

REACTIVITE DES COMPOSES ETHYLENIQUES: REACTION DE BROMATION—XXII

EVALUATION QUANTITATIVE D'EFFETS DE SOLVANT POUR LES COMPOSES β -HETEROPOLAIRES (METHANOL, EAU)

E. BIENVENUE-GOETZ et J.-E. DUBOIS

Laboratoire de Chimie Organique Physique de la Faculté des Sciences de Paris, Associé au C.N.R.S.,
1 rue Guy de la Brosse, Paris 5°

(Received in France 16 April 1968; Received in the UK for publication 1 July 1968)

Résumé—L'étude des réactivités d'un ensemble varié—alcènes et composés β -hétéropolaires—réparti sur un domaine de réactivité étendu (6.7 unités logarithmiques dans l'eau) conduit à la corrélation homogène:

$$\log k_{\text{Br}_2}(\text{H}_2\text{O}) = 1.08 \log k_{\text{Br}_2}(\text{MeOH}) + 4.3$$

Elle démontre la quasi-indépendance des effets de structure et des effets de solvant (méthanol et eau). Pour certains substituants, en particulier $-\text{CH}_2\text{OH}$ et $-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2$, des interactions spécifiques importantes "solvant-substituant" sont précisées. L'examen des corrélations paramétriques "réactivité/structure" conduit à attribuer ces interactions à la sensibilité au solvant de l'effet polaire. Ces phénomènes sont comparables au comportement des fluorobenzènes substitués, exprimé par le biais des déplacements chimiques en RMN.

Abstract—The investigation of several alkenes and β -heteropolar compounds covering a large range of reactivity (6.7 log units in water) leads to the homogeneous correlation:

$$\log k_{\text{Br}_2}(\text{H}_2\text{O}) = 1.08 \log k_{\text{Br}_2}(\text{MeOH}) + 4.3$$

This result shows that the structural effects are almost independent of the solvent effects in methanol and water. For certain substituents, in particular $-\text{CH}_2\text{OH}$ and $-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2$, large, specific "solvent-substituent" interactions are observed. Examination of parametric "reactivity/structure" correlations leads us to attribute these interactions to the solvent sensitivity of the polar effect. These phenomena are comparable with the behaviour of substituted fluorobenzenes, expressed by means of PMR chemical shifts.

LE MÉMOIRE précédent de cette série sur la bromation de composés éthyléniques^{1a} montre l'indépendance remarquable des effets de structure et de solvant en ce qui concerne la population des alcènes et le couple de solvants méthanol et mélange M_{30} (mélange méthanol-eau à 30% d'eau en poids). Les résultats plus fragmentaires obtenus dans l'eau (seules les réactivités déjà très élevées de l'éthylène et des alcènes monosubstitués peuvent être mesurées expérimentalement dans ce solvant) autorisent la généralisation au couple méthanol-eau de l'indépendance des effets constatée pour le couple méthanol- M_{30} . Une étude réactivité/structure antérieure^{2a} dans le méthanol, portant sur des composés éthyléniques β -hétéropolaires, étayait une hypothèse différente, celle de la sensibilité au solvant du caractère polaire de certains substituants. Le principal objectif poursuivi ici est de clarifier ce point, et d'examiner dans quelle mesure la conclusion obtenue pour les alcènes reste valable dans le cas de composés éthyléniques hétéropolaires non conjugués. La réalisation

de cet objectif passe par la mesure de réactivités dans l'eau et permet par là-même, moyennant un choix approprié des composés retenus, d'établir dans ce solvant une corrélation paramétrique C/A^\dagger de référence, du type "réactivité/effet polaire". Le présent mémoire ne sera toutefois pas centré sur cet objectif secondaire dont l'intérêt apparaîtra ultérieurement, lors de la détermination d'autres effets structuraux (effet stérique, conjugaison...).

Nous précisons tout d'abord le choix des composés et la nature des constantes de vitesse déterminées. Pour juger de l'influence éventuelle du solvant sur les effets de structure nous ferons appel à une corrélation homogène C/C , reliant entre elles les valeurs de la même variable C de comportement—la réactivité—dans l'eau et le méthanol.

L'élucidation du comportement particulier de certains composés passera par l'étude des corrélations paramétriques "réactivité/structure" dans chaque solvant, étude qui fera parallèlement atteindre le second but recherché. Un essai d'interprétation quantitative des phénomènes de solvation spécifique sera donné.

I. Choix des composés et détermination des constantes de vitesse

(a) *Choix des composés.* L'étude simultanée des effets de structure et de solvant implique qu'un même ensemble de structures soit retenu dans les deux solvants envisagés. L'établissement d'une corrélation paramétrique "réactivité/effet polaire" nécessite d'autre part que les substituants de ces composés couvrent une gamme importante de constantes polaires, sans être ramifiés ou directement conjugués avec le centre réactionnel, de manière à ne pas compliquer le phénomène observé par la présence d'effets stériques ou de conjugaison. Enfin nos objectifs commandent tous deux le choix de composés couvrant un domaine étendu de réactivité, car ce dernier conditionne la validité et la précision des relations auxquelles nous parviendrons.

Il est possible de trouver dans la vaste population précédemment étudiée dans le méthanol^{2,3} des produits répondant à l'ensemble de ces critères. Par contre la plupart des composés de réactivités connues dans l'eau portent des substituants soit conjugués avec la liaison éthylénique,⁴⁻⁶ soit ramifiés.¹ L'obtention de résultats supplémentaires s'avère donc nécessaire. Les composés nouvellement retenus sont indiqués dans le tableau 1. Ce tableau comporte de plus les résultats antérieurs disponibles,^{1,5} y compris des résultats relatifs à des alcènes ramifiés, qui, s'ils ne peuvent contribuer à la réalisation de notre second objectif, pourront être utilisés en vue du premier.

