

## ETUDE DE L'EFFET STÉRIQUE EN CHIMIE ORGANIQUE AU MOYEN DU VOLUME D'ACTIVATION. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA PRESSION DANS LES COPOLYMÉRISATIONS DE L'ANHYDRIDE MALÉIQUE AVEC DES ÉTHYLÉNIQUES SUBSTITUÉS

G. JENNER\* et M. KELLOU

Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, ERA CNRS 826 Institut de Chimie, BP 296/R 8, 67008  
Strasbourg, France

(Received in France 8 February 1980)

**Abstract**—The concept of activation volume derived from high pressure kinetics is shown to be an interesting parameter for the investigation of crowded transition states. In the free radical copolymerisation of maleic anhydride with mono- and poly-substituted olefins, increasing substitution of the comonomer involves greater pressure acceleration and hence more negative activation volumes and later transition states. This result may be of substantial synthetic importance. The concept of steric activation volume is introduced and a linear relationship between  $\Delta V_a^\ddagger$  and the size of the substituent is developed.

Parmi les travaux relatifs à l'évaluation quantitative de l'effet stérique sur la vitesse des réactions chimiques, on retiendra principalement ceux de Hammett et de Taft dont l'idée principale réside dans le fait que l'effet de la structure sur l'énergie libre d'activation peut être interprété d'une manière quantitative par l'addition des contributions des effets polaires, des effets purement stériques et des effets de résonance.<sup>1,2</sup>

Taft<sup>1</sup> et Hancock<sup>3</sup> proposèrent de prendre en ligne de compte les effets d'hyperconjugaison qui paraissent susceptibles de modifier la constante stérique  $E_s$  liée au substituant. Plus récemment, Charton<sup>4</sup> sépara la contribution électronique en termes inductifs et en termes de résonance qui peuvent également influencer sur la valeur de  $E_s$ .

Charton<sup>6,7</sup> trouva que pour les substituants dans les systèmes *aliphatiques*, ces contributions étaient négligeables et conclut que  $E_s$  pouvait être considéré comme une fonction de la taille du substituant uniquement. En outre, le même auteur, en étudiant une série de réactions d'estérification et d'hydrolyse d'esters,<sup>6</sup> estima que les corrections apportées à  $E_s$  du fait des effets d'hyperconjugaison ne s'imposaient pas (avec une restriction toutefois pour le groupement *t*-butyle). Des réserves ont été émises<sup>5</sup> sur l'indépendance de  $E_s$  vis-à-vis des propriétés électroniques des groupements alkyles et il s'est élevé une controverse<sup>5,6</sup> qui ne semble pas close. Récemment, Charton, sans modifier fondamentalement ses conclusions, les nuança quelque peu.<sup>8,21</sup>

La description des effets stériques au moyen de grandeurs d'activation s'est faite par l'intermédiaire de  $\Delta H^\ddagger$  et de  $\Delta S^\ddagger$ , mais l'interprétation est peu probante.<sup>9</sup> En 1962, Gonikberg,<sup>10</sup> s'appuyant sur le fait que lors d'une réaction chimique, dans le complexe activé, en l'absence d'effets polaires, les molécules s'arrangent spatialement de façon à minimiser les répulsions stériques, émit l'hypothèse que, dans une réaction à fort encombrement stérique, il y a interpénétration des sphères de Van der Waals des atomes non liés. Cette interpénétration peut être réduite sous l'effet de la

déformation des angles de valence et l'élongation de certaines liaisons.

Cette idée a été appliquée à l'étude de l'influence de la pression sur les réactions de Menshutkin (avec substitution croissante soit de l'amine, soit de l'iodure) effectuée par différents auteurs.<sup>10,11</sup> Dans cette réaction, il a été constaté que, plus les centres réactionnels sont encombrés, plus les vitesses de réaction sont accélérées par la pression, selon l'équation générale d'Evans et Polanyi ( $\Delta V^\ddagger$ : volume d'activation):

$$\left( \frac{\partial \ln k}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (E_1)$$

Cependant, les réactions de Menshutkin sont très sensibles à des effets de solvant, en dehors des effets de substituant proprement dits, et une forte électrostriction intervient dans l'état de transition, de sorte qu'il est difficile de conclure. Des effets similaires peuvent aussi intervenir dans certaines réactions de solvolyses, pour lesquelles Le Noble<sup>12</sup> ne put établir de corrélation précise entre  $\Delta V^\ddagger$  et la gêne stérique. De même, dans les réactions d'allylation de phénoxydes, le même auteur n'obtint pas de résultats probants.<sup>13</sup> Enfin, une étude récente traite de la compétition, dans les réactions de solvolyses, entre l'inhibition stérique due à la résonance et l'empêchement stérique par le biais du volume d'activation.<sup>14</sup>

Instruits par l'ensemble de ces travaux, nous avons voulu examiner d'autres types de réactions exemptes d'effets d'électrostriction, en déterminant à l'aide de ( $E_1$ ) le volume d'activation de réactions impliquant des systèmes encombrés. Si, à conditions égales, ce volume n'est pas constant,  $\Delta V^\ddagger$  devrait dépendre des interactions stériques qui se manifestent dans l'état de transition.

