

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 23 February 2013, At: 06:53

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954

Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Anisotropie d'une Réaction Gaz-Solide Moléculaire: Chlore-Méthyl-2 Phénol

R. Lamartine^a, R. Perrin^a, G. Bertholon^a & M. F. Vincent-Falquet^a

^a Université Claude Bernard, Unité de Chimie et de Biochimie, Groupe de

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: R. Lamartine, R. Perrin, G. Bertholon & M. F. Vincent-Falquet (1976): Anisotropie d'une Réaction Gaz-Solide Moléculaire: Chlore-Méthyl-2 Phénol, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 32:1, 131-136

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407608083639>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages

whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Anisotropie d'une Réaction Gaz-Solide Moléculaire: Chlore-Méthyl-2 Phénol

R. LAMARTINE, R. PERRIN, G. BERTHOLON,
et M.-F. VINCENT-FALQUET

*Université Claude Bernard, Unité de Chimie et de Biochimie, Groupe de Recherches sur
les Phénols, 69621 Villeurbanne, France.*

Le caractère anisotrope de la réaction entre le chlore et le méthyl-2 phénol solide est mis en évidence; ainsi, les quantités respectives de chloro-6 et de chloro-4 méthyl-2 phénols formées varient suivant que les lames monocristallines de méthyl-2 phénol sont taillées perpendiculairement ou parallèlement à l'axe cristallographique *c*. Ce résultat est observé pour différents degrés d'avancement de la réaction.

Le changement d'orientation de la réaction suivant la direction cristallographique envisagée est relié aux données cristallographiques et chimiques. Le phénomène est étudié en prenant en compte les possibilités de diffusion du gaz à l'intérieur du cristal ainsi que la disposition des molécules sur les faces. Les résultats obtenus sont confrontés aux différents mécanismes réactionnels proposés pour une telle réaction. Le calcul des énergies correspondant à différents modèles de l'état de transition permet d'apprécier les mécanismes les plus probables.

La chloration du méthyl-2 phénol solide par le chlore gazeux conduit essentiellement à des produits monochlorés, les chloro-6 et chloro-4 méthyl-2 phénols. Sur cet exemple, nous montrons que la proportion des produits de réaction formés varie en fonction de l'orientation cristallographique des surfaces réagissantes.

Les monocristaux de méthyl-2 phénol sont obtenus par la méthode du bain fondu à partir de produit purifié par fusion de zone; ils sont parfaitement transparents et peuvent atteindre une taille importante (volume de 1 à 15 cm³). La Figure 1 représente un tel monocristal avec ses principales faces. Les aiguilles sont allongées suivant l'axe *c*; les dimensions de la maille cristalline sont: $a = 16,43 \text{ \AA}$ et $c = 5,94 \text{ \AA}$ et il y a 9 molécules dans la

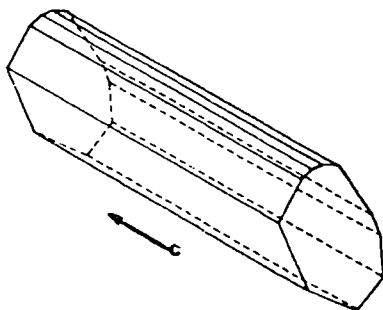


FIGURE 1

maille.¹ Le groupe d'espace est $P3_1$ ou $P3_2$. Les molécules sont liées par ponts hydrogène et forment des chaînes parallèles à l'axe c . A partir des monocristaux, nous avons taillé des lames de 1 à 2 mm d'épaisseur et de surface de l'ordre de $1,5 \text{ cm}^2$, les unes parallèlement à l'axe c , les autres perpendiculairement à cet axe. Chaque lame est placée dans une coupelle qui permet de recueillir les produits formés. Dans une première série d'expériences de chloration, nous avons introduit simultanément dans le réacteur thermorégularisé à 0°C deux lames, chacune correspondant à une direction cristallographique donnée. Le vide est fait dans le réacteur et une quantité déterminée de chlore (500 cm^3 à la pression atmosphérique) est introduite. Dans une deuxième série d'expériences nous avons opéré lame par lame en faisant varier la quantité de chlore admise dans le réacteur.

Les proportions de produits formés et le taux de transformation sont déterminés par chromatographie en phase gazeuse. La Figure 2 montre deux chromatogrammes obtenus dans les mêmes conditions; l'un correspond à une lame taillée perpendiculairement à l'axe c , l'autre à une lame taillée parallèlement à l'axe c ces lames étant chlorées simultanément. Il apparaît que le rapport du produit orthochloré au produit parachloré que l'on appellera rapport ortho/para ou o/p est supérieur, pour la lame taillée perpendiculairement à c .

