

REACTIVITE DES COMPOSES ETHYLENIQUES—XL

BROMATION—INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DANS LE CAS DE COMPOSES ARYLES: RELATIONS THEORIQUES ET EXPERIMENTALES ENTRE LES CONSTANTES DE SUBSTITUANT, LA CONSTANCE POLAIRE DE REACTION ET LES PARAMETRES D'ACTIVATION

JACQUES-EMILE DUBOIS et MAY MARIE DE FICQUELMONT-LOÏZOS

Laboratoire de Chimie Organique Physique de l'Université Paris VII, associé au C.N.R.S., 1 rue Guy de la Brosse, 75005 Paris, France

(Received in France 26 August 1977; Received in the UK for publication 3 February 1978)

Résumé—Par un examen critique de l'aspect formel de l'influence de la température sur une réaction chimique, on remet en question certains concepts usuels relatifs à la constante de réaction et à la relation isocinétique. La proposition formulée de l'existence de relations non linéaires, au lieu des seules relations linéaires habituelles, entre $\Delta H^\ddagger$ (et $T\Delta S^\ddagger$) et les constantes de substituant repose sur l'hypothèse de la présence de termes communs entre $\Delta H^\ddagger$ et $T\Delta S^\ddagger$ qui s'annulent dans $\Delta G^\ddagger$. Les relations d'énergie libre résultantes restent linéaires sur un certain domaine de température, quel que soit le comportement, isocinétique ou non, du système. Ces propositions sont confirmées par l'étude expérimentale de la bromation de styrènes en milieu méthanolique additionné de bromure de sodium, à de très faibles concentrations de réactifs, réaction ni isocinétique ni isenthalpique ni isoentropique. Pour une série de dérivés para-substitués, les relations observées entre $\Delta H^\ddagger$ (et $T\Delta S^\ddagger$) et σ^+ sont de forme hyperbolique. Les résultats relatifs aux effets de température dans le cas de styrènes et de diphenyl-1,1 éthylènes, outre la confirmation de l'étude formelle, font apparaître des incertitudes liées à l'interprétation trop directe de certains paramètres cinétiques (effet isotopique secondaire du deutérium, valeur de ρ^+ ou de $\Delta S^\ddagger$) dans l'élucidation de la nature du complexe activé de l'étape d'addition électrophile dans la bromation.

Abstract—A critical re-examination of the formal aspect of the temperature effect on a chemical reaction led to a revision of certain usual concepts related to the reaction constant and the isokinetic relationship. The proposal for the possibility that non-linear relations may exist, instead of the mere linear relations usually accepted, between $\Delta H^\ddagger$ (and $T\Delta S^\ddagger$) and the substituent constants lies on the hypothesis of common terms between $\Delta H^\ddagger$ and $T\Delta S^\ddagger$ that cancel out in $\Delta G^\ddagger$. The resulting free energy relationships remain linear over a certain temperature range whatever the behaviour, isokinetic or not, of the system. These proposals are confirmed by the experimental study of styrene bromination in a methanol-sodium bromide medium at very small reactant concentrations, a reaction which is neither isokinetic nor isenthalpic nor isoentropic. For a series of parasubstituted derivatives, the relations observed between $\Delta H^\ddagger$ (and $T\Delta S^\ddagger$) and σ^+ are hyperbolic. The results on the temperature effects in the case of styrenes and 1,1-diphenylethylenes not only support the formal study, but also reveal some ambiguities arising from a too direct interpretation of certain kinetic parameters (deuterium secondary isotope effect, ρ^+ or $\Delta S^\ddagger$ values) in elucidating the nature of the activated complex in the electrophilic addition step of bromination.

La difficulté d'interpréter les paramètres d'activation en phase condensée a fait que l'intérêt a été surtout focalisé sur les relations linéaires d'énergie libre (RLEL) à une température arbitraire (souvent +25°C), les produits réactionnels, la stéréochimie, les effets isotopiques, etc. L'extension prise par ces RLEL, qui relèvent du domaine empirique, a été telle qu'on a été amené à justifier leur existence d'une façon "théorique", en les reliant notamment aux paramètres d'activation. En effet, d'après Bunnett,¹ les variations de la réactivité sont dues à: (1) des variations de $\Delta H^\ddagger$ seule, $\Delta S^\ddagger$ restant constante; (2) des variations de $\Delta S^\ddagger$ seule, $\Delta H^\ddagger$ restant constante; (3) des variations à la fois de $\Delta H^\ddagger$ et de $\Delta S^\ddagger$ avec $\Delta H^\ddagger$ liée linéairement à $\Delta S^\ddagger$ (comportement isocinétique); (4) des variations à la fois de $\Delta H^\ddagger$ et de $\Delta S^\ddagger$ sans que $\Delta H^\ddagger$ et $\Delta S^\ddagger$ soient liées linéairement entre elles. Initialement, par suite de déductions abusives, on a pensé que l'équation de Hammett (RLEL) ne s'applique qu'à des séries réactionnelles isoentropiques, mais il est bien connu que les réactions non isoentropiques sont plus fréquentes que les réactions isoentropiques, si bien

que ce point de vue a dû être révisé^{2,3} surtout après les travaux de Leffler.³ Il a été de plus affirmé^{4,5} que, s'il existe une RLEL pour une série de composés à une température, pour qu'elle soit valable à d'autres températures, il est nécessaire que ΔH et ΔS soient liées linéairement entre elles;⁶ voire, un traitement formel a prévu que cette condition est nécessaire pour qu'une simple RLEL du type Hammett existe même à +25°C. Le comportement isocinétique devient, pour certains auteurs, une loi naturelle à condition qu'il soit appliqué à des familles convenablement choisies;⁶ mais la linéarité entre ΔH et ΔS a été aussi considérée comme la conséquence d'erreurs expérimentales sur les paramètres d'activation,⁷ si bien que Ritchie⁸ a conclu que le comportement thermodynamique peut être classé en trois types selon que: (1) l'équation de Hammett (ou de Taft) et la relation isocinétique sont toutes deux satisfaites; (2) l'équation de Hammett est obéie mais non la relation isocinétique et (3) la relation isocinétique est obéie mais non l'équation de Hammett. Ritchie suggère de considérer que la classe 2), qui est de loin la plus fréquente, est la règle générale pour des relations linéaires d'énergie libre, la constance de ΔS n'étant qu'un cas particulier de cette règle. Exner, pour lever l'am-

⁶ ΔH et ΔS peuvent aussi bien être relatives à des processus d'activation ($\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$) ou d'équilibre (ΔH° , ΔS°).

bigüité sur l'existence effective du comportement isocinétique, a proposé^{4,9} que soit fait un traitement statistique des données dans le cas où la relation ΔH en fonction de ΔS est apparemment linéaire. Mais, que faire quand la relation (ΔH , ΔS), d'une manière évidente, n'est pas linéaire, bien qu'il existe une RLEL parfaitement linéaire pour une série réactionnelle homogène et dans un certain domaine de température?

Cette difficulté nous a incités à mener une étude critique et analytique des effets de la température,¹⁰ sur un modèle de réaction suffisamment simple (absence d'effets stériques par exemple) et, surtout, bien connu par ailleurs: la bromation de styrènes dans le méthanol additionné de bromure de sodium. Dans le présent travail, nous montrerons que l'étude du rôle de la température est indispensable, malgré la grande quantité de matière expérimentale qu'elle nécessite, en révélant les ambiguïtés, voire les contradictions, auxquelles peuvent conduire certains critères, visant à appréhender la nature d'un complexe activé, s'ils négligent ce rôle.

Après avoir montré l'importance de ce rôle, nous considérerons le problème posé par le comportement isocinétique du système sans considérations mécanistiques, donc sans essayer d'élucider la nature du complexe activé de l'étape de vitesse déterminante sur la base des coefficients de température, mais en abordant cette étude sous un angle plus physique. Dans cette optique, nous allons montrer que le lien entre la variation de la constante de réaction et les paramètres d'activation est sans doute évident sur le plan formel, mais l'est moins si l'on considère les données expérimentales. Cet article visera à élucider l'apparente simplicité d'une variation linéaire de $\Delta G^\ddagger$ avec les paramètres σ . En effet, une telle linéarité ne s'accompagne pas nécessairement d'une variation linéaire de $\Delta H^\ddagger$ (ni de $\Delta S^\ddagger$) avec les constantes de substituant, bien que certains traitements formels l'aient établi,^{4,11,12} car il peut exister des termes communs, déterminés par l'expérience pour le moment, entre les lois de variation de $\Delta H^\ddagger$ et de $\Delta S^\ddagger$ avec les sigma, termes qui s'annulent par différence dans $\Delta G^\ddagger$.

