre)	<i>k</i> (sec ⁻¹)
<i>Milieu 1</i> eau 20.5% dioxanne 79.5%				<i>Milieu 4</i> eau 5.8% dioxanne 60.2% ac. form. 34.0%			
45°	19	2.473	1.41×10^{-5}	31°	17	1.984	1.45×10^{-5}
45°	19	2.473	1.43×10^{-5}	31°	17	1.984	1.45×10^{-5}
60°3	19	2.438	6.50×10^{-5}	40°2	16	1.823	4.08×10^{-5}
78°9	20	2.393	3.60×10^{-4}	60°	22	1.984	3.13×10^{-4}
<i>Milieu 2</i> eau 49.3% dioxanne 50.7%				<i>Milieu 5</i> eau 6.1% dioxanne 39.8% ac. form. 54.1%			
12°	18	2.550	4.83×10^{-5}	25°2	17	1.356	9.38×10^{-5}
17°	17	2.541	9.33×10^{-5}	25°2	17	1.356	9.40×10^{-5}
25°	20	2.527	2.62×10^{-4}	40°2	20	1.343	5.41×10^{-4}
36°	17	2.506	9.15×10^{-5}	51°	19	1.329	1.81×10^{-3}
<i>Milieu 3</i> eau 66.6% dioxanne 33.3%				<i>Milieu 6</i> eau 5.3% dioxanne 25.8% ac. form. 69.7%			
0°	15	—	1.87×10^{-4}	15°	17	1.341	1.32×10^{-4}
0°	13	—	1.88×10^{-4}	25°3	16	1.329	2.00×10^{-4}
0°	14	—	1.86×10^{-4}	30°9	18	1.321	1.00×10^{-3}
15°	23	—	1.40×10^{-3}	40°	18	1.310	3.00×10^{-3}
15°	20	—	1.39×10^{-3}				

Portant en abscisse les logarithmes des titres molaires en eau, et en ordonnée les logarithmes des constantes spécifiques, à 25°, nous avons obtenu le graphique 7 (Tableau 15). Nous y remarquons:

(1°) que la pente des tronçons de droite obtenus pour le dérivé non substitué dans les milieux les plus riches en eau (66.6% eau–80% eau–100% eau) est pratiquement constante et voisine de 9.7.

(2°) que les tronçons de droite joignant les points correspondant aux deux milieux contenant 50% eau et 66.6% eau, sont parallèles pour l'ensemble des produits étudiés.

(3°) que la pente des segments de droite joignant les points correspondant aux deux milieux les moins riches en eau est beaucoup plus faible que celle correspondant aux milieux les plus riches en eau. Cette pente est voisine de 6.0. Trois de ces segments sont parallèles; ils correspondent aux dérivés *p*-fluoro, *m*-méthyle et non substitués qui réagissent par un mécanisme S_N1 dans tous les solvants étudiés. Les autres dérivés pour lesquels les droites de Winstein avaient révélé l'existence d'une contribution du bond-making dans le milieu 20.5% eau, ont une pente plus faible que les précédentes.