### Principe

Ecrivons par hypothèse que le volume d'activation représente une somme de contributions à définir, mais

provenant nécessairement d'effets volumiques associés à la formation de l'état de transition :

$$\Delta V^\ddagger = \sum_{i=1}^n \Delta V_i^\ddagger$$

Les considérations déjà anciennes d'Eyring, mais toujours en vigueur,<sup>15</sup> consistent à séparer le terme structural  $\Delta V_s^\ddagger$  et le terme d'environnement  $\Delta V_e^\ddagger$  (interactions solvant-molécules). Dans le cas où les interactions du milieu extérieur avec le complexe activé sont faibles, on peut écrire :

$$\Delta V^\ddagger \approx \Delta V_s^\ddagger$$

Que représente en réalité  $\Delta V_s^\ddagger$  ?  $\Delta V_s^\ddagger$  est défini comme étant le changement de volume, lors du passage de l'état initial à l'état de transition, résultant de modifications structurales dans la géométrie des molécules. Lorsque se manifeste une compression stérique au niveau des centres réactionnels, il semble que (pour certaines réactions au moins, d'après ce qui vient d'être dit dans l'introduction), la vitesse de réaction est d'autant plus accélérée par la pression que la taille des substituants intervenant dans l'arrangement spatial de l'état de transition est plus grande. Ceci suggère que cet effet peut être associé avec un changement du volume propre à l'état de transition (hypothèse de Gonikberg<sup>10</sup>). Le volume  $\Delta V_s^\ddagger$  doit refléter cette contribution additionnelle. Nous introduisons ainsi un terme  $\Delta V_\sigma^\ddagger$  que nous appellerons volume d'activation stérique :

$$\Delta V_s^\ddagger = \Delta V_\sigma^\ddagger + \Delta V_\sigma^\ddagger \quad (E_2)$$

$\Delta V_\sigma^\ddagger$  étant le volume d'activation de la réaction standard marquée par l'absence de tout effet lié à une compression stérique.

Toutefois, une autre théorie s'appuyant sur le postulat de Hammond a été récemment proposée:<sup>16</sup>

l'état de transition dans les réactions encombrées serait déplacé vers l'état final. Quoi qu'il en soit de l'une ou de l'autre théorie, la variation de  $\Delta V_s^\ddagger$  d'une réaction à l'autre (pour une même famille de réactions, évidemment) résulte exclusivement du terme stérique  $\Delta V_\sigma^\ddagger$ .

## RESULTATS

Nous avons considéré la copolymérisation radicalaire d'une série de monomères éthyléniques mono-, di-, tri-, tétrasubstitués par des groupements alkyles avec un comonomère commun (anhydride maléique). Le but de ce travail est de déterminer le volume d'activation et de s'attacher à donner une mesure de l'effet stérique.

### Analyse de la réaction et expression du volume d'activation

L'anhydride maléique (AM), monomère fortement électro-attracteur est un partenaire particulièrement indiqué pour la copolymérisation avec les éthyléniques électro-donneurs<sup>17</sup> en conduisant à la formation d'un complexe à transfert de charge (CTC). Les effets de CTC interviennent dans la valeur de la constante d'équilibre K et éventuellement dans l'expression du volume d'activation relatif à l'équilibre. Cependant cette contribution reste faible.<sup>18</sup> En outre des études récentes<sup>19</sup> ont montré que le mécanisme des copolymérisations de AM n'implique pas une participation notable du CTC dans l'étape de propagation, d'autant plus que les valeurs de K que nous avons déterminées pour certains des systèmes étudiés sont relativement faibles (Tableau 1).

Par ailleurs, nous avons montré antérieurement<sup>20</sup> que dans ces copolymérisations,  $\Delta V^\ddagger$  est sensiblement constant, quelle que soit la polarité du solvant, bien

Tableau 1. Détermination de la constante d'équilibre K du CTC (anhydride maléique-oléfine)

Comonomère	$10^5 v_m$ (a) (m.l <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	K (b) (l.m <sup>-1</sup> )
Diméthyl-3,3 butène-1	0,29	0,082
Hexène-1	1,71	0,022
Triméthyl-2,4,4 pentène-1	1,94	0,012
$\alpha$ -méthylstyrène	2,05	0,068
Méthyl-4 pentène-1	2,88	0,072
Méthyl-2 butène-2	3,19	0,133

(a) vitesse maximum de la copolymérisation selon les conditions expérimentales données dans l'article

(b) constante déterminée à 20,0°C et 1 bar dans CDCl<sub>3</sub> par la méthode de Hanna-Ashbaugh<sup>43</sup>

que les constantes de vitesse et d'équilibre (relatif au CTC) puissent varier.

En conclusion, nous estimons que les effets de polarité ne jouent qu'au niveau de la constante de vitesse et interviennent faiblement ou pas du tout au niveau du volume d'activation.

Les effets d'induction et de conjugaison doivent également être analysés. L'effet inductif est sûrement présent, l'effet de résonance se manifeste surtout dans les éthyléniques substitués par un groupement phényle et agit sur la vitesse de réaction. Szwarc<sup>23</sup> montra que l'effet des groupements alkyles sur la vitesse de réaction pouvait être interprété en termes stériques et aussi par des effets d'hyperconjugaison. Cependant, si le substituant est localisé sur un centre réactionnel, l'effet stérique est largement prédominant.

En fait ces effets, purement électroniques, ne sont pas influencés par la pression, du moins par les pressions relativement modestes (0-3000 bars),<sup>22</sup> puisqu'on raisonne non sur des vitesses, mais sur des volumes d'activation (variations de la vitesse avec la pression).