RÉSULTATS

Les constantes de vitesse expérimentales^b k_{exp} ont été mesurées dans le méthanol additionné de bromure de sodium à plusieurs concentrations de NaBr (0.05–0.3 M),

^bSouvent appelées k_s dans des publications antérieures.

le brome moléculaire étant produit in situ par électrolyse et les concentrations des réactifs restant toujours très faibles. Dans ces conditions, l'ordre réactionnel est 2 (1 par rapport à l'oléfine et 1 par rapport au brome). Comme dans le cas des alcènes, la constante k_{exp} décroît ici lorsque $[Br^-]$ croît, contrairement à la bromation de styrènes dans l'acide acétique où elle croît si $[Br^-]$ croît, du moins à force ionique variable,^{13,14} alors qu'un sens de variation semblable à celui qui est suivi dans le méthanol est observé à force ionique constante.¹³ La constante composite k_{exp} est reliée à la concentration de NaBr par la relation suivante:^{15,16}

$$k_{exp}(1 + K[Br^-]) = a + b[Br^-] \quad (1)$$

où K est la constante de l'équilibre $Br_2 + Br^- \rightleftharpoons Br_3^-$ qui s'établit spontanément dans le milieu avant introduction du composé éthylénique. Les valeurs de K à différentes températures ont été calculées à partir des résultats de Dubois et Herzog.¹⁷

La constante élémentaire k_{Br_2} de l'addition du brome moléculaire a pu être calculée par extrapolation de (1) à $[Br^-] = 0$, puisque $a = k_{Br_2}$ et que la linéarité de (1) est satisfaite pour tous les composés et à toutes les températures envisagées (coefficients de corrélation r supérieurs à 0.99) (Tableau 1).

Le sens attribué à b dans (1) est controversé,^{18–22} mais, si l'on admet que l'ion Br_3^- —qui existe en équilibre avec Br_2 dans le méthanol¹⁵ à l'exclusion d'autres entités telles que Br_3^{2-} ou Br^+ solvate ou non^{15,24,25} ou encore $BrOH$ ou $BrOMe$ ¹⁵—s'additionne aussi sur la double liaison éthylénique, alors b est égal à $Kk_{Br_3^-}$. Dans le cas des styrènes, contrairement au cas des alcènes,²² le problème de l'intervention ou de la non-intervention de Br_3^- en tant qu'entité réagissante reste encore à élucider. Si l'on suppose ici, comme d'autres auteurs, que Br_3^- réagit aussi avec la double liaison, on détermine les valeurs de " $k_{Br_3^-}$ " (et de $Q = k_{Br_2}/k_{Br_3^-}$) à partir de la pente de la relation (1) (Tableaux 2 et 3). Les valeurs élevées de Q (+25°C) indiquent que l'addition de " Br_3^- " est bien moins importante que celle de Br_2 , aussi bien pour les styrènes que pour les diphenyl-1,1 éthyliènes (Tableau 2 et ref. 26).

Comme dans le cas de la bromation dans l'acide acétique,^{13,14,27} des corrélations linéaires sont observées entre les paramètres structuraux $\sigma^\ddagger$ des styrènes parasubstitués étudiés et diverses grandeurs cinétiques de bromation telles que $\log k_{Br_2}$, $\log k_{exp}$ et $\log "k_{Br_3^-}"$.

Tableau 1. Bromation par Br_2 : influence de la température sur la constante élémentaire k_{Br_2} (en $l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$) dans le méthanol additionné de bromure de sodium

Dérivés	+45°C	+35°C	+25°C	+15°C	+5°C	–5°C
Styrènes						
<i>p</i> -MeO			2.02×10^8	1.51×10^8	1.01×10^8	6.76×10^7
<i>p</i> -Me		1.56×10^6	1.19×10^6		4.79×10^5	3.33×10^5
<i>p</i> -F			9.26×10^4	6.19×10^4	4.38×10^4	2.60×10^4
H	1.88×10^5		9.20×10^4		3.60×10^4	
<i>p</i> -Cl			2.31×10^4	1.20×10^4	5.95×10^3	2.99×10^3
<i>p</i> -Br		2.48×10^4	1.51×10^4	9.02×10^3	4.85×10^3	
<i>cis</i> β -Me			4.76×10^4	3.22×10^4	2.02×10^4	8.82×10^3
<i>trans</i> β -Me			1.96×10^5	1.32×10^5	6.93×10^4	3.57×10^4
(<i>R</i>-Phényl)-1 phényl-1 éthyliènes						
H		3.63×10^6	2.59×10^6		9.46×10^5	
<i>p</i> -Me		3.61×10^7	2.30×10^7		1.08×10^7	6.17×10^6
<i>p</i> -MeO			5.40×10^8	3.60×10^8	2.95×10^8	2.05×10^8

Tableau 2. Influence des substituants sur le rapport $Q = k_{Br_2}/k_{Br_3^-}$ à +25°C dans le méthanol additionné de bromure de sodium

Styrènes	Q	(R-Phényl)-1 phényl-1 éthylènes	Q
<i>p</i> -MeO	143	<i>p</i> -MeO	92
<i>p</i> -Me	59	<i>p</i> -Me	80.7
<i>p</i> -F	42.3		
H	34.8	H	83.8
<i>p</i> -Cl	46.7		
<i>p</i> -Br	43		
<i>cis</i> β -Me	35.5		
<i>trans</i> β -Me	39.7		

Ainsi à +25°C:

$$\log k_{Br_2} = -4.39\sigma^+ + 4.18_8 \quad (r = 0.997) \quad (2)$$

$$\log k_{exp} = -3.99\sigma^+ + 3.58 \quad (r = 0.994) \quad (3)$$

$$\log "k_{Br_3^-}" = -3.70\sigma^+ + 3.26 \quad (r = 0.993) \quad (4)$$

Des relations analogues sont observées à toutes les températures envisagées avec la même séquence de variation d'un substituant à l'autre. La valeur de ρ^+ relative à l'addition de Br_2 (éqn (2)), donnée pour la première fois ici, n'est pas strictement égale à la valeur

tirée de k_{exp} (éqn (3)) ou encore de " $k_{Br_3^-}$ " (éqn (4)), comme on pouvait d'ailleurs s'y attendre étant donné que k_{exp} est une constante composite (éqn (1)). Bien qu'une différence de l'ordre de grandeur de celle qui existe entre les pentes dans (2) et (3) (et compte tenu des valeurs de Q) semble justifier l'emploi fait dans la littérature de k_{exp} plutôt que de k_{Br_2} en vue de l'établissement de relations linéaires d'énergie libre à +25°C, il nous paraît exclu, d'un point de vue théorique, d'utiliser la constante composite k_{exp} pour la détermination des paramètres d'activation.

Les paramètres d'activation relatifs à l'addition de Br_2 , supposés constants dans le domaine de température exploré, ont été calculés (Tableau 4) à partir de la relation de la théorie du complexe activé, compte tenu des unités choisies pour k_{Br_2} :

$$\log k_{Br_2} - \log T = \log \frac{k}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{4.57} - \frac{\Delta H^\ddagger}{4.57T} \quad (5)$$

Etant donné l'incertitude sur l'intervention de Br_3^- sur les styrènes, nous ne discuterons pas ici les valeurs relatives à cet ion (Tableau 5).

L'erreur, ou plutôt la reproductibilité, sur les paramètres d'activation est discutée dans la partie expérimentale, qui donne aussi l'ensemble des valeurs mesurées de k_{exp} ($[Br^-]$, T, structure) (Tableau 11).

Tableau 3. Influence de la température sur la constante de vitesse $k_{Br_2^-}$ relative à la bromation éventuelle par Br_3^- (en $l \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$) dans le méthanol additionné de bromure de sodium

Dérivés	+45°C	+35°C	+25°C	+15°C	+5°C	-5°C
Styrènes						
<i>p</i> -MeO			1.41×10^6	1.02×10^6	6.15×10^5	3.57×10^5
<i>p</i> -Me		6.47×10^4	2.01×10^4		9.56×10^3	3.47×10^3
<i>p</i> -F			2.19×10^3	1.54×10^3	6.69×10^2	4.53×10^2
H	7.74×10^3		2.64×10^3		4.37×10^2	
<i>p</i> -Cl			4.95×10^2	2.65×10^2	1.40×10^2	6.47×10^1
<i>p</i> -Br		7.16×10^2	3.51×10^2	1.72×10^2	7.96×10^1	
<i>cis</i> β -Me			1.34×10^3	7.89×10^2	4.01×10^2	2.84×10^2
<i>trans</i> β -Me			4.94×10^3	2.61×10^3	1.53×10^3	8.39×10^2
(R-Phényl)-1 phényl-1 éthylènes						
H		1.15×10^5	3.09×10^4		1.41×10^4	
<i>p</i> -Me		4.42×10^5	2.85×10^5		6.77×10^4	4.57×10^4
<i>p</i> -MeO			5.87×10^6	3.65×10^6	1.92×10^6	1.22×10^6

Tableau 4. Influence du substituant sur les paramètres d'activation de la bromation par Br_2 (milieu: MeOH + NaBr)