(b) *Constantes de vitesse d'addition du brome libre.* L'adjonction d'un excès de bromure de sodium dans le milieu réactionnel simplifie l'équation cinétique⁷ et conditionne la production contrôlée de brome par voie électrochimique. La constante de vitesse k_g alors déterminée est composite⁷ et la constante élémentaire de vitesse d'addition du brome libre, k_{Br_2} , s'obtient à partir de la loi de variation expérimentale de la réactivité en fonction de la concentration des ions bromure :

$$k_g(1 + K[Br^-]) = k_{Br_2} + \beta[Br^-] \quad (1)$$

avec K : constante de l'équilibre $Br_2 + Br^- \rightleftharpoons Br_3^-$, égale à 16.3 dans l'eau⁸ et à

† Les notations introduites dans cette série d'articles sont rappelées dans la partie expérimentale.

TABLEAU I. VALEURS DE LA CONSTANCE DE VITESSE k_{Br_2} DANS L'EAU

Composés éthyléniques	k_{Br_2}	Q	Réf.
1 $CH_2=C(CH_3)(n\text{éopé})$	$9 \cdot 10^{10a}$	—	1b
2 $CH_2=CH-n\text{Pr}$	$1.5 \cdot 10^{10a}$	—	1a
3 $CH_2=CH-CH_3$	$6.2 \cdot 10^8$	1.4	^a
4 $CH_2=CH-i\text{Pr}$	$5.2 \cdot 10^8$	1.4	1b
5 $CH_2=CH-n\text{éopé}$	$4.65 \cdot 10^8$	2.8	1b
6 $CH_2=CH-i\text{Bu}$	$4.5 \cdot 10^8$	1.6	1b
7 $CH_2=CH-i\text{Pe}$	$4.3 \cdot 10^8$	1.1	1b
8 $CH_2=CH-CH_2C_6H_5$	$2.15 \cdot 10^8$	4.8	^c
9 $CH_2=CH-CH_2OH$	$4.0 \cdot 10^7$	10	4
10 $CH_2=CH_2$	$2.35 \cdot 10^7$	20	4
11 trans $HOCH_2-CH=CH-CH_2OH$	$1.5 \cdot 10^7$ ^a	—	^c
12 $CH_2=CH-CH_2OCOCH_3$	$9.4 \cdot 10^5$	7.4	^c
13 $CH_2=CH-CH_2Cl$	$5.0 \cdot 10^5$	7.0	^c
14 $CH_2=CH-CH_2CN$	$2.65 \cdot 10^4$	4.4	4
15 trans $ClCH_2-CH=CH-CH_2Cl$	$3.9 \cdot 10^3$	3.1	^c
16 $CH_2=CH-CH(OCOCH_3)_2$	$2.1 \cdot 10^3$	5.3	^c

k_{Br_2} : constante de vitesse relative à l'addition du brome libre, déterminée par la relation (1), à partir des constantes de vitesse expérimentales k_g mesurées à plusieurs concentrations de bromure de sodium et données dans la partie expérimentale. L'erreur standard sur les valeurs k_{Br_2} ne dépasse pas 6 %, sauf pour le composé n° 7 (13 %).

$k_{Br_2} = k_{Br_2}(H_2O; NaBr; 25^\circ)$ en $l \cdot mol^{-1} \cdot mn^{-1}$.

Q : terme défini dans le texte. Imprécision de l'ordre de 20 %.

^a Valeur calculée par la relation (3'), connue à un facteur 2 près.

^b La valeur k (0.2 NaBr) donnée par Dubois et Barbier^{1a} est sensiblement différente de celle donnée par Atkinson et Bell;⁴ nous avons adopté la première. Par contre les déterminations du terme Q sont concordantes (Réf. 4 et résultats non publiés de Barbier).

^c Ce travail.

177 dans le méthanol.⁹ (Le terme β , d'interprétation incertaine, est identifié par plusieurs auteurs^{4,7} à Kk_{Br_3}). D'après Dubois et Huynh,¹⁰ la relation (1) peut se mettre sous la forme (2):

$$\log k_{Br_2} = \log k_g + \log (1 + K[Br^-]) - \log (1 + K[Br^-]/Q) \quad (2)$$

avec $Q = k_{Br_2} K/\beta$, qui fait apparaître la possibilité de calculer la constante k_{Br_2} à partir d'une seule constante de vitesse expérimentale, en supposant vérifiée l'une des conditions suivantes:

(a) $Q \approx$ constante

(b) $1.5 \leq Q < \infty$ dans l'eau; $16 \leq Q < \infty$ dans le méthanol. Le dernier terme de la relation (2) est alors constant avec une précision qui est de ± 0.25 u.l.† dans le cas (b) et dépend, dans le cas (a), de la précision sur la constance de Q .

Les travaux dans le méthanol^{10, 11} ont montré que si la condition (a) est bien vérifiée pour les composés de constante k_{Br_2} supérieure à $10^3 l \cdot mol^{-1} \cdot mn^{-1}$ dans ce solvant (tels les composés n° 1 à 11 du tableau 1), aucune des deux conditions ne l'est pour les

† u.l. = unité logarithmique.

composés moins réactifs (n° 12 à 16 du tableau 1), le terme Q diminuant et devenant inférieur à la valeur limite de 16.