Les résultats de toutes les expériences que nous avons effectuées sont rassemblés dans le tableau I et portés sur la Figure 3.

Les valeurs correspondant à un taux de transformation de 30% symbolisées sur la Figure 3 par des triangles pointe en haut et des carrés ont déjà été données par l'un d'entre nous.²

On observe que:

- dans tous les cas, le rapport o/p pour une lame taillée perpendiculairement à l'axe c est supérieur au rapport o/p obtenu pour une lame taillée parallèlement à l'axe c .
- le rapport o/p reste voisin quel que soit le plan de taille parallèle à c .

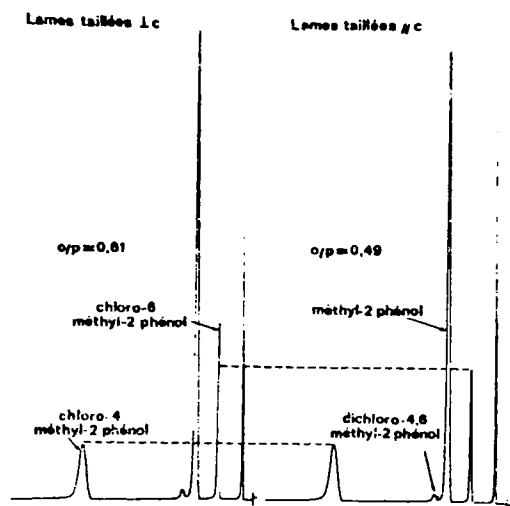


FIGURE 2

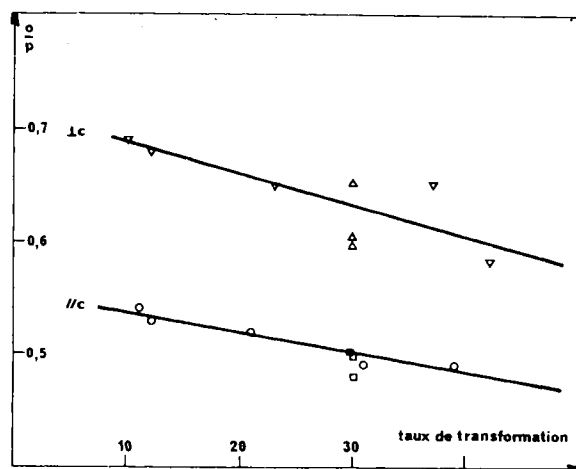


FIGURE 3

—à un monocristal de méthyl-2 phénol traité globalement correspond un rapport o/p égal à 0,51 pour un taux de transformation de 30 %.

—la proportion de dichloro-4,6 méthyl-2 phénol formé est toujours faible (inférieure à 5 %).

—les résultats sont reproductibles si l'on fait appel à des lames de cristaux différents ou encore si l'on chlore des lames d'orientation différente de manière non simultanée.

TABLEAU I

| Lames taillées $\parallel c$ | | Lames taillées $\perp c$ | |
|------------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|
| o/p | Taux de transformation | o/p | Taux de transformation |
| 0,49 | 30 | 0,61 | 30 |
| 0,47 | 30 | 0,65 | 30 |
| 0,50 | 30 | 0,59 | 30 |
| 0,54 | 11 | 0,69 | 10 |
| 0,53 | 12 | 0,68 | 12 |
| 0,52 | 21 | 0,65 | 22 |
| 0,49 | 31 | 0,65 | 37 |
| 0,49 | 39 | 0,58 | 42 |

L'examen de la structure cristalline et de la morphologie des cristaux de méthyl-2 phénol permet de situer les molécules sur les faces et d'expliquer les résultats. En effet si nous considérons (Figure 4) la projection de la structure suivant c , nous constatons que pour chaque molécule, les sommets 4 et 6 sont pareillement accessibles. Par contre, pour des directions parallèles à c , étant donné que les molécules forment des séries de chaînes s'enroulant autour des axes ternaires hélicoïdaux dont la direction correspond à l'axe d'allongement du cristal, un certain nombre de molécules présentent un groupe méthyle vers l'extérieur; cela rend l'approche du sommet 6 correspondant difficile et explique les valeurs plus faibles du rapport o/p quel que soit le degré d'avancement de la réaction. Le fait que le monocristal de méthyl-2 phénol traité globalement par le chlore conduise à un résultat plus proche de celui des lames taillées parallèlement à c est dû simplement à sa morphologie; les faces parallèles à l'axe c présentent en effet une bien plus grande surface réactive que les faces perpendiculaires à l'axe c .