Dérivés	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mole)	$\Delta S^\ddagger$ (u.e.)	$TAS^\ddagger$ (298 K) (kcal/mole)	$\Delta G^\ddagger$ (298 K) (kcal/mole)	σ^+
Styrènes					
<i>p</i> -MeO	5.29 ± 0.30	-10.83 ± 1.17	-3.229	8.52	-0.778
<i>p</i> -Me	5.91 ± 0.13	-19.08 ± 0.30	-5.687	11.60	-0.311
<i>p</i> -F	6.05 ± 0.16	-23.58 ± 0.40	-7.028	13.07	-0.073
H	6.68 ± 0.61	-21.56 ± 1.95	-6.426	13.11	0.000
<i>p</i> -Cl	10.28 ± 0.30	-12.17 ± 1.10	-3.628	13.91	+0.114
<i>p</i> -Br	8.64 ± 0.15	-18.50 ± 0.35	-5.512	14.15	+0.150
<i>cis</i> β -Me	8.25	-17.37	-5.178	13.43	
<i>trans</i> β -Me	8.59	-13.45	-4.01	12.60	
(R-Phényl)-1 phényl-1 éthylènes					
H	7.15	-13.38	-3.98	11.13	
<i>p</i> -Me	6.33	-11.63	-3.46	9.79	
<i>p</i> -MeO	4.35	-12.17	-3.63	7.98	

Tableau 5. Paramètres d'activation relatifs à l'addition éventuelle de Br_2^- (milieu: MeOH + NaBr)

Dérivés	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mole)	$\Delta S^\ddagger$ (u.e.)	$TAS^\ddagger$ (298 K) (kcal/mole)
<i>Styrènes</i>			
<i>p</i> -MeO	6.80	-15.6	-4.65
<i>p</i> -Me	11.20	-8.24	-2.46
<i>p</i> -F	8.25	-23.55	-7.02
H	12.08	-10.76	-3.21
<i>p</i> -Cl	10.15	-20.20	-6.02
<i>p</i> -Br	11.84	-15.19	-4.52
<i>cis</i> β -Me	7.87	-25.97	-7.74
<i>trans</i> β -Me	8.72	-20.51	-6.11
<i>(R-Phényl)-1</i> <i>phényl-1</i> <i>éthylènes</i>			
<i>p</i> -Me	9.22	-10.88	-3.24
<i>p</i> -MeO	7.91	-9.10	-2.71

DISCUSSION

Influence de la température sur la signification de certains critères mécanistiques

Il est admis dans la littérature que le complexe activé de l'étape de vitesse déterminante pour la bromation des styrènes^{13,28-31} et des diphenyl-1,1 éthylènes^{26,32-34} est un ion carbonium, contrairement au cas des alcènes pour lesquels le complexe activé est un ion bromonium^{35,36} précédé ou non d'un complexe de transfert de charge.^{35,37} Ces conclusions ont été tirées d'études stéréochimiques, cinétiques, isotopiques ou autres, en appliquant implicitement certains critères (rassemblés dans la réf. 38) par un raisonnement analogique. Mais si l'on réexamine l'applicabilité de ces critères, on s'aperçoit que la bromation, du moins celle des styrènes, pose encore des problèmes. A titre d'exemple, considérons rapidement deux sortes de critères: ceux qui relèvent de la cinétique et ceux qui relèvent de la thermodynamique, dans le cas de l'addition de Br_2 sur des styrènes.

*Critères cinétiques**(a) Effet isotopique secondaire du deutérium.*

Données: Valeur du rapport isotopique³¹ pour le styrène α -d dans l'acide acétique à $+40^\circ\text{C}$ = 0.97. Valeur du rapport isotopique (présent travail) dans le méthanol à $+25^\circ\text{C}$: $k_{\text{Br}_2}^{\text{H}}/k_{\text{Br}_2}^{\text{D}}$ = 0.98 pour le styrène α -d et $k_{\text{Br}_2}^{\text{H}}/k_{\text{Br}_2}^{\text{D}}$ = 0.84 pour le styrène β -d₂.

*Conclusion tirée*³¹ en faveur de la formation d'un ion carbonium ouvert, à partir de la valeur proche de l'unité dans l'acide acétique.

Mais un doute apparaît sur la validité de cette simple comparaison du rapport isotopique par rapport à l'unité quand on évalue l'influence de la température, qui s'avère ici importante (Tableau 6). Dans le cas du styrène α -d, elle suit en première approximation la relation suivante (le point à $+15^\circ\text{C}$ a été écarté):

$$\log (k_{\text{Br}_2}^{\text{H}}/k_{\text{Br}_2}^{\text{D}}) = 0.38 \times 10^3 \frac{1}{T} - 1.30 \quad (r = 0.996) \quad (6)$$

ce qui entraîne que le rapport isotopique devient supérieur à l'unité quand T décroît.

³¹L'emploi d'une méthode de mesure différente semble ici avoir une influence secondaire, puisqu'il a été vérifié que des résultats comparables (aux erreurs expérimentales près) sont obtenus au moyen du concentrostat coulométrique, de la spectroscopie, de la couloampérométrie et de la potentiométrie.⁴²

Tableau 6. Influence de la température sur l'effet isotopique secondaire du deutérium pour la bromation du styrène α -d par le brome moléculaire dans le méthanol additionné de bromure de sodium: changement d'un effet isotopique inverse en un effet isotopique direct

$k_{\text{Br}_2}^{\text{H}}/k_{\text{Br}_2}^{\text{D}}$	$^\circ\text{C}$
0.81	40
0.87	35
0.98	25
0.95	15
1.17	5
1.32	-5

Donc, pour comparer directement avec l'acide acétique, il faut déterminer le rapport isotopique à $+40^\circ\text{C}$ pour un même dérivé, soit ici le styrène α -d (directement à partir des constantes de vitesse et non de la relation (3) qui n'est qu'approchée): cette valeur ainsi calculée (= 0.81) est loin du rapport de 0.97 dans l'acide acétique. Remarquons que cette dernière valeur a été mesurée par une méthode compétitive, alors que nous utilisons une méthode directe de mesure séparée de k_{H} et de k_{D} ; cette différence de mode de mesure peut se répercuter sur la valeur de $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$, la méthode directe donnant une indication plus réaliste sur le rapport. A supposer que le mode de mesure n'intervienne pas, on pourrait interpréter la différence du rapport isotopique observée à la même température dans l'acide acétique et le méthanol, en invoquant une modification de la nature du complexe activé entre ces deux solvants. Cependant, d'autres données indiquant plutôt une similitude, cette différence serait plutôt due à l'influence du milieu réactionnel. Quant à l'influence de la température, prévue par la théorie sur les effets isotopiques, influence qui se traduit par une inversion de l'effet isotopique, elle ne peut être interprétée quantitativement pour le moment sur la base d'un seul composé et nous nous proposons d'étendre cette étude à d'autres styrènes *para*-substitués - α deutériés.

(b) RLEL et rô.

Données: RLEL pour l'addition de Br_2 sur les styrènes *para*-substitués avec σ^+ et une valeur $\rho^+ = -4.39$ à $+25^\circ\text{C}$ dans le méthanol; valeur proche de celle de la solvolysse des chlorures de tertio-cumyle.³⁹

Conclusion possible: en faveur de la formation d'un ion carbonium ouvert.

Cependant, une comparaison entre les constantes polaires de différentes réactions est rendue délicate par le fait que divers facteurs peuvent les influencer: solvant, température, population étudiée, conditions expérimentales; une comparaison directe requiert donc la prise en considération du contexte expérimental. L'influence de ce contexte est explicitée,⁶ dans le cas de la bromation des styrènes, dans le Tableau 7 qui donne un aperçu des valeurs de ρ^+ à $+25^\circ\text{C}$ données dans la littérature et dans le présent travail. Par exemple, des valeurs très différentes de ρ^+ sont déduites, dans l'acide acétique, de l'emploi de k_{Br_2} (= -4.83) et de k_{acp} (= -3.34 pour $\text{AcOH} + 0.5 \text{ M LiBr}$). Une différence dans la population des composés

Tableau 7. Les différentes valeurs de ρ^+ , à + 25°C, déterminées pour la bromation de styrènes substitués sur le noyau dans des solvants hydroxylés

Référence	Méthode de mesure	Constante de vitesse	Composés étudiés	σ^+ utilisées	Solvant	ρ^+
Yates <i>et al.</i> ²⁷	Stopped-flow	élémentaire, 2 ^e ordre: k_2	4-NO ₂ ; 3-NO ₂ ; 3,4-Cl ₂ ; 3-Cl; 4-Br; H; 4-F; 4-Me	σ^{+39}	AcOH anhydre	-4.83
			4-NO ₂ ; 3-NO ₂ ; 3,4-Cl ₂ ; 3-Cl; 4-Br; H; 4-F			-4.6
Ropars ²⁸	Concentrostat coulométrique et spectrophotométrie	k_{cat}	4-NO ₂ ; 3-NO ₂ ; 3-CF ₃ ; 3,4-Cl ₂ ; 3-Cl; 3-Br; 3-F; 4-Br; 4-Cl; H; 4-F; 3-Me; β -naphthyl; 4-Me; 4-MeO	σ^{+39}	MeOH + 0.2 N NaBr	-3.81
			4-NO ₂ ; 3-NO ₂ ; 3,4-Cl ₂ ; 3-Cl; 3-F; H; 3-Me; 4-Me; 4-MeO	σ^{+39}	AcOH + 0.5 M LiBr	-3.34
			4-NO ₂ ; 3-NO ₂ ; 3,4-Cl ₂ ; 3-Cl; 3-F; H; 3-Me; 4-Me; 4-MeO	σ^{+39}	MeOH + 0.2 N NaBr	-3.84
Dubois et Schwarcz ⁴¹	Concentrostat coulométrique	k_{cat}	H; 4-F; 3-Me; 4-MeO; 4-Me; et vinyl-2 naphthalène	4-F: 0.02 4-Me: 0.280 4-MeO: 0.740 (différents d'ici)	MeOH + 0.2 N NaBr	-4.30
Présent travail	Potentiométrie et couloampérométrie	k_{cat}	4-MeO; 4-Me; 4-F; H; 4-Cl; 4-Br; 3-Cl	σ^{+39}	MeOH + 0.2 N NaBr	-3.99
Présent travail	Potentiométrie et couloampérométrie	k_{cat}	4-MeO; 4-Me; 4-F; H; 4-Cl; 4-Br; 3-Cl	σ^{+39}	MeOH + x NaBr si x = 0	-4.18
Présent travail	Potentiométrie et couloampérométrie	k_{cat}	4-MeO; 4-Me; 4-F; H; 4-Cl; 4-Br	σ^{+39}	MeOH + x NaBr si x = 0	-4.39