La vitesse d'une copolymérisation est une expression complexe, difficilement dérivable par rapport à la pression.<sup>24</sup> Toutefois, dans une copolymérisation alternée, où il y a addition successive de chacun des monomères 1 et 2 (impliquant que l'un et l'autre des rapports de réactivité sont nuls ou très faibles - ce qui est le cas dans toute cette étude),<sup>17, 20, 25</sup> l'expression générale de la vitesse  $v$  est donnée par l'égalité:<sup>26</sup>

$$v = v_1^{1/2} \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \times 2 (M_1)^{1/2} (M_2)^{1/2} \quad (E_3)$$

$$\text{Or } v_1 = 2fk_1(I)$$

$(M_1) = (M_2)$  (dans tous nos essais). Donc  $(E_3)$  devient:

$$v = \pi k_p \left( \frac{k_1}{k_t} \right)^{1/2} (I)^{1/2} (M_1) \quad (E_4)$$

$v_1$ : vitesse d'amorçage;  $k_p$ ,  $k_i$ ,  $k_t$ : constantes de vitesse respectives pour les étapes de propagation, d'amorçage et de terminaison;  $(I)$ ,  $(M_1)$ ,  $(M_2)$ : concentrations respectives en amorceur, monomère 1 et monomère 2;  $\pi$  désigne une constante:  $(2f)^{1/2}$  où  $f$  est l'efficacité de l'amorceur.

La dérivation de  $(E_4)$  par rapport au paramètre  $P$  conduit à l'équation bien connue d'une homopolymérisation classique, d'où l'expression du volume d'activation résultant<sup>27</sup> (les indices se rapportent aux étapes correspondantes):

$$\Delta V^* = \Delta V_p^* + 1/2 \Delta V_i^* - 1/2 \Delta V_t^* \quad (E_5)$$

On voit que l'étude d'une polymérisation est plus délicate à interpréter en termes de volume d'activation que celle d'une réaction simple (Diels-Alder par exemple).<sup>28</sup> La seule quantité habituellement accessible à l'expérimentateur est la résultante  $\Delta V^*$ .<sup>29</sup> Dans l'expression  $(E_5)$ ,  $\Delta V_p^*$  est évidemment négatif, tandis que  $\Delta V_i^*$  et  $\Delta V_t^*$  sont des quantités positives (les vitesses d'amorçage et de terminaison sont modérément réduites par la pression).<sup>27</sup> De ce fait, dans la différence  $(\Delta V_i^* - \Delta V_t^*)$ , il y a un large effet compensateur des deux termes.<sup>27, 29, 30</sup> de sorte que la valeur de  $\Delta V^*$  est sensiblement déterminée par celle de  $\Delta V_p^*$  qui est à peu près du même ordre que celle de  $\Delta V^*$ .

Si on applique l'équation  $(E_5)$  à  $(E_2)$ , on obtient:

$$\Delta V_\sigma^* = (\Delta V_p^*)_\sigma + 1/2(\Delta V_i^*)_\sigma - 1/2(\Delta V_t^*)_\sigma \quad (E_6)$$

(l'indice  $\sigma$  se rapportant à des volumes d'activation stériques). Il est évident qu'il y a là une difficulté pour interpréter les résultats, puisque on ne pourra au mieux déterminer que la résultante  $\Delta V_\sigma^*$ . Cependant les expériences préliminaires effectuées sur des comonomères d'encombrement croissant ont été si concluantes qu'elles nous ont incité à entreprendre ce travail qui montrera qu'il y a apparemment une corrélation entre la gêne stérique et le volume d'activation stérique  $\Delta V_\sigma^*$  dans les réactions envisagées ici, malgré l'impossibilité de distinguer l'effet stérique au niveau de  $\Delta V_p^*$ ,  $\Delta V_i^*$ ,  $\Delta V_t^*$ . Il est très probable que l'effet compensateur évoqué plus haut joue également dans l'expression  $(E_6)$ .

### Résultats cinétiques

Toutes les copolymérisations ont été effectuées à 5 ou 6 pressions différentes dans la zone de pressions entre 1 et 3000 bars, avec le même monomère de base (AM), dans le même solvant ( $\text{CHCl}_3$ ), avec le même amorceur (peroxyde de lauroyle), à la même température ( $70.2^\circ$  sauf dans le cas du diphenyl-1,1 éthylène où  $T = 90.0^\circ$ ). Les concentrations totales en monomère et en amorceur ont été respectivement de 1.00 m/l (0.50 m/l pour chaque monomère) et 0.01 m/l, sauf dans quelques systèmes, où la concentration du peroxyde a été fixée 0.02, voire 0.05 m/l, ceci afin d'obtenir des vitesses de réaction suffisantes, de façon à recueillir au moins 10% de copolymère (en particulier, lorsque le comonomère comportait un groupement t-butyle). Tous les essais ont été dupliqués, la plupart ont été reproduits trois fois ou plus (cas des systèmes binaires à vitesse de réaction faible).

La vitesse de réaction a été suivie par gravimétrie à pression constante en fonction du temps. Les courbes cinétiques se caractérisent par leur allure sigmoïdale classique avec un palier en fin de réaction. La vitesse a été déterminée dans la zone linéaire de la courbe où elle atteint sa valeur maximum. Tous les résultats gravimétriques sont très reproductibles (2-5%, selon le système). Nous ne donnerons pas ici les valeurs des vitesses de réaction en raison de leur abondance.

A partir de la relation d'Evans et Polanyi, nous avons déterminé le volume d'activation résultant par tangéométrie à l'origine, puis comparé sa valeur avec celle calculée par application des relations linéaires d'Elyanov<sup>31</sup> (r: rapport des vitesses aux pressions  $P$  et 1):

$$-\Delta V^* = \frac{T}{\phi_1} \text{Ln } r \quad (E_7)$$

$$-\Delta V^* = \frac{T}{\phi_2} \text{Ln } r \quad (E_8)$$

$\phi_1$  et  $\phi_2$  fonctions complexes de la pression<sup>32</sup> ( $\phi_1 \neq \phi_2$ ). Pour les faibles valeurs de  $|\Delta V^*|$ , (0-25  $\text{cm}^3/\text{m}$ ), les équations  $(E_7)$  et  $(E_8)$  se confondent pratiquement, pour les valeurs plus élevées, seule l'équation  $(E_8)$  est valable.