Pour la quasi-totalité des composés éthyléniques précédemment étudiés dans l'eau par Dubois et Barbier^{1a} ou par Bell *et al.*^{4,5} la condition (b) est expérimentalement vérifiée, ce qui permet d'écrire les relations (3) et (3'), dérivées de la relation (2):

$$\log k_{\text{Br}_2} = \log k_0 + \log (1 + K[\text{Br}^-]) - 0.25 \quad (3)$$

soit pour $[\text{Br}^-] = 0.20 \text{ mol.l}^{-1}$:

$$\log k_{\text{Br}_2} = \log k_0 + 0.38 \quad (3')$$

Mais pour certains alcènes le terme Q atteint sa valeur limite, ou même descend légèrement au-dessous (tableau 1), aussi semble-t-il hasardeux de généraliser la vérification de la condition (b) à des composés pour lesquels, dans le méthanol, le terme Q est plus faible que dans le cas des alcènes. Nous avons donc jugé préférable de déterminer pour de tels composés (n° 12 à 16) les constantes k_{Br_2} à partir de la relation (1). Les valeurs expérimentales de Q (tableau 1) dépassent la valeur limite de 1.5 et même l'ensemble des valeurs obtenues pour les alcènes. La variation du terme Q avec la structure diffère ainsi totalement d'un solvant à l'autre.

Notons l'amplitude élevée du domaine de réactivité recouvert par l'ensemble des constantes de vitesse k_{Br_2} :

$$D_e(\text{H}_2\text{O}) = 6.7 (3.3) \text{ u.l.}$$

II Comparaison des réactivités dans le méthanol et l'eau par l'établissement d'une corrélation homogène C/C

(a) *Indépendance des effets de structure et de solvant.* Une corrélation homogène C/C^{1a,12} permet de juger rapidement et sans hypothèse préalable de la dépendance des effets de deux variables d'accès. Dans le cas présent où ces variables sont la structure et le solvant, elle consiste à porter pour une population \mathcal{P} donnée de composés, de représentations topologiques \mathcal{T}_i , les réactivités dans un solvant Sv en fonction de celles dans le solvant de référence (ici le méthanol, Fig. 1):

$$[\log k(\mathcal{T}_i, \text{MeOH}) \xrightarrow{f_{\text{Sv}}} \log k(\mathcal{T}_i, \text{Sv})]_{i=1..n}$$

Il y a indépendance totale des effets de structure et de solvant lorsque la corrélation est linéaire et de pente égale à l'unité.^{1a} Dans le cas présent, où Sv = H₂O et n = 16, les points représentatifs des divers composés sont disposés au voisinage de la droite moyenne d'équation (4):

$$\log k_{\text{Br}_2}(\text{H}_2\text{O}) = 1.08 \log k_{\text{Br}_2}(\text{MeOH}) + 4.3 \quad (4)$$

(coefficient de corrélation $R = 0.989$; déviation moyenne $\overline{\Delta} = 0.26 \text{ u.l.}$) à l'exception toutefois de ceux de l'alcool allylique (n° 9), du trans butène-2 diol-1.4 (n° 11) et du diacétate de propène-2 yle (n° 16), qui se situent à plus de 0.6 u.l. de la droite moyenne. Avant de rechercher la signification de ces écarts il est intéressant d'examiner de plus près la corrélation (4). La différence entre la valeur expérimentale 1.08 du coefficient de cette relation et l'unité est à la limite de ce qu'il est possible de déceler, la déviation standard sur ce coefficient étant de 0.05. La valeur de 1.08 effectivement observée indique que l'indépendance des effets de solvant et de structure n'est pas rigoureuse,

mais que leur interaction est extrêmement faible, du même ordre de grandeur que pour le couple méthanol-mélange M_{30} .^{1b} Le solvant modifie très peu la sensibilité de la réaction à l'influence des substituants de la double liaison, c'est-à-dire que, tout au moins pour les composés éthyléniques non conjugués, *les diverses contributions qui gouvernent les réactivités sont identiques en nature et en importance*, dans le méthanol et l'eau. Par contre, la différence entre les réactivités dans ces deux solvants est très importante, de l'ordre de 4.5 u.l. dans le domaine considéré. On peut en conclure que l'état de transition correspondant à la bromation des composés éthyléniques est *beaucoup plus solvate* que l'état initial, ce qui est parfaitement en accord avec l'hypothèse classique d'un état de transition de nature ionique.

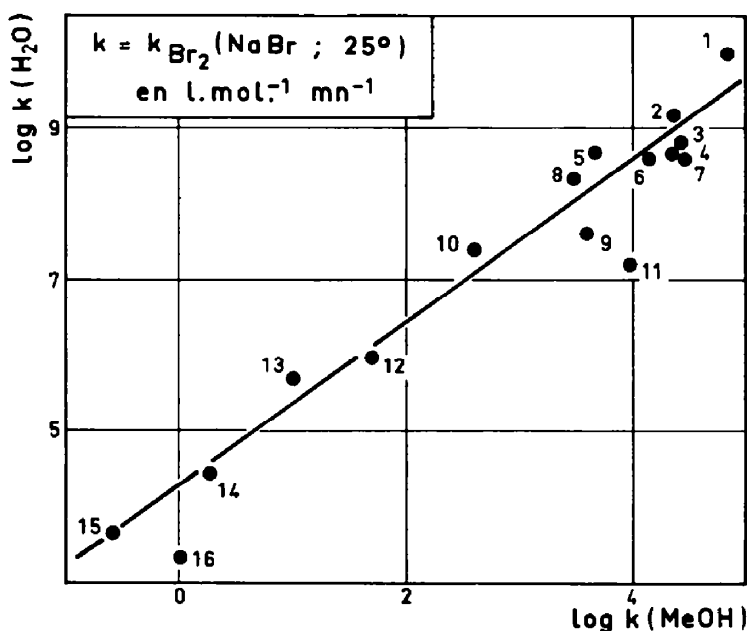


FIG. 1 Corrélation homogène. Les numéros relatifs aux composés éthyléniques sont ceux du tableau 1, d'où proviennent les valeurs $\log k (H_2O)$. Les valeurs $\log k (MeOH)$ sont soit tirées de la Réf 11 (composés n° 2, 8, 9, 11-16), soit calculées¹⁰ à partir de la relation $\log k_{Br_2} (MeOH; 25^\circ) = \log k_g (MeOH; 0.2 NaBr; 25^\circ) + 1.13$ d'après les valeurs k_g de la Réf 3.