se répercute sur ρ dans l'acide acétique²⁷ par exemple (passant de -4.6 à -4.8 par suite de la présence d'un styrène *para*-substitué par un groupe méthyle). Notons que la solvation influe sur la partie anionique du complexe activé³³⁻³⁵ ce qui se traduit, en première approximation, par une faible différence entre les valeurs de ρ pour l'acide acétique et le méthanol. L'influence de la température sur ρ^+ sera examinée plus loin.

Critères thermodynamiques. L'ambiguïté à laquelle peuvent conduire ces critères, appliqués à la bromation des styrènes, devient évidente quand on considère les entropies d'activation.

Dans l'hypothèse d'une unicité de mécanisme, d'après les valeurs de $\Delta S^\ddagger$ observées, on peut conclure l'alternative suivante:

(a) ou bien le complexe activé ressemble à un ion carbonium, si l'on considère les valeurs de $\Delta S^\ddagger$ entre -10 et -13 ue approximativement (Tableau 4). Ceci est d'autant plus plausible que, pour les diphenyl-1,1 éthyènes, il existe d'autres présomptions en faveur d'un ion ouvert;^{26,32,34} de plus, l'hypothèse de l'intervention d'un ion carbonium avec charge sur C_α dans le cas du *trans* β -méthylstyrène est étayée par le fait que l'isomère *trans* est plus réactif que l'isomère *cis* aussi bien dans le méthanol ($k_{Br_2}^{cis}/k_{Br_2}^{trans} = 0.24$ indépendamment de T (Tableau 8)) que dans l'acide acétique à $+25^\circ\text{C}$ ($= 0.72$ calculé à partir des valeurs de la réf. 36), si l'on admet ceci comme critère mécanistique;³⁸ et aussi par une récente étude basée sur la comparaison de *trans* β -méthylstyrènes et d'alcènes monosubstitués correspondants⁴⁶ dans le méthanol, malgré une conclusion contraire tirée récemment dans le cas de l'acide acétique.⁴⁷

(b) ou bien le complexe activé a la structure d'un ion ponté, si l'on considère les valeurs de $\Delta S^\ddagger$ entre -21 et -23 ue approximativement (Tableau 4), valeurs qui sont proches des valeurs observées pour des alcènes dans les mêmes conditions expérimentales⁴⁸ pour lesquels on admet un ion ponté. Cependant, dans l'acide acétique³⁰ où les valeurs sont encore plus négatives (Tableau 9) d'autres données étayent ou justifient l'hypothèse d'un ion ouvert.

Devant une telle situation, on pourrait certes penser qu'il existe une évolution profonde de la nature du complexe activé d'un styrène à l'autre, passant d'un ion carbonium à un ion bromonium, mais une telle hypothèse serait à écarter, comme ceci a été montré par Dubois et Ruasse⁴⁹ à l'aide de données sur les RLEL qui permettent de penser que le complexe activé de la bromation reste un ion α -aryl carbonium pour toute une population de styrènes allant du dérivé *p*-OMe au dérivé *p*-NO₂.⁴ De plus, l'analyse plus fine du problème qui est fournie par une étude thermodynamique confirme ce point de vue, puisqu'une relation régulière a été trouvée entre $\Delta S^\ddagger$ et σ^+ pour la série des dérivés *para* du styrène (vide *infra* et ref. 10).

Influence de la température sur la constante polaire de réaction: données expérimentales et aspect formel

Ces quelques exemples explicitent les limites des critères cinétiques et thermodynamiques, qui, appliqués séparément, ne donnent que des réponses non définitives. Ils montrent de plus que l'importance du facteur température ne saurait être négligée.

Tableau 8. Absence d'effet de température sur le rapport $k_{Br_2}^{cis}/k_{Br_2}^{trans}$ pour le couple des β -méthylstyrènes (milieu: MeOH + NaBr)

$k_{Br_2}^{cis}/k_{Br_2}^{trans}$	$\theta^\circ\text{C}$
0.24	25
0.24	15
0.29	5
0.25	-5

Tableau 10. Variation de la constante polaire de réaction relative à l'addition de Br₂ sur une série de styrènes *para*-substitués (milieu: MeOH + NaBr)

ρ^+	$\theta^\circ\text{C}$
-4.300	35
-4.39 ₂	25
-4.51 ₁	15
-4.62 ₁	5
-4.72 ₅	-5

Tableau 9. Influence du solvant sur les paramètres d'activation pour l'addition du brome moléculaire sur des styrènes

Substituant	AcOH ^{a,d}		MeOH ^{b,c}	
	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mole)	$\Delta S^\ddagger$ (u.e.)	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mole)	$\Delta S^\ddagger$ (u.e.)
4-NO ₂ ^c	9.0	-39.5	—	—
3,4-di-Cl ₂	8.5 $\pm$ 1.1	-34.8 $\pm$ 3.6	—	—
H	4.7 $\pm$ 0.7	-37.6 $\pm$ 2.3	6.68 $\pm$ 0.61	-21.6 $\pm$ 1.95

^a Acide acétique anhydre. ^b Méthanol + NaBr. ^c Mesures à deux températures seulement. ^d Réf. 27. ^e Présent travail.

⁴ Des résultats récents ont cependant montré que pour des substituants bien plus électro-attracteurs que *p*-Cl ou *p*-Br, une légère participation d'un ion bromonium, en plus de l'ion carbonium, n'est pas à exclure (Dubois, Ruasse et Argile, *Tetrahedron letters*, 177 (1978)).

Relation expérimentale entre ρ^+ et la température. Sur le plan expérimental, si l'on admet que σ^+ est indépendant de T , l'influence du facteur température sur la réactivité pour la série des styrènes *para*-substitués, se traduit par une variation linéaire croissante de ρ^+ (ou en

valeur absolue décroissante) lorsque T croît (Tableau 10) suivant la relation:

$$\rho^* = -0.89 \times 10^3 \frac{1}{T} - 1.41 \quad (r = 0.998) \quad (7)$$

De même pour l'ordonnée à l'origine:

$$\log k_0 = -1.82 \times 10^3 \frac{1}{T} + 10.92 \quad (r = 0.999) \quad (8)$$

Donc, pour chacun des substituants i étudiés, l'influence combinée de T et de la structure se traduit par:

$$\log k_{\text{Br}_2, i}^T = \left(-0.89 \times 10^3 \frac{1}{T} - 1.41 \right) \sigma_i^+ + \left(-1.82 \times 10^3 \frac{1}{T} + 10.92 \right) \quad (9)$$

La pente dans l'équation (7) se trouve dans la plage de variation de ρ avec T^{-1} observée pour d'autres réactions électrophiles, comme nous l'avons re-calculé à partir des données de la littérature;^{50,51} mais ceci n'est qu'une indication, car une comparaison directe significative n'est pas réalisable étant donné que les réactions et les solvants sont par trop différents des nôtres. Quant à la bromation dans l'acide acétique, la matière expérimentale disponible dans la littérature ne permet pas non plus une comparaison.²⁷

Aspect formel: lien entre ρ^* et les paramètres d'activation. Plusieurs tentatives ont été faites, sur le plan formel, pour relier la variation de ρ avec T^{-1} aux paramètres thermodynamiques. Elles sont basées, dans l'ensemble, sur l'égalisation de l'équation d'une RLEL (Hammett par exemple) et de l'équation de Gibbs, compte tenu de l'équation de Van't Hoff et en considérant toujours que σ , ΔH et ΔS (ces dernières dans le domaine thermique étudié), ne dépendent pas de T . Ces traitements conduisent à la conclusion que ΔH et ΔS sont proportionnelles à σ (à ΔG et entre elles).^{4,11,12}