Le Tableau 2 présente les valeurs du volume d'activation résultant  $\Delta V^*$  selon le mode et le degré de substitution du comonomère.

Tableau 2. Copolymérisations anhydride maléique-éthyléniques. Volumes d'activation

Substitution	n°	Comonomère	$-\Delta V_a^\ddagger$ (a)		
			observé	calculé	
	0	=	14 (hypothèse)	0	
mono-	1	= CH (Pr)	16,6	2,6	
	2	= CH (Bu)	18,0	4,0	
	3	= CH (iPr)	17,0	3,0	
	4	= CH (tBu)	17,5	3,5	
	5	= CH (tBu)	31	17	
	6	= CH (Ph)	18,5	3,5	
di- (1,2)	7	CH (Me) = CH (Et) (Z+E)	19,0	5	3,8
	8	CH (Me) = CH (iPr) (Z)	20,0	6	5,1
	9	CH (Me) = CH (iPr) (Z+E)	20,0	6	5,1
	10	CH (Me) = CH (tBu) (Z)	35	21	20,6
	11	CH (iPr) = CH (iPr) (E)	18,5	4,5	8,1
	12	CH (Ph) = CH (Ph) (E)	25,0	11	12,0
gem-	13	= C (Me) (Pr)	31	17	16,0
	14	= C (Me) (iPr)	33	19	17,0
	15	= C (Me) (tBu)	≈ 60	45-50	68,5
	16	= C (Me) (CH <sub>2</sub> tBu)	46	32	33,5
	17	= C (Me) (Ph)	35	21	23,5
	18	= C (Et) (Et)	34	20	18,0
	19	= C (Et) (Bu)	36	22	22,0
	20	= C (Ph) (Ph)	≈ 50	35-40	40,0
	tri-	21	CH (Me) = C (Me) (Me)	25	11
22		CH (Et) = C (Me) (Me)	31	17	16,0
tétra-	23	C (Me) (Me) = C (Me) (Me)	25	11	14,0

(a) Les volumes d'activation sont en  $\text{cm}^3/\text{m}$ . La précision varie de 0,5 à  $5 \text{ cm}^3/\text{m}$  selon le système.

### Commentaire

Il est évident, à la lecture du Tableau 2, que, pour un même type de réaction,  $\Delta V^\ddagger$  peut varier considérablement en fonction du nombre et de la taille des groupements substituant la double liaison dans le comonomère. Le volume d'activation "le moins négatif" est obtenu dans la réaction avec le pentène-1 (No. 1). Il eût été intéressant de commencer la série avec l'éthylène (compression stérique nulle), cependant pour des raisons pratiques (notre équipement haute pression n'étant adaptable qu'aux liquides), cette réaction n'a pu être envisagée.

Les résultats de ce Tableau amènent les remarques suivantes. Pour un comonomère monosubstitué, les valeurs de  $\Delta V^\ddagger$  sont à peu près voisines et comparables aux volumes d'activation résultant de l'homopolymérisation de monomères courants<sup>33,34</sup> (styrène, indène, isoprène etc), sauf dans le système n° 5 où le groupement t-Bu confère au  $\Delta V^\ddagger$  de la réaction une valeur particulièrement négative. La copolymérisation de AM avec les isomères (Z) et (E) d'une même oléfine disubstituée en 1,2 (systèmes No. 8 et 9) conduit à la même valeur pour  $\Delta V^\ddagger$ . Toute fois comme aucune étude systématique n'a été faite, nous nous garderons de généraliser. Le groupement t-butyle se révèle

comme un groupement particulièrement compressif et conduit dans tous les cas (5, 10, 15) à une valeur très négative pour  $\Delta V^\ddagger$ . De même, le groupement phényle, lorsqu'il substitue les deux positions d'un même centre réactionnel (n° 20) provoque un accroissement important de  $|\Delta V^\ddagger|$ : ( $50 \text{ cm}^3/\text{m}$ ). A notre connaissance, de telles valeurs ne semblent pas avoir été observées jusqu'ici.<sup>35</sup> Lorsque l'on insère un groupe méthylène entre le centre réactionnel et le groupement t-butyle, la gêne stérique semble réduite (No. 16). Comme prévu, si le raisonnement que nous avons exposé au début de cette étude est exact, la gemsubstitution conduit à des volumes d'activation "plus négatifs" que la disubstitution en 1,2. Ceci est d'autant plus valable dans le cas de la trisubstitution (comparer le système No. 22 au No. 7). La tétrasubstitution (No. 23) devrait conférer à  $\Delta V^\ddagger$  une valeur "plus négative" (cf. No. 21). Or on obtient la même valeur. Cependant, comme la valeur stérique du groupement méthyle est faible<sup>1,5c,42</sup>, ce résultat peut provenir des incertitudes d'estimation de  $\Delta V^\ddagger$ .

### Etude quantitative

Dans l'égalité (E<sub>2</sub>), on définit un volume d'activation stérique  $\Delta V_a^\ddagger$  dont la détermination

requiert la connaissance de  $\Delta V_o^\ddagger$  qui, au vu des résultats obtenus en polymérisation<sup>34</sup> et en copolymérisation,<sup>36</sup> devrait se situer entre  $-13$  et  $-15 \text{ cm}^3/\text{m}$  (comonomère: éthylène). Par hypothèse, nous fixerons  $\Delta V_o^\ddagger = -14 \text{ cm}^3/\text{m}$ . La contribution volumique additionnelle dans l'expression (E<sub>1</sub>) pour les autres copolymérisations sera alors représentée par  $\Delta V_o^\ddagger$ .<sup>37</sup>