TABLEAU 12. SOLVOLYSES DU CHLORURE D' α -(*m*-MÉTHYLPHÉNYL) ÉTHYLE

<i>T</i>	<i>n</i>	$a \times 10^2$ (mole/litre)	<i>k</i> (sec ⁻¹)	<i>T</i>	<i>n</i>	$a \times 10^2$ (mole/litre)	<i>k</i> (sec ⁻¹)
<i>Milieu 1</i> eau 20.5% dioxanne 79.5%				<i>Milieu 4</i> eau 5.8% dioxanne 60.2% ac. form. 34.0%			
45°	20	2.335	1.14×10^{-5}	25°	20	1.579	8.53×10^{-4}
50°4	20	1.953	2.12×10^{-5}	31°	20	1.851	1.73×10^{-5}
60°	20	2.057	6.04×10^{-5}	40°	20	1.834	4.44×10^{-5}
69°8	20	2.920	1.56×10^{-4}	50°9	20	1.541	1.43×10^{-4}
<i>Milieu 2</i> eau 49.3% dioxanne 50.7%				<i>Milieu 5</i> eau 6.1% dioxanne 39.8% ac. form. 54.1%			
12°	20	1.978	2.97×10^{-5}	14°9	20	1.707	3.01×10^{-5}
17°	20	2.179	5.71×10^{-5}	25°	20	1.541	1.08×10^{-4}
25°3	19	2.167	1.65×10^{-4}	31°	20	1.681	2.34×10^{-4}
36°	13	1.945	5.76×10^{-4}	40°	19	1.675	6.43×10^{-4}
<i>Milieu 3</i> eau 66.6% dioxanne 33.3%				<i>Milieu 6</i> eau 5.3% dioxanne 25.8% ac. form. 69.7%			
25°1	16	—	2.43×10^{-3}	25°1	20	1.395	5.64×10^{-4}
25°1	13	—	2.47×10^{-3}	25°	17	1.535	5.65×10^{-4}

La constance de *n* n'est donc pas une condition nécessaire à l'existence d'un seul mécanisme réactionnel. Toute attaque covalente du solvant se traduit néanmoins par un abaissement de *n* supérieur à celui qui se produit à mécanisme constant.

C. La relation de Hammett

1. Etude des énergies d'activation et des logarithmes des facteurs de fréquence

Il est généralement admis que l'une des deux conditions suivantes est nécessaire à la vérification de l'équation de Hammett:

(a) l'entropie d'activation est constante pour tous les termes de la série étudiée. Dans ce cas: $\rho T = Cte^{29}$

(b) les enthalpies d'activation sont fonction linéaire de l'entropie d'activation.⁸⁻³⁰

L'examen de nos résultats expérimentaux nous permet de constater que les *PZ* sont constants pour les dérivés *para* substitués dans les milieux eau 20.5%–dioxanne 79.5% et eau 5.8%–acide formique 34%–dioxanne 60.2%. Dans ces milieux, les valeurs de l'énergie d'activation sont fonction croissante de la valeur de σ .

Les phénomènes se présentent d'une manière très différente pour les dérivés

²⁹ J. Vène et J. Tirouflet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 220–226 (1954).

³⁰ J. E. Leffler, *J. Org. Chem.* 20, 1202 (1955).

TABLEAU 13. SOLVOLYSES DU CHLORURE D' α -PHÉNYLÉTHYLE

Solvant			E kcal/m	log PZ	log k 25°
Eau	Dioxanne	Ac. form.			
20.5%	79.5%	—	22.3	10.02	-6.36
49.3%	50.7%	—	21.2	11.43	-4.15
66.67%	33.33%	—	20.0	11.74	-2.96
79.5%	20.5%	—	19.8	12.37	-2.18
100 %	—	—	(20)	(13.34)	-1.33
5.8%	60.2%	34.0%	22.7	11.07	-5.59
6.1%	39.8%	54.1%	22.5	12.01	-4.51
5.3%	25.0 %	69.7%	22.8	12.96	-3.79

 TABLEAU 14. SOLVOLYSES DE CHLORURES D' α -PHÉNYLÉTHYLES
 SUBSTITUÉS. ETUDE DU COEFFICIENT ANGULAIRE DES DROITES DE
 WINSTEIN-GRÜNWARD

Dérivés étudiés	m
m -Cl	0.90
m -CH ₃	1
	0.97
m -OCH ₃	0.99
	0.97
p -Cl	0.97
p -F	1.03

 TABLEAU 15. SOLVOLYSES DE CHLORURES D' α -PHÉNYLÉTHYLES SUBSTITUÉS
 ETUDE DU LOGARITHME DES CONSTANTES DE VITESSE EN FONCTION DU TITRE MOLAIRE EN EAU







% Eau	[H ₂ O] _{25°} mole/litre	log [H ₂ O]	-log $k_{25°}$					
								
20.5	11.48	1.060	6.36	6.53	5.82	7.88	6.57	6.00
49.3	27.86	1.445	4.15	4.65	3.59	6.13	4.51	3.80
66.6	38.16	1.581	2.96	3.44	2.32	5.01	3.39	2.61
79.5	44.60	1.649	2.18	—	—	—	—	—
100	55.43	1.744	1.33	—	—	—	—	—

TABLEAU 16. SOLVOLYSES DE CHLORURES D' α -PHÉNYLÉTHYLES MÉTA SUBSTITUÉS
Etude du coefficient angulaire des droites de Hammett en fonction du milieu étudié et détermination de la valeur de la constante du substituant m -OCH₃ dans chacun de ces milieux.