En effet, en dérivant par rapport à T l'équation du complexe activé et une RLEL de la forme:

$$\log k_{ij} = \log k_{0j} + \rho_j \sigma_i \quad (10)$$

(substituant i et réaction j), on obtient, dans l'hypothèse où $\Delta H^\ddagger$ est constante vis-à-vis de T dans le domaine thermique étudié:

$$\Delta H_{ij}^\ddagger = \Delta H_{0j}^\ddagger + \left(2.303RT^2 \frac{\partial \rho_j}{\partial T} \right) \sigma_i \quad (11)$$

relation qui laisse prévoir que $\Delta H_{ij}^\ddagger$ se déduit de $\Delta H_{0j}^\ddagger$ au moyen d'une valeur incrémentale; ce qui conduit pour les valeurs ainsi calculées dans le cas des styrènes para-substitués à une droite en fonction de σ^+ (Fig. 1). Or, il est évident que cette droite est loin de la forme de courbe observée expérimentalement pour $\Delta H^\ddagger$ mesurée. Un raisonnement analogue s'applique à l'entropie et conduit aux mêmes conclusions en vertu de l'éqn (12):

$$\Delta S_{ij}^\ddagger = \Delta S_{0j}^\ddagger + 2.303R \left(\rho_j + T \frac{\partial \rho_j}{\partial T} \right) \sigma_i \quad (12)$$

Bien que ce raisonnement semble se vérifier dans certaines réactions (cf. travaux de Hepler¹¹), de

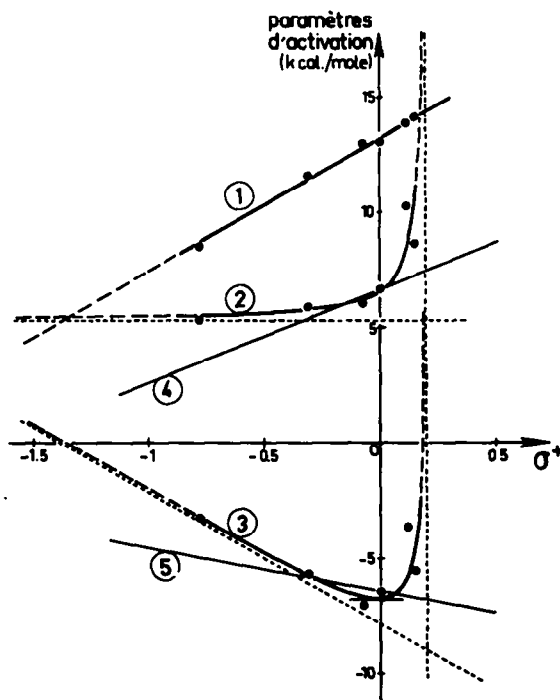


Fig. 1. Fonctions Y (courbe 2), X_{298} (courbe 3) et $Z_{298} = Y - X_{298}$ (droite 1) traduisant la variation, avec les constantes de substituant, de $\Delta H^\ddagger$, $T\Delta S_{298}^\ddagger$ (à $T = 298$ K) et $\Delta G_{298}^\ddagger$ pour la bromation, par le brome moléculaire, de styrènes para-substitués dans le méthanol additionné de bromure de sodium. 1-3, ●: points expérimentaux; lignes pleines: courbes calculées à partir des eqns (19), (21) et (23); 4, terme enthalpique calculé à partir de l'éqn (11); 5, terme entropique calculé à partir de l'éqn (12); multipliée par 298K.

nombreuses réactions ne montrent pas de variation linéaire de $\Delta H^\ddagger$ (et $\Delta S^\ddagger$) avec les constantes de substituant,^{12,52} malgré le caractère de généralité des équations de départ (10-12). Ceci en fait n'est pas surprenant, car il ne faut pas oublier qu'une RLEL est une relation de corrélation, ce qui revient à dire que chaque fois que σ change, le système change et on a affaire à une autre réaction (du même type certes!) avec un autre composé alors qu'une équation thermodynamique (Gibbs ou Van't Hoff) s'applique à un système donné. Faire une égalisation entre elles ex-abrupto, c'est-à-dire décrire une opération discontinue par une fonction mathématique continue, requiert donc des précautions, puisque $\Delta H^\ddagger$ et $\Delta S^\ddagger$ peuvent être des fonctions des sigma. Dans le cas de l'enthalpie par exemple, la variation $\Delta(\Delta H_{ij}^\ddagger)$ peut être: (1) soit nulle; (2) soit de la forme $\Delta(\Delta H_{ij}^\ddagger) = a\sigma + b$; (3) soit encore une fonction quelconque de σ ; (4) soit encore une variation aléatoire avec σ , du moins à l'état actuel des connaissances.

Constantes de substituant et paramètres d'activation

Les considérations exposées ci-dessus montrent que l'existence d'une relation linéaire d'énergie libre (ici du type Hammett) n'implique pas nécessairement que l'enthalpie et l'entropie d'activation soient des fonctions linéaires de σ . De plus, il n'est pas nécessaire que $\Delta H^\ddagger$ et $\Delta S^\ddagger$ soient liés linéairement entre elles pour qu'une RLEL existe, contrairement à certaines déductions de la littérature (par exemple ref. 4). Nous avons montré ce point de vue dans le cas de la bromation des styrènes par Br_2 partant des observations expérimentales suivantes

*Les coefficients dans (8) sont légèrement différents des coefficients expérimentaux du styrène étant donné le mode de calcul différent.

relatives à une série homogène de styrènes parasubstitués:

(1) Il existe une RLEL à toutes les températures envisagées.

(2) ρ^+ varie linéairement avec T^{-1} .

(3) Les relations $\log k_{Br_2,1}^T$ en fonction de $\log k_{Br_2,1}^T$ (valeurs expérimentales et non pas calculées sur la base de (9)) sont parfaitement rectilignes sur un certain domaine de sigma avec cependant une ambiguïté pour les points correspondant à *p*-Br et *p*-Cl; ici, on pourrait s'attendre à une relation isocinétique réelle mais partielle. Une linéarité entre $\log k^T$ et $\log k^T$, sur un domaine de température suffisamment grand,⁷ serait en effet⁸ une expression statistiquement correcte de la relation isocinétique. Ce point de vue peut paraître litigieux, car l'existence de la relation (9) implique nécessairement une variation linéaire de $\log k_{Br_2,1}^T$ avec $\log k_{Br_2,1}^T$ quel que soit le comportement, isocinétique ou non, du système.

(4) L'absence de relation isocinétique est confirmée par le fait que les droites $\log k_{Br_2,1}$ en fonction de T^{-1} ne présentent pas un seul point d'intersection (Fig. 3), l'existence d'un tel point étant considérée par Exner⁴ et Petersen⁷ comme un critère de comportement isocinétique exempt de problèmes d'ordre statistique.

(5) L'absence de relation isocinétique apparaît clairement sur la Fig. 4, où les points expérimentaux ne se placent évidemment pas sur une même droite, mais, à la rigueur, tendraient à se répartir sur deux "pseudo-droites".⁸

Cette contradiction entre les points 1 et 2 d'une part et les points 4 et 5 de l'autre (le point 3 demeurant in-

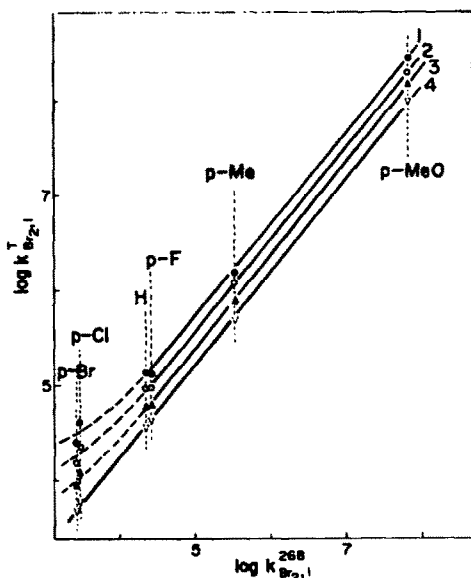


Fig. 2. Comportement isocinétique du système "Br₂ + styrènes parasubstitués" dans le méthanol exprimé dans les coordonnées $\log k^T$ en fonction de $\log k^T$. Courbe: (1) $T = 308$ K; (2) $T = 296$ K; (3) $T = 288$ K; (4) $T = 278$ K.

⁷On voit sur la Fig. 2 que la corrélation pour $\Delta T = 10$ (courbe 4) est bien meilleure que pour $\Delta T = 30$ (courbe 1).

⁸Il est évident que l'addition du brome moléculaire sur ces styrènes dans le méthanol n'est ni isentropique ni isenthalpique. Yates affirme²⁷ que dans l'acide acétique cette réaction est isentropique, mais il n'a étudié que 3 composés (H; 3,4-Cl₂; et 4-NO₂), et il n'est pas improbable qu'une étude sur d'autres composés révèle, dans ce solvant, un comportement semblable à celui qui est observé dans le méthanol.