(a) *Formulation mathématique de  $\Delta V_o^\ddagger$* . Dans le Tableau 2, nous donnons les valeurs de  $\Delta V_o^\ddagger$ . En considérant l'ensemble des résultats, on observe que  $\Delta V_o^\ddagger$  dépend d'une part de la taille des groupements substituant la double liaison du comonomère, d'autre part du degré de substitution du comonomère. Nous définirons alors deux paramètres traduisant respectivement ces influences: un coefficient d'encombrement  $\omega$  relatif au degré de substitution et à la position des groupements substituants au niveau de la double liaison; et une caractéristique ou paramètre stérique  $\psi_\sigma$  du composé qui représente la somme des influences stériques exercées par chaque substituant, soit:

$$\psi_\sigma = \sum_{i=1}^n z_i$$

où  $z_i$  est la constante stérique du substituant  $i$  ( $0 \leq n \leq 4$ ). Nous écrivons que:

$$\Delta V_o^\ddagger = \omega \psi_\sigma \quad (\text{E}_9)$$

avec  $\omega$  et  $\psi_\sigma > 0$ .

Dans l'équation (E<sub>9</sub>),  $\psi_\sigma$  suppose l'additivité des contributions stériques. Dans l'évaluation des contributions de sites, il a été montré<sup>38,42</sup> que, pour les encombrements élevés, il y a soit une dépression, soit une exaltation apparente selon les modèles. Bien que le phénomène stérique ne soit pas formellement additif,<sup>39</sup> la compression stérique des comonomères examinés dans ce travail n'est pas suffisamment élevée pour mettre en défaut l'équation (E<sub>9</sub>).

Après avoir admis avec les réserves ci-dessus, la relation (E<sub>9</sub>), il convient d'attribuer les valeurs aux paramètres  $\omega$  et  $z$ . Si on fixe  $\omega = 1$  pour la monosubstitution, on obtient  $\omega = 1,5$  (disubstitution en 1,2),  $\omega = 5$  pour tous les autres types de substitution. Cette dernière valeur s'explique par le fait que, pour qu'il y ait réaction, la double liaison de chaque partenaire doit se transformer en une liaison simple avec formation d'une nouvelle liaison C-C. La disubstitution en 1,2 laisse l'une des positions sur chaque centre réactionnel du comonomère relativement dégagée, ce qui n'est plus le cas pour les autres types de substitution.

Les valeurs des constantes stériques  $z$  ont été obtenues par l'examen de tous les  $\Delta V_o^\ddagger$  exp au moyen

de (E<sub>9</sub>) (Tableau 3). On notera que la constante stérique semble se stabiliser, au-delà de deux méthylènes dans la chaîne du groupement alkyle (cf Réf. 40).

En affectant les valeurs obtenues aux paramètres  $\omega$  et  $z$  dans (E<sub>9</sub>), on peut calculer  $\Delta V_o^\ddagger$  (Tableau 2). Dans l'ensemble, on obtient une concordance satisfaisante entre les valeurs calculées selon (E<sub>9</sub>) et les valeurs effectivement observées. En particulier dans les réactions impliquant les monomères comportant un noyau phényle (No. 12, 17, 20), la concordance est relativement bonne, malgré l'existence de phénomènes de résonance. Le système n° 15 est caractérisé par un  $\Delta V_o^\ddagger$  calculé exceptionnellement négatif. Le groupement t-butyle est particulier et la concordance entre les valeurs de  $\Delta V_o^\ddagger$  trouvées et calculées est un peu moins bonne. Enfin, le système No. 11 (disubstitution en 1,2 par un groupement isopropyle) donne un  $|\Delta V_o^\ddagger|$  trop faible par rapport à la valeur calculée.

(b) *Corrélation avec l'équation de Taft-Pavelich*. Dans le cas général, l'équation simplifiée de Taft-Pavelich s'écrit:

$$\text{Ln}(k/k_0) = \delta E_s + \rho \sigma \quad (\text{E}_{10})$$

$k, k_0$ : constantes de vitesse correspondant respectivement à la réaction étudiée et à la réaction de référence;  $E_s, \delta$ : constantes respectivement stérique et polaire, liées au substituant;  $\delta, \rho$ : constantes propres à une série de réactions de même type, traduisant respectivement les susceptibilités stérique et polaire de la réaction. Dans le cas simplifié où l'influence des effets polaires peut être négligée, (E<sub>10</sub>) devient:

$$\text{Ln}(k/k_0) = \delta E_s \quad (\text{E}_{11})$$

$$\frac{\text{Ln}(k/k_0)}{\partial P} = -\frac{1}{RT} (\Delta V_s^\ddagger - \Delta V_o^\ddagger)$$

$$\frac{\partial \text{Ln}(k/k_0)}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P} (\delta E_s) = -\frac{\Delta V_s^\ddagger}{RT} \quad (\text{E}_{12})$$

D'après l'égalité (E<sub>9</sub>),  $\Delta V_o^\ddagger = -\omega \psi_\sigma$  d'où

$$\left[ \frac{\partial}{\partial P} (\delta E_s) \right]_{P=0} = \frac{\omega \psi_\sigma}{RT} \quad (\text{E}_{13})$$

Il y a quelques années, Elyanov<sup>31</sup> développa un ensemble de relations linéaires relatives à l'influence de la pression sur les réactions et les équilibres chimiques. La relation fondamentale était présentée sous la forme suivante:

$$\text{Ln}(k_p/k_1) = -\frac{\Delta V^\ddagger}{T} \Omega = \frac{\Delta G_p - \Delta G_1}{RT} \quad (\text{E}_{14})$$

Tableau 3. Valeurs des constantes stériques  $z$  de groupements alkyle et aryle

Substituant	H	Me	Et	Pr	iPr	Bu	iBu	tBu	CH <sub>2</sub> tBu	Ph
$z$ (cm <sup>3</sup> /m) (a)	0	0,7	1,8	2,5	2,7	2,6	4,0	13	5,5-6	4,0