Milieu			ρ_{95}°	$\sigma_{m\text{-OCH}_3}$
Eau	Dioxanne	Ac. form.		
20.5%	79.5%	—	4.3*	0.06 \pm 0.01
49.3%	50.7%	—	5.3	0.07
66.6%	33.3%	—	5.3	0.07
5.8%	60.2%	34.0%	5.4	0.03
6.1%	39.8%	54.1%	5.8	0.03
5.3%	25.8%	69.7%	—	0.03

* Rappelons que dans le milieu 20.5% eau-79.5% dioxanne, le mécanisme de solvolysse du dérivé m -Cl substitué n'est pas S_N1 pur.

m -substitués. Dans les milieux binaires 20.5% eau-79.5% dioxanne et 49.3% eau-50.7% dioxanne, la variation d'énergie est très faible d'un produit à l'autre alors que les log PZ varient de plus de deux unités.

La dispersion des log PZ est plus faible (0.8 unité) dans le milieu ternaire 60.2% dioxanne-5.8% eau-34% acide formique.

Dans tous les autres milieux, les valeurs de E et de log PZ se répartissent d'une manière quelconque rendant impossible toute interprétation même qualitative des résultats obtenus.

2. Etude de la variation du logarithme de la constante de vitesse en fonction de ρ

Nous avons dressé tout d'abord un graphique de Hammett contenant les résultats des solvolyses de l'ensemble des dérivés étudiés, dans le milieu 60.2% dioxanne-34% acide formique-5.8% eau (Fig. 8). La longueur du trait horizontal représente l'erreur probable sur σ ; l'erreur sur log k est négligeable. L'ensemble des traits obtenus se répartit très grossièrement sur une droite. Cependant, si on néglige le dérivé méthoxy substitué pour lequel le σ est par trop imprécis, on constate que les dérivés *para* d'une part, et les dérivés *méta* et non substitués d'autre part, se placent sur une droite avec une précision beaucoup meilleure.

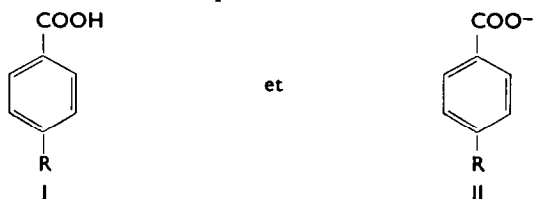
Ceci nous a conduits à faire le même type de graphique pour les dérivés *méta*- et non substitués dans chaque solvant, puis pour les dérivés *para* dans les milieux étudiés (Figs. 9, 10 et 11). Les droites obtenues pour les dérivés m -Cl, m -CH₃ et H sont précises dans tous milieux et ont des coefficients angulaires voisins, à l'exception de celle correspondant au milieu 79.5% dioxanne pour lequel une contribution du bond-making a été mise en évidence.

A l'aide de nos graphiques, nous avons déterminé la valeur de la constante du substituant m -OCH₃ correspondant à ce type de réaction dans chaque milieu. Les valeurs obtenues sont très voisines l'une de l'autre. Le coefficient angulaire des droites est négatif puisque les substituants capteurs d'électrons défavorisent les substitutions nucléophiles monomoléculaires; les pentes sont approximativement

égales dans les différents solvants. Le Tableau 16 renferme les valeurs de $\sigma_{m-\text{OCH}_3}$ et de ρ correspondant à chaque milieu.