Comme point de départ de ce travail, nous avons signalé l'existence d'une corrélation homogène linéaire de pente voisine de l'unité pour la bromation des alcènes ($\mathcal{F}_i \in$ alcènes; $S_v = M_{30}$; $n' = 29$). Nos résultats généralisent ces observations à un nouveau solvant, l'eau ($S_v = H_2O$) et à une population plus variée de structures ($\mathcal{F}_i \in$ (alcènes + composés éthyléniques β -hétéropolaires).

(b) *Solvatation spécifique.* Cependant, l'introduction de certains composés hétéropolaires—les trois composés qui n'obéissent pas à la relation (4)—fait apparaître un phénomène nouveau de dépendance des effets de structure et de solvant qu'il reste à élucider. De telles influences spécifiques du solvant sur certains substituants ont déjà été mises en évidence pour d'autres réactions¹³⁻²⁴ et très souvent par l'utilisation de l'eau et d'un alcool, comme dans notre cas. Plus particulièrement, Ritchie et Lewis²⁴

n'observent pas d'influence spécifique du méthanol et des milieux méthanol-eau sur le substituant OH. Mais les constantes de dissociation d'acides carboxyliques étudiées par ces auteurs varient relativement peu et ne permettent de déceler que des effets importants (variation de plus de 30 % de l'effet polaire). Les mesures plus fines de Taft *et al.*²³ conduisent au contraire à classer le méthanol parmi les solvants susceptibles d'interagir avec certains substituants.

La solvation peut modifier chacune des contributions stérique,¹⁴⁻²⁰ de résonance^{21, 22} et polaire;^{18, 23} aussi la solvation spécifique a-t-elle été différemment interprétée selon les cas. L'interaction de résonance ne peut intervenir ici puisque les substituants polaires ne sont pas conjugués avec la liaison éthylique. Par contre, comme nous l'avons mis en évidence par ailleurs,²⁵ les effets polaires et stériques agissent dans le méthanol, et donc dans l'eau puisque l'existence de la corrélation homogène (4) implique les mêmes effets structuraux dans les deux solvants considérés.

Deux hypothèses sont ainsi plausibles pour interpréter les écarts des deux alcools n° 9 et 11 et du diester n° 16 par rapport à la relation (4):

(a) L'encombrement stérique empêche pour ces composés l'organisation du solvant autour du centre de réaction.

(b) Des interactions entre les solvants et ces composés entraînent des variations des constantes polaires apparentes de leurs substituants.

Les alcènes qui portent des substituants ramifiés dont l'effet stérique est sensible dans la réaction de bromation²⁵ ne s'écartent pas de la corrélation (4), contrairement aux alcools n° 9 et 11, à substituants linéaires: l'hypothèse d'un empêchement stérique à la solvation paraît ainsi improbable. La seconde hypothèse est celle que nous avons émise dans une note préliminaire^{2a} à partir de données dans le méthanol uniquement. Nous allons la confirmer par l'examen des corrélations paramétriques dans chacun des deux solvants méthanol et eau.

III. Variation de l'effet polaire avec le solvant

(a) *Corrélation paramétrique C/A dans l'eau.* Dans ce solvant et pour les composés à substituants linéaires, les effets polaires agissent seuls et sont bien représentés par les constantes polaires σ^* classiques,²⁶ comme le montre la relation (5):

$$\log k_{Br_2}(H_2O) = -3.3\Sigma\sigma^* + 13.8 \quad (5)$$

$$(R = 0.994; \overline{\Delta} = 0.18 \text{ u.l.})$$

Cette relation déterminée avec une bonne précision pour un large domaine de réactivité:

$$D_e = 5.8(3.3) \text{ u.l.}$$

constitue la corrélation paramétrique C/A de référence, du type "réactivité/effet polaire" que nous recherchions. Les alcènes à substituants ramifiés, que nous n'avons pas inclus dans la relation (5), ont des réactivités abaissées par l'effet stérique décélérateur qui intervient dans l'eau comme dans le méthanol.²⁵ Par contre, les trois composés qui ne suivent pas la relation (4) vérifient de façon très satisfaisante la relation (5). On s'attendrait à ce que le point représentatif du diester $CH_2=CH-CH(OCOCH_3)_2$ qui a un substituant ramifié se situe au-dessous de la droite d'équation (5), mais il

n'en est rien. Il est probable que la valeur σ^* calculée pour le groupe $-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2$ sur la base d'une simple additivité des effets polaires est trop forte. Ritchie²⁷ a noté l'absence d'additivité rigoureuse des constantes σ^* (par exemple $\sigma^*_{-\text{CHX}_3} < \sigma^*_{-\text{CHX}_2} + \sigma^*_{-\text{CH}_2\text{X}}$ et $\sigma^*_{-\text{CHX}_2} < 2\sigma^*_{-\text{CH}_2\text{X}}$) et l'a attribuée à une diminution des propriétés de transmission du carbone provoquée par les substituants électro-attracteurs qui lui sont liés. La surestimation de la constante $\sigma^*_{-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2}$ peut masquer la présence d'un effet stérique pour le substituant en question. Si l'on suppose par exemple que la constante de transmission du carbone est identique dans le cas de $-\text{CHCl}-$ et de $-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-$ (ce qui n'est évidemment pas rigoureux) on attribuera à $\sigma^*_{-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2}$ la valeur 1.47 qui fait apparaître un effet stérique de -0.7 u.l. se situant entre ceux des substituants $-\text{nPr}$ et $-\text{CH Et}_2$.²⁵