(a) La dimension de  $z$  est un volume

$k_p, k_1$ : constantes de vitesse respectives aux pressions  $P$  et 1 bar (pour la même réaction);  $\Delta G_p, \Delta G_1$ : énergies libres standard aux pressions correspondantes;  $\Omega$ : paramètre lié à la pression et indépendant de toute autre variable. Par une série de calculs, moyennant certaines conditions, Elyanov aboutit à l'équation:

$$\frac{\partial \Delta G_p}{\partial \chi} = \frac{\partial \Delta G_1}{\partial \chi} + m\Omega \quad (E_{15})$$

$\chi$ : variable indépendante et  $m = R \frac{\partial \Delta V^\ddagger}{\partial \chi}$ .

Elyanov considéra plus particulièrement le cas où  $\chi = T$  et  $\chi = \sigma$  ( $\sigma$ : constante polaire liée au substituant dans l'équation  $E_{10}$ ) et obtint des relations linéaires équivalentes à  $(E_{15})$ . En fait, Elyanov confirma la conclusion d'une étude antérieure de Fischer<sup>41</sup> qui montra que la constante  $\rho$  représentant une constante de susceptibilité polaire, variait linéairement avec le paramètre  $\Omega$ .

Si, de même, nous considérons le cas où  $\chi = E_s$  (constante stérique liée au substituant) et faisons l'hypothèse que le raisonnement d'Elyanov reste valable dans ce cas, nous pouvons écrire d'après  $(E_{11})$  que:

$$\Delta G - \Delta G_0 = -RT\delta E_s \quad (E_{16})$$

et d'après  $(E_{15})$ :

$$\frac{\partial \Delta G_p}{\partial E_s} = \frac{\partial \Delta G_1}{\partial E_s} + m\Omega \quad (E_{17})$$

Ces relations ne sont valables que si la réaction est soumise uniquement à des effets stériques ( $\Delta G, \Delta G_0$ : énergies libres standard pour les réactions caractérisées par les constantes  $k, k_0$ ) soit selon  $(E_{16})$ :

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial E_s} = -RT\delta$$

$(E_{17})$  devient:

$$\delta_p = \delta_0 + \alpha\Omega \quad (E_{18})$$

(avec  $\alpha$  constante)

D'après  $(E_{12})$ , on a

$$\Delta V_s^\ddagger = -RT \frac{\partial}{\partial P} (\delta E_s) = -RT E_s \alpha \frac{\partial \Omega}{\partial P} \quad (E_{19})$$

$\Omega$  étant fonction seulement de  $P$  et indépendant de la réaction, la tangente à l'origine est une constante et on peut écrire que  $\Delta V_s^\ddagger$  est une fonction linéaire de  $E_s$  à pression normale:

$$\Delta V_s^\ddagger = -\theta E_s, \text{ avec } \theta > 0. \quad (E_{20})$$

Si la relation  $(E_{20})$  est vraie, on peut retrouver la relation  $(E_9)$ . En effet, comme  $\Delta V_s^\ddagger = -\omega\psi_\sigma = -\theta E_s$ , pour un éthylénique monosubstitué,  $\psi_\sigma = z$  et  $\omega = 1$ , d'où

$$z = \theta E_s = -\Delta V_s^\ddagger. \quad (E_{21})$$

Pour vérifier la relation  $(E_{21})$ , nous avons utilisé les valeurs de  $E_s$  (constante de Taft révisée)<sup>3c, 42</sup> et essayé d'obtenir une corrélation avec les valeurs calculées de  $\Delta V_s^\ddagger$  dans le cas des systèmes où le comonomère est monosubstitué (Fig. 1).

Pour tous les groupements examinés, il semble que les relations linéaires  $(E_{18})$  et  $(E_{21})$  soient valables, sauf pour le groupement *t*-butyle qui, comme nous l'avons évoqué plus haut, paraît avoir un comportement particulier, à moins que sa valeur stérique ne doive être révisée en baisse.

## CONCLUSION

L'étude présente montre que le volume d'activation peut refléter la compression stérique s'exerçant dans l'état de transition. La possibilité de mettre tous nos résultats en équation au moyen de  $\Delta V_s^\ddagger$ , quels que soient le mode et le degré de substitution du comonomère, est un avantage par rapport aux équations de Taft-Hammett et Taft-Pavelich qui ne considèrent que la monosubstitution. Par contre, il est clair que cette grandeur d'activation est moins maniable que les constantes de Taft, expérimentalement plus accessibles, pour plusieurs raisons, parmi lesquelles on peut évoquer la difficulté de séparer les divers effets volumiques au niveau de l'état de transition et surtout la détermination de  $\Delta V^\ddagger$  qui requiert des méthodes inhabituelles dans le contexte de la quasi-totalité des laboratoires.

Néanmoins, on peut espérer affiner le procédé de calcul et éventuellement proposer des modèles pour le calcul des contributions volumiques. C'est pourquoi, à ce stade, nous considérerons cette étude comme fragmentaire et poursuivons l'étude des influences stériques vues sous l'angle de la haute pression en examinant d'autres réactions à état de transition peu polaire.

En outre, nous retiendrons l'intérêt potentiel de ce phénomène piézochimique en vue d'applications dans le domaine de la synthèse, les piézosynthèses de molécules stériquement comprimées semblant d'autant plus accélérées par la pression que les contraintes stériques sont plus fortes.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### Purification des produits de départ

L'anhydride maléique est dissous à chaud (40-50°) jusqu'à saturation dans le chloroforme sec. La solution est filtrée à chaud, puis l'anhydride est recristallisé dans  $\text{CHCl}_3$  maintenu à 0° et séché à température ambiante sous atmosphère d'azote sec. Ce processus est répété deux fois. Le monomère est conservé dans un dessiccateur et l'absence d'acide maléique est périodiquement vérifiée.