En ce qui concerne les dérivés *para* substitués les droites obtenues sont aussi précises que les précédentes. Les valeurs de ρ sont égales entre elles si l'on tient compte du fait que la formation de la nouvelle liaison intervient au niveau du complexe transitoire pour le dérivé *p*-Cl dans le milieu 79.5% dioxanne-20.5% eau et que l'on remplace la valeur de $\log k$ mesurée par celle extrapolée à l'aide du graphique de Winstein-Grünwald.

L'existence de deux droites de Hammett, l'une correspondant aux dérivés *para*-substitués, l'autre aux dérivés *meta* et non substitué, a été mise en évidence par d'autres⁸ pour les substitutions nucléophiles monomoléculaires en chaîne latérale. Des écarts importants à la droite de Hammett ont été observés de même pour les substitutions électrophiles et pour les réactions des amines et des phénols substitués par des capteurs forts. Ceci est parfaitement explicable si l'on considère que σ est proportionnel à la différence d'enthalpie entre



Cette différence d'enthalpie entre I et II dépend essentiellement de la différence des effets inductifs et mésomères se manifestant entre I et II. Les σ correspondent donc à une séquence déterminée de différences d'enthalpie mais il est évident qu'en changeant la chaîne latérale ou la réaction, on modifie les possibilités de conjugaison et la densité électronique au voisinage du centre réactionnel. Ceci conduit à une séquence de différences d'enthalpie qui peut ne pas être proportionnelle à celle des sigmas.

3. Effet de la nature du solvant sur la valeur de la constante de réaction

La constance de ρ dans les différents milieux est en désaccord avec les théories de Jaffe et de Hammett.

Il est pourtant aisé de montrer qu'il doit en être ainsi lorsque les équations de Hammett et de Winstein-Grünwald sont satisfaites simultanément pour la série de produits et de solvants étudiés.

En effet, dans ce cas :

$$\log k_{Xx} = \alpha(\log k_{Xo} - \log k_{Oo})(\log k_{Ox} - \log k_{Oo}) + (\log k_{Xo} - \log k_{Oo}) + (\log k_{Ox} - \log k_{Oo}) + \log k_{Oo} \quad (8)$$

$$\text{et} \quad \alpha = \frac{m_A - 1}{\log k_{Ao} - \log k_{Oo}} = \frac{\rho_a - 1}{\log k_{Oa} - \log k_{Oo}} \quad (15)$$

Rappelons que $m = 1$ pour tous les dérivés étudiés et pour l'ensemble des solvants. Nous avons donc aussi :

$$\alpha = 0 \quad \text{et} \quad \rho_a = 1.$$

Rappelons que :

$$\rho_a = \frac{\log k_{Xa} - \log k_{Oa}}{\log k_{Xo} - \log k_{Oo}} \quad (16)$$

Or, chaque fois que la relation de Hammett s'applique à une série de dérivés substitués et que le mécanisme est limite, soit S_N1 , soit S_N2 , la relation de Winstein sera vérifiée avec une bonne approximation si l'on choisit le dérivé non substitué comme substance de référence; la constante de réaction ou encore la sensibilité de la réaction à un changement de substituant, sera donc indépendante de la nature du solvant dans chacun de ces cas.

4. Effet d'un changement de mécanisme sur la valeur de la constante de réaction

Nous avons montré que les coefficients angulaires des droites de Hammett correspondant au milieu 79.5% dioxanne où une action covalente du solvant se manifeste au niveau du complexe transitoire pour les dérivés *m*-Cl et *p*-Cl, sont plus faibles que ceux correspondant aux autres milieux.

L'effet d'un changement de mécanisme sur la valeur de ρ a été mis en évidence par de nombreux auteurs en ce qui concerne les réactions en chaîne latérale.^{8,9,31}

La vérification de la relation de Hammett exige que tous les termes de la série étudiée se transforment suivant un mécanisme identique (ex. S_N1 ou S_N2 limite). Lorsque ces dérivés subissent en chaîne latérale des réactions S_N2 caractérisées pour chaque terme par une valeur différente de la balance des facteurs "rupture" et "formation", l'équation de Hammett n'est pas vérifiée, même d'une manière approchée et l'on obtient une courbe au lieu d'une droite.