Tableau 11. Constantes de vitesse du second ordre k_{Br_2} mesurée expérimentalement pour la bromation de la liaison C=C de styrènes et de diphenyl-1,1 éthyènes, à différentes concentrations de NaBr dans le méthanol. Chaque valeur est la moyenne de plusieurs mesures

$\theta^\circ\text{C}$	$k_{Br_2}(\text{l mol}^{-1} \text{ min}^{-1})$ pour différentes concentrations de NaBr			
	0.05 N	0.1 N	0.2 N	0.3 N
para-Méthoxy styrène				
+25	2.12×10^7	1.19×10^7	6.80×10^6	5.00×10^6
+15		7.76×10^6	4.49×10^6	3.33×10^6
+5	8.03×10^6	4.51×10^6	2.60×10^6	1.94×10^6
-5	4.58×10^6	2.54×10^6	1.45×10^6	1.10×10^6
para-Méthyl styrène				
+35		1.55×10^5	1.10×10^5	9.60×10^4
+25		8.18×10^4	5.04×10^4	4.14×10^4
+5	4.22×10^4		1.83×10^4	1.58×10^4
-5	2.22×10^4	1.48×10^4	9.43×10^3	6.97×10^3
para-Fluoro styrène				
+25	1.09×10^4	7.05×10^4	4.58×10^4	3.81×10^4
+15	6.54×10^3	4.32×10^3	3.00×10^3	2.44×10^3
+5	3.66×10^3	2.41×10^3	1.56×10^3	1.21×10^3
-5	1.98×10^3	1.30×10^3	9.06×10^2	7.21×10^2
Styrène				
+45	3.00×10^4	2.06×10^4	1.40×10^4	
+25	1.14×10^4	7.23×10^3	5.12×10^3	4.21×10^3
+5	3.06×10^3	1.82×10^3	1.13×10^3	
para-Chloro styrène				
+25	2.64×10^3	1.71×10^3	1.12×10^3	8.91×10^2
+15	1.24×10^3	8.09×10^2	5.47×10^2	4.40×10^2
+5	5.61×10^2	3.71×10^2	2.53×10^2	2.16×10^2
-5	2.44×10^2	1.60×10^2	1.15×10^2	0.95×10^2
para-Bromo styrène				
+35	3.36×10^3	2.20×10^3	1.45×10^3	1.21×10^3
+25	1.79×10^3	1.13×10^3	7.40×10^2	6.16×10^2
+15	9.36×10^2	5.55×10^2	3.86×10^2	3.04×10^2
+5	4.29×10^2	2.66×10^2	1.73×10^2	1.42×10^2
cis-β-Méthyl styrène				
+25	5.70×10^3	3.86×10^3	2.62×10^3	2.15×10^3
+15	3.35×10^3	2.25×10^3	1.56×10^3	1.25×10^3
+5	1.81×10^3	1.18×10^3	8.08×10^2	6.54×10^2
-5	6.91×10^2	4.59×10^2	3.24×10^2	2.64×10^2
trans β-Méthyl styrène				
+25	2.28×10^4	1.55×10^4	1.00×10^4	8.32×10^3
+15	1.43×10^4	8.04×10^3	5.67×10^3	4.62×10^3
+5	6.31×10^3	4.26×10^3	2.91×10^3	2.40×10^3
-5	3.07×10^3	2.01×10^3	1.34×10^3	1.25×10^3
Styrène α-d				
+35	1.98×10^4	1.20×10^4	7.92×10^3	6.23×10^3
+25	1.09×10^4	6.67×10^3	4.37×10^3	3.49×10^3
+15	6.10×10^3	3.66×10^3	2.35×10^3	1.88×10^3
+5	2.92×10^3	1.67×10^3	1.17×10^3	9.80×10^2
-5	1.35×10^3	8.19×10^2	5.39×10^2	4.67×10^2
Diphenyl-1,1 éthyène				
+35	5.28×10^5	3.14×10^5	2.27×10^5	
+25	2.61×10^5	1.71×10^5	1.03×10^5	7.42×10^4
+5	8.11×10^4	5.16×10^4	3.21×10^4	
(Méthyl-4 phényl)-1 phényl-1 éthyène				
+35	4.35×10^6	2.52×10^6	1.62×10^6	1.15×10^6
+25	2.53×10^6	1.49×10^6	8.80×10^5	6.99×10^5
+5	8.60×10^5	4.84×10^5	2.78×10^5	2.09×10^5
-5	4.25×10^5	2.52×10^5	1.42×10^5	1.15×10^5
(Méthoxy-4 phényl)-1 phényl-1 éthyène				
+25	3.33×10^7	2.05×10^7	1.53×10^7	1.53×10^7
+15	3.35×10^7	2.05×10^7	1.16×10^7	9.21×10^6
+5	2.37×10^7	1.32×10^7	7.64×10^6	5.76×10^6
-5	1.39×10^7	7.89×10^6	4.59×10^6	3.47×10^6

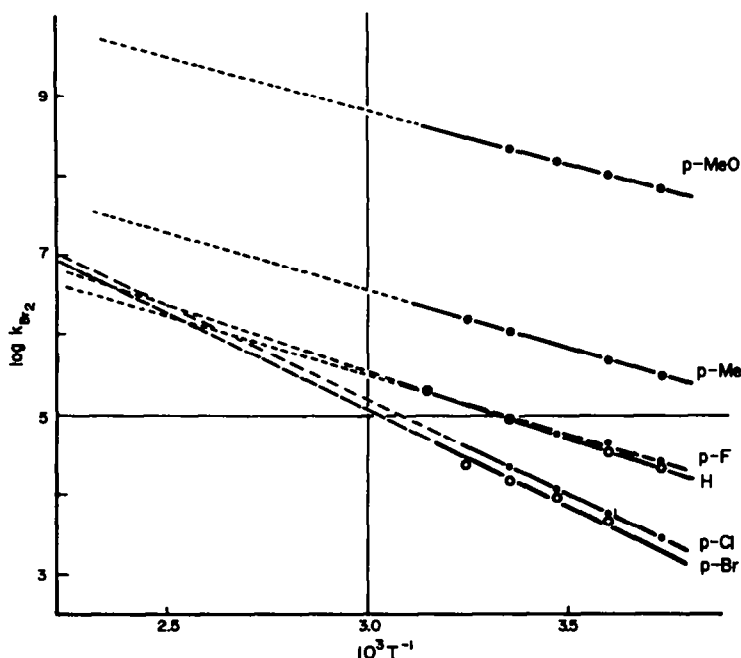


Fig. 3. Comportement non isocinétique de système "Br₂ + styrènes para-substitués" exprimé dans les coordonnées $\log k_{Br_2} = f(T^{-1})$.

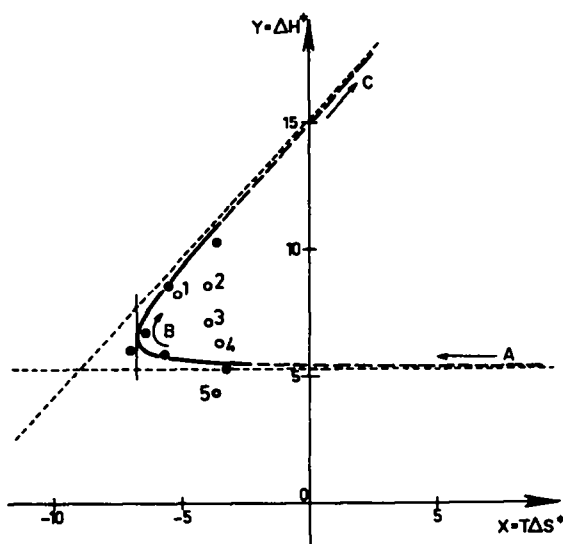


Fig. 4. Comportement réel de l'addition du brome moléculaire sur des aryl-éthylènes dans le méthanol additionné de bromure de sodium. Courbe (Y, X_{298}) calculée point-par-point à partir des éqns (19) et (23) pour des styrènes para-substitués. Existence de plusieurs familles de réactions. ●, Points expérimentaux; ABC: courbe calculée (sens des σ^+ croissants) pour la série des styrènes para-substitués. 1, cis β -méthyl styrène; 2, trans β -méthyl styrène; 3, diphenyl-1,1 éthylène; 4, (*p*-méthyl phényl)-1 phényl-1 éthylène; 5, (*p*-méthoxy phényl)-1 phényl-1 éthylène.

certain) n'est en fait qu'apparente et s'élimine si l'on considère que $\Delta H^\ddagger$ et $\Delta S^\ddagger$ peuvent être des fonctions de σ^+ , comme on l'a vu plus haut (toujours dans l'approximation que $\Delta H^\ddagger$ et $\Delta S^\ddagger$ ne dépendent pas de T dans le domaine thermique étudié). Donc, toute relation entre ces deux grandeurs est une relation paramétrique au sens mathématique du terme et il devient nécessaire de déterminer séparément leur loi de variation avec les

constantes de substituant. C'est ce que nous avons fait dans le cas des styrènes, en abordant le problème directement: nous avons considéré $\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$ et $\Delta S^\ddagger$ (ou mieux $T\Delta S^\ddagger$) et σ^+ , sans faire intervenir ρ^+ .