Les autres comonomères (Fluka AG), distillés dans des conditions anhydres, accusent une pureté supérieure à 99%. Le peroxyde de lauroyle commercial (Nourylande, Compiègne) est purifié par précipitation en ajoutant un excès de méthanol anhydre à une solution saturée de peroxyde dans  $\text{CHCl}_3$ , puis séché à 20° sous vide.

### Copolymérisations

Elles sont effectuées sous azote dans des capsules en téflon, qui sont soumises à la pression. Après réaction, la solution est introduite dans un creuset filtrant (porosité 3 ou 4 selon le système examiné) préalablement garni d'éther de pétrole anhydre (agent précipitant). On laisse reposer l'ensemble pendant plusieurs heures, puis on filtre sous pression réduite. Le copolymère se présente généralement sous forme d'une poudre blanche, dissoute dans l'acétone sec, puis reprécipité par un excès d'éther de pétrole et enfin séché sous vide jusqu'à poids constant. Dans ces manipulations, le polymère ne quitte jamais le creuset, ce qui évite toute perte et permet une excellente reproductibilité.

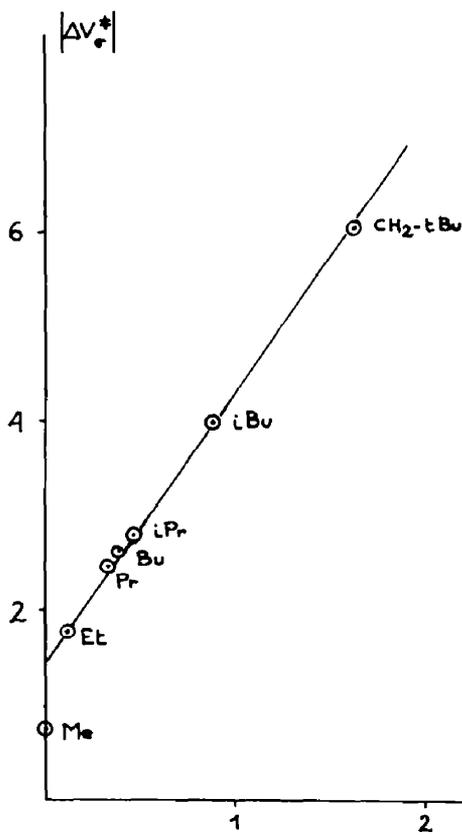


Fig. 1. Corrélation entre  $\Delta V_s^\ddagger$  et  $E'_s$  dans les systèmes où le comonomère est monosubstitué. La valeur du groupement t-butyle a été écartée.

Quelques systèmes conduisent à des copolymères se présentant sous forme d'huiles visqueuses. Dans ce cas, on poursuit la purification, jusqu'à ce qu'on obtienne des résultats reproductibles (systèmes No. 9, 11).

Les copolymères ont enfin été caractérisés par microanalyse et par spectroscopie IR.

#### Détermination de la constante d'équilibre du CTC

Elle a été déterminée par la méthode de spectroscopie de RMN de Hanna-Ashbaugh<sup>4,3</sup> qui utilise la différence de déplacement chimique des protons de l'accepteur (AM) à l'état pur et à l'état complexé. La condition impérative de la méthode est que la concentration du donneur soit en large excès par rapport à celle de l'accepteur. Conditions RMN: Appareil (Cameca 250), T (22°), solvant (CDCl<sub>3</sub>).

**Remerciements**— Les auteurs sont heureux de remercier le Professeur Deluzarche et le Dr Muckensturm pour la lecture et la correction du manuscrit, Monsieur Antoni (Service de Mécanique) pour l'usinage des tubes réactionnels et le Service de Microanalyse du CRM de Strasbourg pour l'analyse élémentaire des copolymères.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>R. W. Taft, *Steric Effects in Organic Chemistry*, édité par M. S. Newman, Chap. 13. Wiley, New York (1956).
- <sup>2</sup>J. Shorter, *Quart. Rev.*, **24**, 433 (1970); J. Shorter, *Advances in Linear Free Energy Relationships*. Plenum Press, Londres (1972).
- <sup>3</sup>C. K. Hancock, E. A. Meyers et B. J. Yagar, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4211 (1961).
- <sup>4</sup>M. Charton, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 624 et 6449 (1969); **97**, 3691 (1975).
- <sup>5</sup>Réf. 2a, p. 447; J. A. McPhee et J. E. Dubois, *Tetrahedron Letters* 2471 (1976); 2225 (1978); J. A. McPhee, A. Panaye et J. E. Dubois, *Ibid.* 3293 (1978).
- <sup>6</sup>M. Charton, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1552 (1975).
- <sup>7</sup>M. Charton, *Ibid.* **99**, 5687 (1977).
- <sup>8</sup>M. Charton, *J. Org. Chem.* **43**, 3995 (1978).
- <sup>9</sup>Par exemple F. DeLos, D. F. McMullen et N. P. Luthra, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2484 (1978); E. Maccarone, A. Mamo et M. Torre, *J. Org. Chem.* **44**, 1143 (1979).
- <sup>10</sup>M. Gonikberg, V. Zhulin et B. Elyanov, *The Physics and Chemistry of High Pressures*, p. 212. Soc. Chem. Ind., Londres (1963).
- <sup>11</sup>A. Harris et K. E. Weale, *J. Chem. Soc.* 146 (1961); J. Stewart et K. E. Weale, *Ibid.* 2849 et 2854 (1965); H. Heydmann, A. Schmidt et H. Hartmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **70**, 444 (1966). Y. Okamoto et Y. Shimigawa, *Tetrahedron Letters* 317 (1966); Y. Okamoto et H. Shimizu, *Ibid.* 2751 (1968) et *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6145 (1968); W. Le Noble et Y. Ogo, *Tetrahedron* **26**, 4119 (1970); H. Brauer et H. Kelm, *Zeits. Phys. Chem. NF* **76**, 98 (1971).
- <sup>12</sup>W. Le Noble et A. Shurpik, *J. Org. Chem.* **35**, 3588 (1970).
- <sup>13</sup>W. Le Noble, T. Hayakawa, A. K. Sen et Y. Tatsukami, *J. Org. Chem.* **36**, 193 (1971).
- <sup>14</sup>A. Sera, S. Takeuchi, N. Tachikawa et K. Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Japan* **52**, 1112 (1979).
- <sup>15</sup>H. Kelm et D. A. Palmer, *High Pressure Chemistry*, p. 218. Reidel, Dordrecht (1978).
- <sup>16</sup>W. Le Noble et T. Asano, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1778 (1975).
- <sup>17</sup>M. Kellou et G. Jenner, *Makromol. Chem.* **180**, 1687 (1979).