L'existence d'une courbe, dans le mélange 79.5% dioxanne, n'a malheureusement pas pu être mise en évidence dans notre travail puisque nous ne disposons que de trois points.

L'effet d'un changement de mécanisme pourrait de même justifier les écarts observés au cours de substitutions nucléophiles ou électrophiles aromatiques³² et attribuées, peut-être à tort, à l'importance des effets mésomères.

5. Effet de la température sur la valeur de la constante de réaction

Des graphiques de Hammett ont été tracés à 25°, 60° et 80° pour les dérivés *para* substitués dans les milieux 60.2% dioxanne, 39.8% dioxanne et 50.7% dioxanne (Tableau 17).

On obtient une relation linéaire à chaque température pour l'ensemble des milieux étudiés, y compris les milieux 39.8% dioxanne et 60.7% dioxanne pour lesquels les conditions relatives à la variation de $\log PZ$ ne sont pas vérifiées. Il doit nécessairement en être ainsi pour le milieu 50.7% dioxanne où l'énergie d'activation varie très peu d'un produit à l'autre mais les résultats obtenus pour le milieu 39.8% dioxanne sont incompatibles avec les théories de Hammett, Jaffe, Leffler et autres.

La relation $\rho T = \text{constante}$ se vérifie avec une bonne précision pour les dérivés *para* dans les milieux 79.5% et 60.2% dioxanne où $\log PZ$ est constant, et pour les dérivés *meta*- et non substitués dans le milieu 60.2% dioxanne où les valeurs extrêmes de $\log PZ$ diffèrent de 0.8.

Il n'en est pas de même pour les dérivés *meta* dans les milieux 39.8% dioxanne et 50.7% dioxanne où le facteur de fréquence varie très fort d'un substituant à l'autre. Les prévisions théoriques se vérifient donc exactement en ce qui concerne l'effet de la température sur la valeur de ρ .

³¹ H. Kloosterziel et H. K. Backer, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 5806 (1952).

³² J. Miller, *Aust. J. Chem.* **9**, 61-73 (1956).

TABLEAU 17. APPLICATION DE LA RELATION DE HAMMETT AUX RÉACTIONS DE SOLVOLYSES DE CHLORURES D' α -PHÉNYLÉTHYLES SUBSTITUÉS

 Etude de la constante de réaction ρ et du produit ρT

Dérivés	Milieu			25°		60°		80°	
	Eau	Dioxanne	Ac. form	ρ	ρT	ρ	ρT	ρ	ρT
<i>p</i> Cl- <i>p</i> CH ₃ - <i>p</i> F	20.5%	79.5%	—	-4.8	-1450	-4.5	-1510	-4.2	-1490
<i>p</i> Cl- <i>p</i> CH ₃ - <i>p</i> F	20.5%	79.5%	—	-5.3	—	—	—	—	—
<i>p</i> Cl- <i>p</i> CH ₃ - <i>p</i> F	(corr.)								
<i>p</i> Cl- <i>p</i> CH ₃ - <i>p</i> F	5.8%	60.2%	34.0%	-5.5	-1650	-5.0	-1670	-4.7	-1670
<i>m</i> CH ₃ -H- <i>m</i> Cl	5.8%	60.2%	34.0%	-5.4	-1620	-4.9	-1660	-4.6	-1640
<i>m</i> CH ₃ -H- <i>m</i> Cl	6.1%	39.8%	54.1%	-5.8	-1730	-5.5	-1840	-5.4	-1920
<i>m</i> CH ₃ -H- <i>m</i> Cl	49.3%	50.7%	—	-5.3	-1570	-5.3	-1750	-5.2	-1850