(b) *Corrélation paramétrique C/A dans le méthanol.* L'anomalie que présentent les composés n° 9, 11 et 16 par rapport à la corrélation homogène n'apparaissant pas pour la corrélation paramétrique dans l'eau, elle va obligatoirement se manifester pour la corrélation paramétrique dans le méthanol, tracée en fonction des constantes polaires σ^* (Fig. 2). Afin de savoir si ce comportement est caractéristique du substituant ou du composé pris globalement, nous avons déterminé dans le méthanol les constantes de vitesse de deux autres monoalcools éthyléniques. Ceux-ci présentent (Fig. 2) des déviations comparables à celle de l'alcool allylique par rapport à la droite

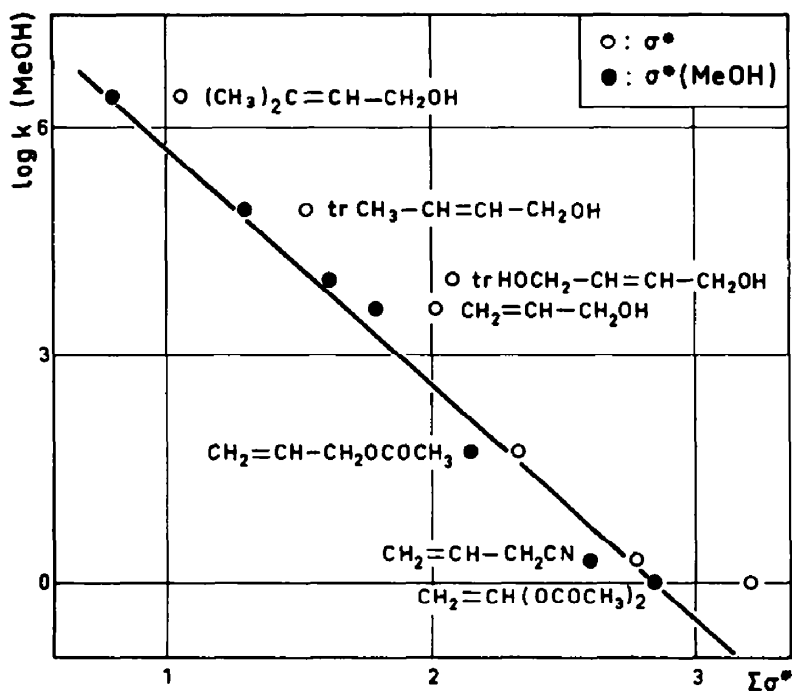


FIG. 2 Corrélation paramétrique "réactivité/effet polaire" $k(\text{MeOH}) = k_{\text{Br}_2}(\text{MeOH}; \text{NaBr}; 25^\circ)$ en $\text{l. mol}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$.

La droite a pour équation:

$$\log k(\text{MeOH}) = -3.10 \Sigma\sigma^* + 8.8.$$

d'équation (6) déterminée précédemment^{2b} à partir d'un plus grand nombre de données :

$$\log k_{B_{12}}(\text{MeOH}) = -3.10\Sigma\sigma^* + 8.8 \quad (6)$$

De plus, la déviation relative au butène-2 diol-1,4 est approximativement double de celle relative aux monoalcools étudiés. L'exaltation de la réactivité est donc caractéristique du substituant.

Comme le laissait prévoir le coefficient supérieur à l'unité de la relation (4), le coefficient ρ^* de l'effet polaire est plus faible en valeur absolue dans la relation (6) que dans la relation (5), ce qui signifie que la sensibilité de la réaction aux effets polaires est un peu plus faible dans le méthanol que dans l'eau.

(c) *Confirmation qualitative de la variation de l'effet polaire avec le solvant.* Nous venons de mettre en évidence trois faits :

(i) Les déviations constatées dans le méthanol par rapport à la relation (6) sont caractéristiques des substituants $-\text{CH}_2\text{OH}$ et $-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2$.

(ii) Elles vont dans le sens d'une exaltation de la réactivité (alors que la présence d'un empêchement stérique à la solvation aurait un effet décélérateur).

(iii) Dans l'eau, l'effet polaire, représenté par les constantes σ^* , rend compte de l'ensemble des réactivités des composés à substituants linéaires étudiés.

Ces trois faits conduisent à conclure à une *modification de l'effet polaire* des substituants $-\text{CH}_2\text{OH}$ et $-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2$ selon leur état de solvation. Si les constantes polaires σ^* classiques sont bien adaptées à nos résultats dans l'eau c'est qu'elles ont le plus souvent été déterminées à partir de solvants contenant de fortes proportions d'eau.²⁶

La variation de l'effet polaire observée tient très probablement à ce que le nombre ou l'intensité des liaisons hydrogène formées entre le substituant et le solvant diffère selon la nature de ce dernier.

L'effet électro-attracteur apparent est plus fort dans l'eau que dans le méthanol ; pour les substituants qui jouent le rôle d'accepteurs, la liaison hydrogène, plus intense dans le premier solvant que dans le second, contribue donc à attirer plus fortement les électrons vers le pôle accepteur du substituant.