- <sup>18</sup>R. Schmidt, H. Steinmetzer, H. Brauer et H. Kelm, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 8181 (1976); J. von Jouanne, H. Kelm et R. Huisgen, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 151 (1979).
- <sup>19</sup>K. Dodgson et J. R. Ebdon, *Europ. Polym. J.* **13**, 791 (1977); M. Rättsch, M. Arnold et R. Hoyer, *Plaste u. Kauttschuk* **24**, 731 (1977).
- <sup>20</sup>M. Kellou et G. Jenner, *Europ. Polym. J.* **13**, 9 (1977); M. Kellou, Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1979).
- <sup>21</sup>M. Charton, *J. Org. Chem.* **44**, 903 (1979).
- <sup>22</sup>G. Jenner, *J. Polym. Sci., Chem.* **17**, 237 (1979).
- <sup>23</sup>J. Binks et M. Szwarc, *J. Chem. Phys.* **30**, 1494 (1959).
- <sup>24</sup>C. H. Bamford, W. G. Barb, A. D. Jenkins et P. F. Onyon, *The Kinetics of Vinyl Polymerisation by Radical Mechanism*, Londres (1958), p. 174; P. Wittmer, *Angew. Makromol. Chem.* **39**, 35 (1974).
- <sup>25</sup>Y. Ogo et T. Imoto, *Rev. Phys. Chem. Japan* **42**, 34 (1974); M. Yokawa, Y. Ogo et T. Imoto, *Makromol. Chem.* **163**, 135 (1973).
- <sup>26</sup>Y. L. Spirin et T. S. Yatsimirskaya, *Vysokomol. Soedin.* **A18**, 755 (1976); édition Anglais: *Polym. Sci. USSR* **18**, 857 (1976).
- <sup>27</sup>K. E. Weale, *Chemical Reactions at High Pressures*, Spon, Londres (1967).
- <sup>28</sup>C. Brun et G. Jenner, *Tetrahedron* **28**, 3113 (1972); G. Jenner et J. Rimmelin, *Ibid.* **32**, 1107 (1976).
- <sup>29</sup>Par la technique du miroir tournant, il est possible de déterminer les trois composantes de  $\Delta V^*$  (cf Y. Ogo, M. Yokawa et T. Imoto, *Makromol. Chem.* **171**, 123 (1973).
- <sup>30</sup>M. Yokawa et Y. Ogo, *Makromol. Chem.* **177**, 429 (1976); Y. Ogo et M. Yokawa, *Ibid.* **178**, 453 (1977).
- <sup>31</sup>B. Ellyanov, *Aust. J. Chem.* **28**, 933 (1975); B. Ellyanov, communication personnelle (1978) et *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **75**, 172 (1979).
- <sup>32</sup>Pour plus de détails, cf G. Jenner, *Nouv. J. Chim.* **3**, 329 (1979).
- <sup>33</sup>G. Jenner, *High Pressure Chemistry*, édité par H. Kelm, p. 365. Reidel, Dordrecht (1978).
- <sup>34</sup>Réf. 27, p. 224.
- <sup>35</sup>Isaacs a déterminé  $\Delta V^* = -50 \text{ cm}^3/\text{m}$  pour l'iododéstannylation du tétraméthylétain (N. Isaacs et K. Javaid, *Tetrahedron Letters* 3073 (1977).
- <sup>36</sup>W. Dellsperger et K. E. Weale, *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* **11**, 645 (1970).
- <sup>37</sup>Nous ferons remarquer que pour l'instant nous ne faisons aucun choix entre les deux théories (Gonikberg<sup>10</sup> et Le Noble<sup>16</sup>).
- <sup>38</sup>T. Fujita, C. Takayama et M. Nakajima, *J. Org. Chem.* **38**, 1623 (1973); A. Panaye, J. A. McPhee et J. E. Dubois, *Tetrahedron Letters* 3297 (1978).
- <sup>39</sup>Nous remercions les rapporteurs d'avoir souligné ce point.
- <sup>40</sup>M. Charton, *J. Org. Chem.* **41**, 2217 (1976).
- <sup>41</sup>A. Fischer, B. Mann et J. Vaughan, *J. Chem. Soc.* 1093 (1961).
- <sup>42</sup>J. E. Dubois, J. A. McPhee et A. Panaye, *Tetrahedron Letters* 4099 (1978).
- <sup>43</sup>M. Hanna et A. Ashbaugh, *J. Phys. Chem.* **68**, 811 (1964).