TABLEAU 18. RELATION ENTRE LES ÉQUATIONS DE HAMMETT ET WINSTEIN-GRÜNWARD

O = dérivé de référence = dérivé non substitué

o = solvant de référence = 51.7% dioxanne-49.3% eau

X = dérivé étudié

x = solvant étudié

X	x			log $k_{calc.}$	log $k_{exp.}$
	Eau	Dioxanne	Ac. form.		
<i>m</i> Cl	66.6%	33.3%	—	-4.84	-5.01
	5.8%	60.2%	34.0%	-7.61	-7.50
	6.1%	39.8%	54.1%	-6.49	-6.52
	5.3%	25.8%	69.7%	-5.77	-5.90
<i>m</i> CH ₃	20.5%	79.5%	—	-6.01	-6.00
	66.6%	33.3%	—	-5.28	-5.07
	5.8%	60.2%	34.0%	-4.16	-3.96
<i>p</i> Cl	66.6%	33.3%	—	-3.36	-3.44
	5.8%	60.2%	34.0%	-6.03	-6.00
	6.1%	39.8%	54.1%	-4.99	-4.98
	5.3%	25.8%	69.7%	-4.19	-4.28
<i>p</i> F	20.5%	79.5%	—	-5.80	-5.82
	66.6%	33.3%	—	-2.40	-2.32
	5.8%	60.2%	34.0%	-5.07	-5.14
	6.1%	39.8%	54.1%	-3.95	-4.03
	5.3%	25.8%	69.7%	-3.23	-3.31

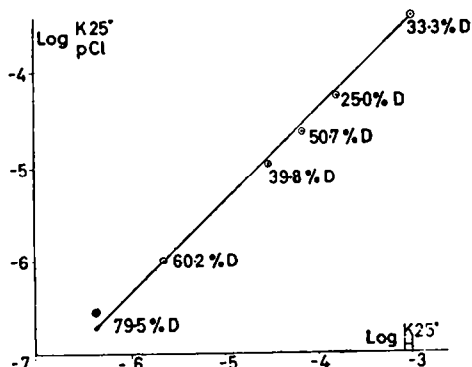


FIG. 1. Variation du logarithme de la constante de vitesse de solvolyse à 25° du chlorure d' α -(*p*-chlorophényl) éthyle dans différents milieux en fonction du logarithme de la constante de vitesse à la même température, du dérivé non substitué dans les mêmes milieux.

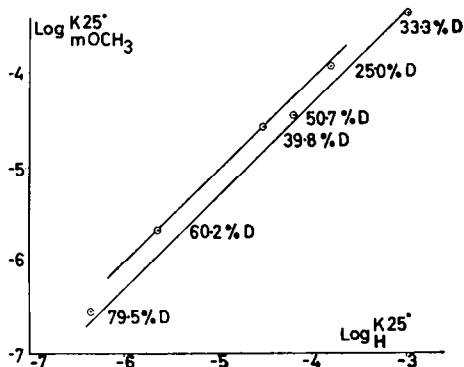


FIG. 2. Variation du logarithme de la constante de vitesse de solvolyse à 25° du chlorure d' α -(*m*-méthoxyphényl) éthyle dans différents milieux en fonction du logarithme de la constante de vitesse du dérivé non substitué dans les mêmes milieux.

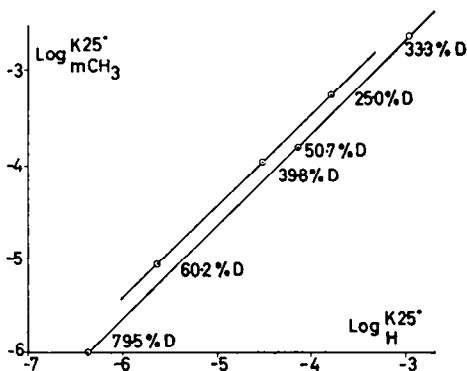


FIG. 3. Variation du logarithme de la constante de vitesse de solvolyse à 25° du chlorure d' α -(*m*-méthylphényl) éthyle dans différents milieux en fonction du logarithme de la constante de vitesse à la même température du dérivé non substitué dans les mêmes milieux.