Wilcox et Mac Intyre²⁸ ont suggéré que la variation des constantes polaires avec le solvant s'explique dans la théorie de l'effet de champ par la seule influence de la constante diélectrique,† sans qu'il soit nécessaire de faire appel à des effets spécifiques du type liaison hydrogène. Cette suggestion ne peut être retenue dans le cas présent, car, d'après les théories électrostatiques, l'effet des substituants doit augmenter lorsque la constante diélectrique du solvant diminue.²⁹ Ici au contraire l'effet décélérateur des substituants $-\text{CH}_2\text{OH}$ et $-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2$ est plus faible dans le méthanol que dans l'eau.

IV. *Interprétation quantitative de la modification de l'effet polaire*

Comme mesure de l'effet polaire des substituants dans un solvant déterminé, Taft a proposé les déplacements chimiques en RMN du ^{19}F de fluorobenzènes

† La théorie prévoit que la sensibilité des constantes polaires au solvant est surtout appréciable pour des groupes chargés et non pour des substituants dipolaires du type de ceux étudiés ici.

métasubstitués, dans le solvant considéré.²³ Le calcul à partir de ces données des constantes polaires caractéristiques du méthanol que nous dénommerons σ^* (MeOH) pose dans notre cas différents problèmes :

Premièrement, l'un des résultats de l'étude de Taft (inversion de l'effet du solvant sur la constante polaire en passant du substituant $-\text{NH}_2$ au substituant CH_2NH_2) montre que les interactions substituant-solvant ne sont pas toujours indépendantes de l'environnement moléculaire du groupe fonctionnel considéré. Ainsi d'après Taft²³ le substituant OH (dans le cas du fluorobenzène substitué) joue le rôle de donneur de proton, alors que, en ce qui concerne l'alcool allylique, il est probable que nous soyons dans le cas où l'hydroxyle est accepteur, l'acidité d'un alcool ne pouvant être comparée à celle d'un phénol.

Deuxièmement, les renseignements concernant les substituants $-\text{CH}_2\text{X}$ sont insuffisants; d'une part seuls quatre de ces substituants ont été étudiés, et d'autre part, leurs constantes polaires σ_1 étant faibles, leurs variations d'un solvant à l'autre manquent trop de précision.

Nous en sommes donc réduits à faire l'hypothèse d'une analogie des influences du solvant sur les substituants $-\text{X}$ et $-\text{CH}_2\text{X}$.

TABLEAU 2: VALEURS σ^* (MeOH)

Substituant	σ^{**}	σ^* (MeOH) ^b	$\Delta\sigma^{*c}$
$-\text{CH}_2\text{OH}$	0.555	0.32	0.235
$-\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$	0.86	0.69	0.17
$-\text{CH}_2\text{Cl}$	1.05	1.05	0
$-\text{CH}_2\text{CN}$	1.30	1.13	0.17
$-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2$	1.73	1.38	0.35

^a Réf. 26.

^b Calculées d'après les valeurs $\Delta\delta_{\text{H}}^{\text{m}}$ à partir des relations

$$\Delta\delta_{\text{H}}^{\text{m}} = -7.10 \sigma_1 + 0.60 \text{ [référence 23] et}$$

$$\sigma^*_{\text{CH}_2\text{X}} = (\sigma_1)_X / 0.45 \text{ [référence 34].}$$

^c $\Delta\sigma^* = \sigma^* - \sigma^* (\text{MeOH})$.

Le tableau 2 indique les valeurs σ^* (MeOH) que nous avons calculées, ainsi que les relations utilisées dans ce but. La différence entre ces valeurs et les constantes σ^* classiques est surtout sensible dans le cas des substituants $-\text{CH}_2\text{OH}$ et $-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2$, ce qui concorde avec nos observations expérimentales.

La Fig. 2 permet de comparer l'adaptation de ces deux séries de constantes polaires σ^* et σ^* (MeOH) au cas présent. L'emploi de l'échelle σ^* (MeOH) fait apparaître des écarts de l'ordre de -0.5 u.l. par rapport à la droite† d'équation (6) pour des substituants qui n'en présentaient pas auparavant ($-\text{CH}_2\text{CN}$ et $-\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$). Il est possible que ces écarts négatifs proviennent d'un faible effet stérique: le substituant $-\text{nPr}$, d'encombrement proche, possède un effet stérique de -0.34 u.l.²⁵

Cependant, l'utilisation des valeurs σ^* (MeOH) réduit considérablement ou même annule les écarts expérimentaux relatifs à l'alcool allylique, au trans butène-2

† Droite déterminée principalement à partir d'alcènes pour lesquels les valeurs σ^* et σ^* (MeOH) ne se différencient pas.

diol-1,4 et au diacétate de propène-2 yle. Les valeurs σ^* (MeOH) paraissent donc rendre assez bien compte des réactivités dans la réaction de bromation et confirment ainsi l'interprétation qualitative donnée au paragraphe précédent. Signalons que les valeurs σ^* (acide trifluoroacétique) issues des mesures de Taft en RMN conduisent à de bonnes corrélations dans la réaction d'addition de l'acide trifluoroacétique sur les composés éthyléniques.³⁰

La mise en évidence d'une corrélation paramétrique C/A du type "réactivité/ σ^* (solvant)" démontre le parallélisme des effets d'interaction *substituant-solvant pour les deux propriétés: réactivité et déplacement chimique*. Un tel rapprochement implique néanmoins une certaine réserve: selon Adcock et Dewar,³¹ la proportionnalité entre les deux types de mesures ne serait due qu'au hasard.