Ainsi, partant des constatations expérimentales et de l'idée que $\Delta H^\ddagger$ et $T\Delta S^\ddagger$ sont des fonctions de σ^+ , nous avons supposé que ces deux grandeurs doivent nécessairement avoir des termes communs qui s'annulent par différence pour donner une variation linéaire de $\Delta G^\ddagger$ avec les σ^+ , linéarité observée expérimentalement. On a ainsi le système d'équations suivant:

$$Z = \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger = A\sigma^+ + B \quad (13)$$

$$Y = \Delta H^\ddagger = A_1\sigma^+ + B_1 + f(\sigma^+) \quad (14)$$

$$X = T\Delta S^\ddagger = A_2\sigma^+ + B_2 + f(\sigma^+) \quad (15)$$

où $f(\sigma^+)$ serait une fonction quelconque commune à $\Delta H^\ddagger$ et à $T\Delta S^\ddagger$; si bien que:

$$Z = Y - X = \Delta G^\ddagger = (A_1 - A_2)\sigma^+ + (B_1 - B_2) = A\sigma^+ + B. \quad (16)$$

Les éqns (14) et (15) peuvent être de la forme: $Y = f(\sigma^+)$ et $X = A_2\sigma^+ + f(\sigma^+)$ et vice-versa. Nous avons adopté les notations X, Y et Z pour bien insister sur le fait qu'il s'agit à ce niveau de fonctions, correspondant bien sûr à une opération physique discontinue.

Equation empirique pour la variation de $Y = \Delta H^\ddagger$ avec σ^+ . Une forme analytique possible de la courbe expérimentale correspondant à la variation de l'enthalpie entre les 6 styrènes para-substitués est celle d'une branche d'hyperbole, car nous avons vérifié que la variation du produit $\sigma^+ \cdot \Delta H^\ddagger$ avec σ^+ est une droite de la forme:

$$\sigma_1^+ \cdot \Delta H_1^\ddagger = 0.583\sigma_1^+ + 0.218 \quad (r = 0.992). \quad (17)$$

Le dénominateur de la fonction hyperbolique doit rester

nécessairement non nul quand $\sigma^+ \rightarrow 0$, puisque ΔH^+ pour $\sigma^+ = 0$ reste finie (styrène). Donc:

$$Y = \frac{a_0 + a_1\sigma^+}{a'_0 + a'_1\sigma^+} = \frac{b_0 + b_1\sigma^+}{b_2 + \sigma^+} \quad (18)$$

en divisant les coefficients a_i et a'_i par a'_1 . Les coefficients b_i ont été calculés au moyen d'une méthode mathématique classique basée sur le calcul matriciel, en considérant les valeurs expérimentales de l'enthalpie et les σ^+ de 3 dérivés à la fois. La technique a été répétée sur différents jeux de 3 couples de valeurs (ΔH^+ , σ^+), ce qui conduit pour l'enthalpie à la courbe de lissage:

$$Y = 5.29 \frac{(\sigma^+ - 0.243)}{(\sigma^+ - 0.197)} \quad (19)$$

qui est en excellent accord avec les points expérimentaux (Fig. 1).

Equation empirique pour la variation de $X = TAS^+$ avec σ^+ . L'équation de X , en vertu des eqns (13-16), doit être:

$$X = A_2\sigma^+ + B_2 + \frac{a_0 + a_1\sigma^+}{a'_0 + a'_1\sigma^+} = \frac{b'_0 + b'_1\sigma^+ + b'_2(\sigma^+)^2}{b_2 + \sigma^+} \quad (20)$$

Les coefficients b'_i et $b_2 = a'_0/a'_1$ ont été déterminés, à $T = 298$ K, à partir de 4 jeux de 4 valeurs distinctes de (TAS^+ , σ^+). La courbe obtenue pour le terme entropique:

$$X_{298} = -5.707 \left[\frac{-0.234 + 1.184\sigma^+ + (\sigma^+)^2}{\sigma^+ - 0.197} \right] \quad (21)$$

est aussi en bon accord avec les points expérimentaux (Fig. 1).⁴ A d'autres températures, les coefficients de X_T seront différents, si bien que la variation de ΔG^+ restera linéaire, avec bien sûr des valeurs de ses coefficients différentes.

Variation de $Z_{298} = Y - X_{298} = \Delta G^+$ avec σ^+ . Par différence entre (19) et (21), on obtient pour l'énergie libre d'activation à +25°C:

$$\begin{aligned} Z_{298} &= Y - X_{298} = \Delta G^+_{298} \\ &= 5.707(\sigma^+ + 2.299) \frac{(\sigma^+ - 0.199)}{(\sigma^+ - 0.197)} \end{aligned} \quad (22)$$

qui se simplifie en:

$$Z_{298} = 5.707\sigma^+ + 13.120. \quad (23)$$

Cette droite est en bon accord (Fig. 1) avec l'équation expérimentale de ΔG^+_{exp} déduite de ΔH^+_{exp} et de TAS^+_{exp} (Tableau 4), soit:

$$Z_{exp} = \Delta G^+_{exp} = 5.992\sigma^+ + 13.290 \quad (r = 0.997). \quad (24)$$

⁴Dans les eqns (19) et (21), la valeur de 0.197 dans le dénominateur est la moyenne arithmétique des valeurs 0.1966 et 0.1981 trouvées en fait pour Y et X_{298} . Nous avons convenu d'un même terme pour les dénominateurs de Y et de X_{298} étant donné la similitude des termes effectifs en dépit des erreurs expérimentales et le faible nombre de combinaisons retenues pour l'établissement de $X_{298}(\sigma^+)$. Les autres coefficients dans ces équations ont été modifiés en conséquence, d'où la forme des équations retenues en définitive.

Comportement non isocinétique. Il nous a semblé plus rigoureux de considérer ici TAS^+ ($T = 298$ K) au lieu de ΔH^+ en fonction de TAS^+ à partir des courbes calculées l'allure générale des courbes. Un tracé point-par-point de ΔH^+ au fonction de TAS^+ à partir des courbes calculées (19) et (21) rend compte des points expérimentaux d'une manière satisfaisante (Fig. 4). Ce traitement montre combien il serait illusoire de considérer l'existence de deux droites (l'une pour les substituants électro-attracteurs et l'autre pour les substituants électro-donneurs) si l'on se limitait aux seules valeurs expérimentales; alors que la recherche séparée des variations de l'enthalpie et de l'entropie d'activation révèle une variation continue mais non linéaire pour les 6 composés envisagés.

Les relations (19) et (21) sont valables uniquement pour la série des styrènes *para*-substitués étudiés, comme le montre la Fig. 4 où il est évident que les points correspondant au couple des β -Me styrènes (et des diphenyl-1,1 éthylenes) appartiennent à d'autres familles de courbes qu'il reste encore à élucider (ceci est "normal", puisque déjà les RLEL ne sont pas les mêmes pour ces trois types de composés^{26,32,46}). Comme nous l'avons signalé par ailleurs,¹⁶ on peut s'attendre à ce qu'une étude sur d'autres styrènes révèle que la fonction $f(\sigma^+)$ commune à ΔH^+ et TAS^+ ait une forme plus compliquée que celle qui est présentée ici, bien que ΔG^+ reste une fonction linéaire de σ^+ pour l'ensemble des composés. Enfin, il est aussi évident que les relations sont valables dans l'hypothèse de la non-dépendance de σ^+ , de ΔH^+ et de ΔS^+ avec T et que pour toutes ces raisons elles restent partielles. Mais, un comportement analogue à celui de la série des styrènes *para*-substitués ne doit pas être rare bien qu'il n'ait pas encore été clairement mis en évidence, peut-être parce que l'intérêt a été centré sur le comportement isocinétique (et les relations linéaires en général), et aussi par suite de la non-homogénéité des séries réactionnelles étudiées, car l'état actuel des connaissances laisse présager (voir par exemple les résultats des références 12 et 52) que des relations non linéaires pourront être établies pour d'autres réactions.

PARTIE EXPERIMENTALE

Milieu réactionnel et produits. Le méthanol (Prolabo) a été purifié par quatre distillations successives: 2 fois en présence de brome; 1 fois de K_2CO_3 anhydre et 1 fois de magnésium en tournures en présence de cristaux d'iode.⁵³ Le bromure de sodium (Prolabo RP) a été séché à 180°C pendant 48 h, réduit en poudre fine et remis à sécher à l'étuve. Les styrènes utilisés sont des produits commerciaux (Chemical Samples, K and K ou Fluka) et ont été purifiés par chromatographie en phase gazeuse (Appareil Intersmat); leur pureté est toujours supérieure à 99%. Les composés deutériés ont été préparés par la méthode classique de préparation des styrènes dans laquelle $AlLiH_4$ a été remplacé par $AlLiD_4$. Les diphenyl-1,1 éthylenes nous ont été fournis par le Dr. B. Ancian que nous tenons à remercier ici.

Mesures cinétiques. Les constantes de vitesse expérimentales k_{exp} ont été mesurées au moyen de deux méthodes électrométriques suivant la réactivité du dérivé: la couloampérométrie pour les constantes de vitesse élevées et la potentiométrie pour les autres. Ces méthodes ont été décrites en détail par ailleurs.⁵⁴⁻⁵⁶ Nous avons bien sûr tenu compte dans les calculs de la variation de la température et des unités choisies. Pour des raisons de commodité expérimentale, les constantes k_{exp} (et donc k_{B_1} et " k_{B_2} ") ont été déterminées en $l.mol^{-1}.min^{-1}$. Pour les composés deutériés, autant de mesures de k_{exp} ont été faites pour le styrène parallèlement au composé deutérié dans un solvant de même qualité, afin d'éliminer des erreurs provenant d'une différence même faible du solvant.