L'explication que nous donnons de l'ensemble des résultats obtenus ne tient pas compte des possibilités de diffusion des molécules de chlore au

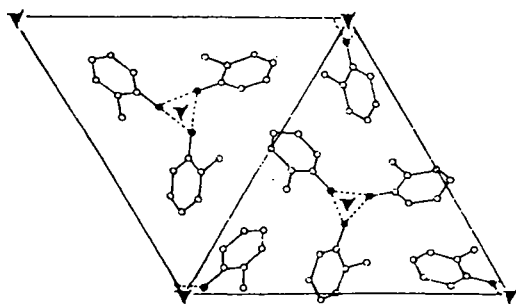


FIGURE 4

sein de la masse cristalline; en effet, nous la considérons comme improbable puisque la dimension de la molécule de chlore est de l'ordre de 4 Å et la distance entre les plans de molécules de méthyl-2 phénol de l'ordre de 3,50 Å.

L'anisotropie de cette réaction gaz-solide organique conduit à penser que la réaction de chloration du méthyl-2 phénol comporte deux états de transition, l'un correspondant à la substitution en ortho, l'autre à la substitution en para.³ Les mécanismes actuellement retenus pour la substitution électrophile aromatique^{4,5} font intervenir divers complexes π ou σ associés à des états de transition. La réaction de substitution électrophile aromatique étudiée est une réaction moléculaire effectuée sans solvant ni catalyseur et son mécanisme a fait l'objet de peu de travaux. Nous avons donc simplement cherché à savoir si l'existence de deux états de transition était compatible avec les résultats que peut permettre d'obtenir la chimie théorique; nous avons précisé pour une direction donnée les modes d'approche chlore-méthyl-2 phénol énergétiquement les plus favorisés et les intermédiaires pouvant intervenir au cours de la réaction. Nous avons réalisé cette étude par la méthode CNDO II avec les paramètres initialement proposés par pople. Pour une réaction gaz-solide, les directions d'approche de la molécule gazeuse étant équiprobables, nous avons choisi la direction perpendiculaire au plan du noyau aromatique. Dans un but de simplification, nous avons envisagé l'approche à la verticale du centre du noyau aromatique, à la verticale du carbone en ortho du groupe OH et à la verticale du carbone en para du groupe OH. Le calcul de la différence d'énergie entre le complexe formé par les deux molécules et les molécules isolées montre que pour une distance de l'ordre de 4 Å entre le centre de l'atome de chlore le plus voisin et le plan du noyau aromatique il existe un complexe stable à la verticale du centre du noyau aromatique. Ce complexe pourrait correspondre à celui isolé par Hassel et Stromme⁶ qui en ont déterminé la structure cristalline par diffraction des rayons X et qui trouvent une distance de 3,28 Å.

A la distance de 3 Å, distance que l'on peut considérer comme correspondant à l'intermédiaire de réaction, les valeurs des barrières de potentiel sont les suivantes:

centre: 0,600 eV (13,83 kcal/mole)
 para: 0,424 eV (9,77 kcal/mole)
 ortho: 0,296 eV (6,82 kcal/mole)

Deux barrières de potentiel existent bien, l'une pour la substitution en ortho, l'autre pour la substitution en para. Ces deux approches sont plus favorisées que celle effectuée à la verticale du centre du noyau aromatique. Le fait que l'approche en ortho soit plus favorisée (barrière plus basse) que l'approche en para n'est pas contradictoire avec nos résultats expérimentaux.

Les calculs théoriques ne tiennent pas compte en effet de différents facteurs tels que les facteurs d'encombrement stérique.

Ainsi l'anisotropie de la réaction chlore-méthyl-2 phénol solide peut être facilement interprétée à partir de l'ensemble des données cristallographiques concernant le méthyl-2 phénol. Le fait que le comportement anisotropique de cette réaction conduise à choisir pour mécanisme de la chloration moléculaire des phénols à l'état solide un mécanisme faisant intervenir deux états de transition est en accord avec les résultats de la chimie théorique.

Bibliographie

1. C. Bois, *Acta Cryst.*, **B28**, 25 (1972).
2. R. Lamartine, *C. R. Acad. Sci.*, **279**, 429 (1974).
3. M. Lahav, Séminaire, Lyon, 1974.
4. P. B. D. de la Mare et B. E. Swedund, *The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond*, Saul Patai, ed., Wiley et Sons, Chichester, 1973, p. 500.
5. G. A. Olah, *Friedel-Crafts Chemistry*, J. Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1973, pp. 476 à 542.
6. O. Hassel et K. O. Stromme, *Acta Chem. Scand.*, **5**, 1146 (1958) et **9**, 1781 (1959).