En conclusion, tant pour les alcènes que pour les composés β -hétéropolaires, l'indépendance des effets de structure et de solvant pour le couple méthanol-eau constitue une bonne première approximation, dans un large domaine de réactivité. Cependant, pour les substituants susceptibles d'associations avec le solvant cette indépendance n'est plus réalisée, l'effet polaire étant fortement modifié par la solvation. L'étude de la sensibilité d'effets de résonance à une solvation spécifique comparable est en cours.

Ce travail assure en outre la connaissance d'une corrélation paramétrique "réactivité/structure", précise et étendue, valable pour l'eau et nécessaire pour dégager les influences des paramètres d'accès structuraux et de milieu sur la réactivité des composés éthyléniques.

PARTIE EXPERIMENTALE

Produits. Le bromure de sodium Prolabo R.P. p.a. est desséché à 120° pendant 24 heures. Le méthanol absolu Prolabo est débarrassé de ses impuretés susceptibles de se bromer par deux distillations successives sur du brome. Sa teneur en eau est inférieure à 0.03 % en poids. L'eau permutée est distillée sur permanganate de potassium en milieu légèrement basique.

Les composés éthyléniques, commerciaux, ont été purifiés par chromatographie en phase vapeur sur un appareil Aerograph (A-70 "Autoprep"). Leur pureté vérifiée sur un appareil plus sensible (600-C, "Hy-Fi") dépasse 99 % (tableau 3).

TABLEAU 3. PROVENANCE ET PURIFICATION DES PRODUITS

Composé éthyléniques	Provenance	Phase	Température du four	Pureté (%)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Light	DEGS, 3m	70	99.8
trans $\text{HOCH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	Light	Ucon non Polar, 3m	165	—
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$	Eastman	Carb. 20M, 3m	90	99.8
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	Prosynor	Carb. 20M, 7m	25	99.3
trans $\text{ClCH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	Light	DEGS, 3m	85	99.7
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2$	Eastman	DEGS, 3m	110	99.7

Toutes les phases stationnaires sont déposées sur un remplissage "Chromosorb W".

Mesures cinétiques. Les constantes de vitesse supérieures à $10^6 \text{ l. mol}^{-1} \text{ mn}^{-1}$ ont été déterminées par la méthode couloampérométrique³² et les constantes moins élevées par la méthode classique de potentiométrie.^{4, 33} Les concentrations utilisées vont selon les cas de 10^{-7} à $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ pour le brome, de 10^{-7} à $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ pour le composé éthylénique.

L'ordre de réaction, vérifié par l'emploi de concentrations variées de réactifs est, dans tous les cas, de 1 par rapport à chacun des deux réactifs.

Les constantes de vitesse obtenues sont rassemblées dans le tableau 4.

TABLEAU 4. RESULTATS EXPERIMENTAUX
A—Solvant: Eau

Composés éthyléniques	[NaBr] mol.l ⁻¹	k_g^a	n	$\bar{\epsilon}$
CH ₂ =CH—CH ₂ C ₆ H ₅	0.200	8.43 . 10 ⁷	3	2.8
	0.100	1.10 . 10 ⁸	4	3.2
	0.050	1.38 . 10 ⁸	9	2.7
<i>trans</i> . HO CH ₂ —CH=CH—CH ₂ OH CH ₂ =CH—CH ₂ OCOCH ₃	0.200	6.8 . 10 ⁶	13	5.9
	0.200	3.18 . 10 ⁵	7	2.2
	0.100	4.37 . 10 ⁵	7	4.8
CH ₂ =CH—CH ₂ Cl	0.050	5.79 . 10 ⁵	4	3.2
	0.300	1.44 . 10 ⁵	3	2.3
	0.200	1.70 . 10 ⁵	6	3.5
	0.100	2.36 . 10 ⁵	4	3.6
<i>trans</i> ClCH ₂ —CH=CH—CH ₂ Cl	0.050	3.03 . 10 ⁵	4	3.6
	0.200	1.89 . 10 ³	3	1.4
	0.100	2.30 . 10 ³	3	4.4
	0.050	2.72 . 10 ³	4	2.9
CH ₂ =CH—CH(OCOCH ₃) ₂	0.300	6.85 . 10 ²	3	0.7
	0.200	7.95 . 10 ²	4	0.1
	0.100	1.02 . 10 ³	4	1.3
	0.050	1.35 . 10 ³	4	0.7

B—Solvant: Méthanol

Composés éthyléniques	k_g^b	n	$\bar{\epsilon}$
HOCH ₂ —CH=CMe ₂	1.82 . 10 ⁵	6	2.9
<i>trans</i> . HO CH ₂ —CH=CHMe	5.83 . 10 ³	4	1.5

^a $k_g = k_g(\text{H}_2\text{O}; \text{NaBr}; 5 \cdot 10^{-4} \text{ HClO}_4; 25^\circ)$ en l.mol.⁻¹ mn.⁻¹

^b $k_g = k_g(\text{MeOH}; 0.2 \text{ NaBr}; 25^\circ)$, en l.mol.⁻¹ mn.⁻¹.

n : nombre d'essais.

$\bar{\epsilon}$: reproductibilité moyenne en %.

Rappel des notations utilisées dans la présente série d'articles

La constante de vitesse k est affectée d'un indice précisant sa nature: k_g constante expérimentale globale,

k_{Br_2} constante de vitesse d'addition du brome libre.

Elle est suivie d'indications entre parenthèses relatives aux conditions de milieu et de température ainsi qu'aux réactifs utilisés. Ainsi:

$k_g(\text{H}_2\text{O}; 0.2 \text{ NaBr}; 25^\circ)$ (propène)

est la constante de vitesse globale du propène mesurée à 25° dans l'eau additionnée de 0.2 mol.l⁻¹ de bromure de sodium.