Reproductibilité des mesures. Etant donné que deux opérations mathématiques sont nécessaires pour la détermination des paramètres d'activation à partir de k_{exp} (éqns (1) et (5)), un traitement mathématique, visant à l'estimation de l'erreur relative sur ces paramètres, s'avère assez complexe (eu égard la forme de ces deux équations). De plus, le nombre de mesures que nous avons effectuées (4 températures $\times$ 4 concentrations en moyenne), bien que largement suffisant du point de vue cinétique, est trop faible pour qu'un traitement statistique des données puisse être significatif.

Pour ces raisons, nous avons été amenés à estimer graphiquement, en étant "pessimistes", la reproductibilité des mesures (l'erreur vraie ne peut être atteinte, car trop de facteurs entrent en jeu: électrodes, solution, appareillage, etc.). Pour cela, nous avons tracé la fonction $k_{\text{exp}}(1 + K[\text{Br}^-]) = f([\text{Br}^-])$ pour chaque composé et pour chaque température, et déterminé graphiquement l'intervalle dans lequel est compris k_{Br_2} (déterminé sur ordinateur) pour le nombre de mesures effectuées. Puis, nous avons porté $\log k_{\text{Br}_2}^{\text{max}}$ et $\log k_{\text{Br}_2}^{\text{min}}$ sur la droite donnée par la théorie du complexe activé (déterminée par ordinateur) et estimé la limite supérieure et la limite inférieure de $\Delta H^\ddagger$ et de $\Delta S^\ddagger$. L'écart sur $\Delta S^\ddagger$ le plus important a été trouvé, pour des raisons d'ordre expérimental, pour le styrène, mais reste comprise entre 0,3 et 1,95 ue pour l'ensemble des composés. L'écart sur $\Delta H^\ddagger$ varie entre 0,13 et 0,61 kcal/mole. Ces résultats, même si l'on veut être encore plus pessimiste en arrondissant à 1 kcal/mole et à 2 ue, indiquent que les relations trouvées pour la variation des grandeurs d'activation avec les constantes de substituant sont significatives, d'autant que l'on raisonne sur des valeurs moyennes donc les plus probables ici. Dans tous les calculs, nous n'avons arrondi les valeurs qu'à la fin, pour éviter l'erreur de traînée.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹J. F. Bunnett, *Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions*, Vol. 8, Part 1, 2nd Edn., Dans *Techniques of Organic Chemistry* (Edité par S. L. Friess, E. S. Lewis et A. Weissberger), p. 205. Interscience, New York (1961).
- ²W. R. Gilkerson, G. A. Gallup et M. M. Jones, *Trans. Kansas Acad. Sci.* **57**, 396 (1954) [C.A. **49**, 10022 (1955)].
- ³J. E. Leffler, *J. Chem. Phys.* **23**, 2199 et 1202 (1955); *Ibid.* **27**, 981 (1957).
- ⁴O. Exner, Dans *Progr. Phys. Organ. Chem.* **10**, 411 (1973); et réfs. citées.
- ⁵J. E. Leffler et E. Grunwald, *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, Chap. 6. Wiley, New York (1963).
- ⁶R. F. Brown, *J. Org. Chem.* **27**, 3015 (1962); E. N. Gapon, *Ukr. Khim. Zh.* **5**, 169 (1930).
- ⁷R. C. Petersen, J. H. Makgraf et S. D. Ross, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3819 (1961); ⁸R. C. Petersen, *J. Org. Chem.* **29**, 3133 (1964).
- ⁹C. D. Ritchie et W. F. Sager, *An Examination of Structure-Reactivity Relationships*, Dans *Progress in Physical Organic Chemistry* **2**, 323 (1964).
- ¹⁰O. Exner, *The Hammett Equation. The Present State Position*, Dans *Advances in Linear Free Energy Relationships* (Edité par N. B. Chapman et J. Shorter), p. 1. Plenum Press, New York (1972).
- ¹¹J. E. Dubois et M. Marie de Ficquelmont-Loizos, *Tetrahedron Letters* 635 (1976).
- ¹²J. W. Larson et L. G. Hepler, *J. Org. Chem.* **33**, 3961 (1968).
- ¹³J. D. McCullough et M. K. Barsh, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3029 (1949).
- ¹⁴J. H. Rolston et K. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1483 (1969).
- ¹⁵M. Ropars et J. E. Dubois, *J. Chim. Phys.* **65**, 2009 (1968).
- ¹⁶P. D. Bartlett et D. S. Tarbell, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 466 (1936).
- ¹⁷J. E. Dubois et F. Garnier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4512 (1967).
- ¹⁸J. E. Dubois et H. Herzog, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 57 (1963).
- ¹⁹N. P. Kanyasov, *Zh. Obshch. Khim.* **29**, 841 (1959).
- ²⁰K. Nozaki et R. A. Ogg, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 697 (1942).
- ²¹K. Nozaki et R. A. Ogg, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 704 (1942).
- ²²P. B. D. de la Mare et P. W. Robertson, *J. Chem. Soc.* 2834 (1950).
- ²³J. E. Dubois et X. Q. Huynh, *Tetrahedron Letters* 3369 (1971).
- ²⁴S. Lormeau et M. H. Mannebach, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2576 (1966).
- ²⁵J. Arotzky et M. C. R. Symons, *Quart. Rev.* **16**, 282 (1962).
- ²⁶R. P. Bell et E. Gelles, *J. Chem. Soc.* 2734 (1951).
- ²⁷J. E. Dubois, A. F. Hegarty et E. D. Bergmann, *J. Org. Chem.* **37**, 2218 (1972).
- ²⁸K. Yates, R. S. McDonald et S. A. Shapiro, *J. Org. Chem.* **38**, 2460 (1973).
- ²⁹J. H. Rolston et K. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1469 et 1477 (1969).
- ³⁰R. C. Fahey et H. J. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4429 (1968).
- ³¹J. A. Pincock et K. Yates, *Can. J. Chem.* **48**, 2944 (1970).
- ³²C. L. Wilkins et T. W. Regulski, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6016 (1972).
- ³³A. F. Hegarty, J. S. Lomas, W. V. Wright, E. D. Bergmann et J. E. Dubois, *J. Org. Chem.* **37**, 2222 (1972).
- ³⁴J. E. Dubois et W. V. Wright, *Tetrahedron Letters* 3101 (1967).
- ³⁵M. Loizos, A. F. Hegarty et J. E. Dubois, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2747 (1969).
- ³⁶F. Garnier et J. E. Dubois, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3797 (1968).
- ³⁷K. Yates et R. S. McDonald, *J. Org. Chem.* **38**, 2465 (1973).
- ³⁸C. G. Gebelein et G. D. Frederick, *J. Org. Chem.* **37**, 2211 (1972).
- ³⁹F. Freeman, *Chem. Rev.* **75**, 439 (1975).
- ⁴⁰H. C. Brown et Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4979 (1958).
- ⁴¹M. Ropars, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1968); No. enregistrement CNRS AO 2640.
- ⁴²J. E. Dubois et A. Schwarcz, *Tetrahedron Letters* 2167 (1964).
- ⁴³G. Barbier, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1968); No. enregistrement CNRS AO 2327.
- ⁴⁴F. Rothenberg, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1971); No. enregistrement CNRS AO 5856.
- ⁴⁵F. Garnier et R. H. Doonay, *Chem. Comm.* 829 (1971).
- ⁴⁶M. F. Ruasse et J. E. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1977 (1975).
- ⁴⁷E. Bienvenüe-Goetz et J. E. Dubois, *J. Org. Chem.* **40**, 221 (1975).
- ⁴⁸G. H. Schmid, A. Modro et K. Yates, *J. Org. Chem.* **42**, 871 (1977).
- ⁴⁹M. Marie de Ficquelmont-Loizos, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1973); No. enregistrement CNRS AO 8355; J. E. Dubois et M. Marie de Ficquelmont-Loizos, à paraître.
- ⁵⁰M. F. Ruasse et J. E. Dubois, *Tetrahedron Letters* 4555 (1975).
- ⁵¹H. H. Jaffé, *Chem. Rev.* **53**, 191 (1953).
- ⁵²P. R. Wells, *Chem. Rev.* **63**, 171 (1963).
- ⁵³Par exemple: R. H. de Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1585 (1960); C. K. Hancock et E. Foldvary, *J. Org. Chem.* **30**, 1180 (1965); et références citées dans 8.
- ⁵⁴D. D. Perrin, W. L. Almargot et D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, p. 199. Pergamon Press, Oxford (1966).
- ⁵⁵J. E. Dubois, P. Alcais et G. Barbier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 605 (1968).
- ⁵⁶R. P. Bell et M. Pring, *J. Chem. Soc. B* 1119 (1966); R. P. Bell et D. Dolman, *J. Chem. Soc. B* 500 (1968); R. P. Bell et E. N. Ramsden, *J. Chem. Soc.* **161** (1958).
- ⁵⁷J. E. Dubois, P. Alcais et G. Barbier, *J. Electroanal. Chem.* **8**, 359 (1964).