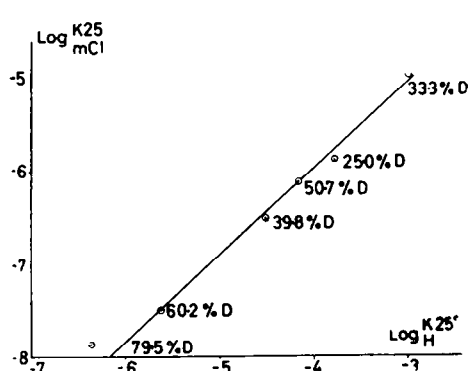


FIG. 4. Variation du logarithme de la constante de vitesse de solvolyse à 25° du chlorure d' α -(*m*-chlorophényl) éthyle dans différents milieux en fonction du logarithme de la constante de vitesse à la même température du dérivé non substitué dans les mêmes milieux.

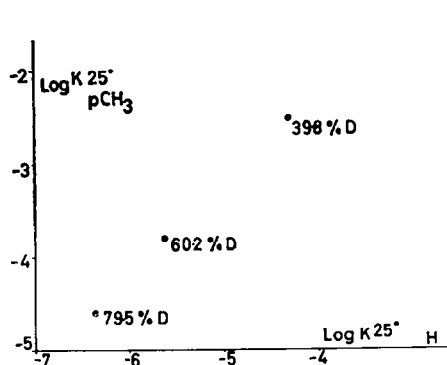


FIG. 5. Variation du logarithme de la constante de vitesse à 25° du chlorure d' α -(*p*-méthylphényl) éthyle dans trois milieux en fonction du logarithme de la constante de vitesse à la même température du dérivé non substitué dans les mêmes milieux.

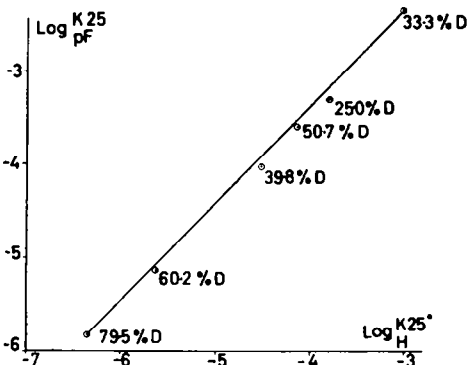


FIG. 6. Variation du logarithme de la constante de vitesse à 25° du chlorure d' α -(*p*-fluorophényl) éthyle dans différents milieux, en fonction du logarithme de la constante de vitesse à la même température, du dérivé non substitué dans les mêmes milieux.

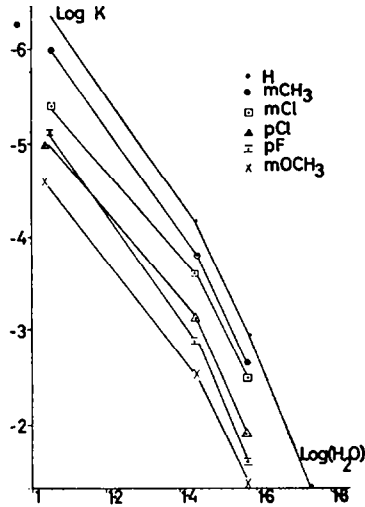


FIG. 7. Variation du logarithme de la constante de vitesse des dérivés en fonction de la teneur en eau des différents milieux.

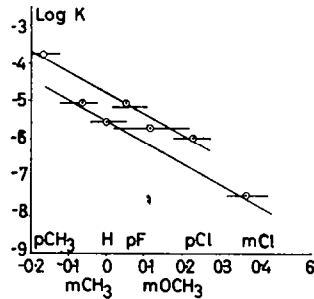


FIG. 8. Variation du logarithme de la constante de vitesse de solvolysé à 25° en fonction de la constante de substituant dans le milieu 60.2% dioxanne-34% acide formique-5.8% eau.

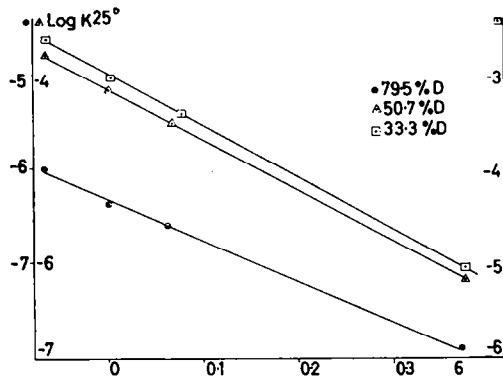


FIG. 9. Variation du logarithme de la constante de vitesse à 25° des dérivés m -CH₃, m -OCH₃, m Cl et non substitués en fonction de la constante de substituant dans les milieux binaires.