Le domaine expérimental de réactivité D_e est défini par son amplitude A et sa borne inférieure B exprimées en u.l. : $D_e = A(B)u.l.$

$A = \log k(1) - \log k(n)$, le chiffre 1 étant relatif au composé le plus réactif étudié, n au composé le moins réactif

$B = \log k(n)$.

Un domaine peut être précisé de la même manière qu'une constante de vitesse par des indications données entre parenthèses; ainsi D (MeOH) est un domaine correspondant à des mesures dans le méthanol

Une corrélation homogène $C:C$ relie entre elles deux séries de valeurs $C(\mathcal{F}_i, Sv_0)$ et $C(\mathcal{F}_i, Sv_1)$ d'une même variable de comportement (ici la réactivité). L'ensemble des composés \mathcal{F}_i constitue la population de référence et les deux solvants Sv_0 et Sv_1 différencient les deux séries comparées.

$$[C(\mathcal{F}_i, Sv_0) \xrightarrow{f_{Sv}} C(\mathcal{F}_i, Sv_1)]_{i=0..n}$$

Une corrélation paramétrique relie entre elles une série de valeurs $C(\mathcal{F}_i)$ d'une variable de comportement et une série de valeurs $A(\mathcal{F}_i)$ d'un paramètre d'action (ici les constantes σ^*):

$$[A(\mathcal{F}_i) \xrightarrow{f} C(\mathcal{F}_i)]_{i=0..n}$$

L'indice 0 est affecté à un solvant ou à un composé choisi pour référence

Remerciements— Nous remercions Mademoiselle C. Renault pour sa collaboration technique.

REFERENCES

- ¹ J. E. Dubois et G. Barbier, ^a *J. Chim. Phys.* à paraître; (1968)
- ^b *Tetrahedron Letters* 1217 (1965).
- ² J. E. Dubois et E. Bienvenüe-Goetz, ^a *Tetrahedron Letters* 303 (1965);
- ^b *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2094 (1968).
- ³ J. E. Dubois et G. Mouvier, *Ibid.* 1426 (1968).
- ⁴ J. R. Atkinson et R. P. Bell, *J. Chem. Soc.* 3260 (1963).
- ⁵ R. P. Bell et M. Pring, *Ibid.* (B) 1119 (1966).
- ⁶ N. P. Kanyav, *Zh. obshch. Khim. S.S.S.R.* 29, 841 (1959).
- ⁷ P. D. Bartlett et D. S. Tarbell, *J. Am. Chem. Soc.* 58, 466 (1936).
- ⁸ J. E. Dubois et F. Garnier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1715 (1965).
- ⁹ J. E. Dubois et H. Herzog, *Ibid.* 57 (1963).
- ¹⁰ J. E. Dubois et X. Q. Huynh, *Ibid.* 1436 (1968).
- ¹¹ J. E. Dubois et E. Bienvenüe-Goetz, *Ibid.* (1968).
- ¹² J. E. Dubois, A. Bienvenüe, G. Barbier et H. Tavernier, *C. R. Acad. Sci., Paris* 266, série C, 997 (1968).
- ¹³ H. H. Jaffe, *Chem. Rev.* 53, 191 (1953).
- ¹⁴ R. Daudel, *Tetrahedron* 19, Suppl. 2, 351 (1963).
- ¹⁵ A. Bernhard et L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 1798 et 5834 (1953).
- ¹⁶ H. K. Hall, *Ibid.* 79, 5442 (1957).
- ¹⁷ E. Berliner, M. C. Beckett, E. A. Blommers et B. Newman, *Ibid.* 74, 4940 (1952).
- ¹⁸ N. B. Chapman, J. Shorter et J. H. P. Utley, *J. Chem. Soc.* 1291 (1963).
- ¹⁹ R. W. A. Jones et J. D. R. Thomas, *Ibid.* (B), 661 (1966).
- ²⁰ V. J. Shiner et C. J. Verbanic, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 369 (1957).
- ²¹ B. Gutbezahl et E. Grunwald, *Ibid.* 75, 559 (1953).
- ²² R. W. Taft, E. Price, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Andersen et G. T. Davis, *Ibid.* 85, 3146 (1963).
- ²³ R. W. Taft, E. Price, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Andersen et G. T. Davis, *Ibid.* 85, 709 (1963).
- ²⁴ C. D. Ritchie et E. S. Lewis, *Ibid.* 84, 591 (1962).
- ²⁵ J. E. Dubois, G. Mouvier et E. Bienvenüe-Goetz, à paraître
- ²⁶ R. W. Taft, *Steric effects in organic chemistry* (publié sous la direction de M. S. Newman) chap. 13. Wiley, New York (1956).
- ²⁷ C. D. Ritchie, *J. Phys. Chem.* 65, 2091 (1961).
- ²⁸ C. F. Wilcox et J. C. Mac Intyre, *J. Org. Chem.* 30, 777 (1965).
- ²⁹ F. H. Westheimer, W. A. Jones et R. A. Lad, *J. Chem. Phys.* 10, 478 (1942).
- ³⁰ P. E. Peterson, C. Casey, E. V. P. Tao, A. Agtarap et G. Thomson, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 5163 (1965).

- ³¹ W. Adcock et M. J. S. Dewar, *Ibid.* **89**, 379 (1967).
- ³² J. E. Dubois, P. Alcais et G. Barbier, *J. Electroanal. Chem.* **8**, 359 (1964)
- ³³ J. E. Dubois, R. Uzan et P. Alcais, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 617 (1968)
- ³⁴ R. W. Taft, N. C. Deno et P. S. Skell, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **9**, 291 (1958)