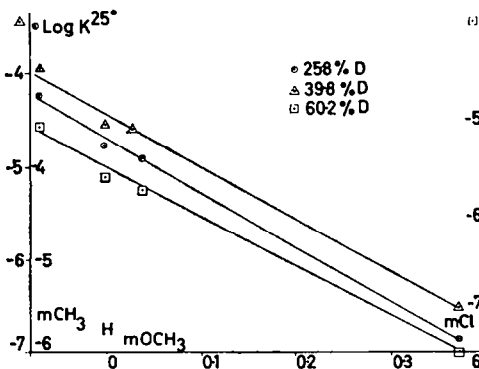


FIG. 10. Variation du logarithme de la constante de vitesse à 25° des dérivés m -CH₃, m -OCH₃, m Cl et non substitués en fonction de la constante de substituant dans les milieux ternaires.

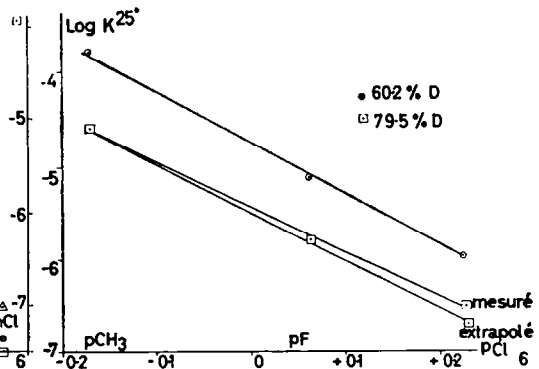


FIG. 11. Variation du logarithme de la constante de vitesse à 25° en fonction de la constante de substituant pour les dérivés p -CH₃, p -F et p -Cl substitués dans les milieux: dioxanne 79.5%-eau 20.5% dioxanne 60.2%-eau 5.8%-acide formique 34.0%

D. Relation entre les équations de Hammett et Winstein-Grünwald

Rappelons que lorsque le coefficient angulaire de la droite de Winstein-Grünwald est voisin de l'unité pour chacun des dérivés étudiés, cette relation s'énonce :

$$\log k_{Xx} = (\log k_{Xo} + \log k_{Oo}) + (\log k_{Ox} - \log k_{Oo}) + \log k_{Oo} \quad (11)$$

où X = le dérivé étudié; x = le solvant étudié; O = le dérivé de référence; o = le solvant de référence.

Nous avons rassemblé dans le Tableau 18 les valeurs du logarithme de la constante de vitesse mesurées et calculées pour une série de dérivés réagissant par un mécanisme rigoureusement limite. L'accord entre la théorie et l'expérience est excellent; l'équation (22) est donc bien une relation générale entre les vitesses de solvolysse de différents produits dans différents milieux. L'utilité de cette équation est malheureusement très limitée puisqu'elle exige la vérification simultanée des équations de Hammett et de Winstein-Grünwald.

E. Conclusions

Nous avons montré que les résultats cinétiques relatifs à la solvolysse S_N1 d'une série de dérivés ne différant que par leur substituant, peuvent être interprétés à l'aide des équations de Hammett, Winstein-Grünwald et Tommila. La concordance parfaite entre les conclusions que l'on peut tirer de l'emploi de ces équations, même lorsqu'il s'agit de petits écarts, semble être une preuve du bien-fondé de l'interprétation que nous donnons.

Remerciements—Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à Monsieur le Professeur R. H. Martin pour l'intérêt qu'il n'a cessé de porter à notre travail.

Nous remercions vivement le Laboratoire de Calcul Numérique de l'Université de Bruxelles qui a bien voulu se charger des calculs statistiques.

Nous exprimons notre gratitude à l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture (I.R.S.I.A.) pour son appui moral et matériel.