

57. Etudes cinétiques
dans le domaine des dérivés polycycliques aromatiques

VII. Réactions d'échange S_N2 et de solvolysé
des chlorométhyl-1-, -3 et 4-pyrènes¹⁾

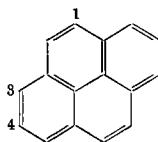
par **M. Planchon, P. J. C. Fierens²⁾** et **R. H. Martin**

(21 I 59)

Des travaux précédents ont permis d'établir l'existence d'une relation entre, d'une part, la vitesse de réaction de dérivés chlorométhylés aromatiques $Ar-CH_2Cl$ dans des réactions de solvolysé S_N1 et d'échange d'halogènes S_N2 ³⁾ et, d'autre part, la valeur de divers paramètres théoriques caractéristiques du sommet correspondant de l'hydrocarbure $Ar-H$.

Ces études ont mis en évidence deux exceptions à la règle générale: les solvolyses du chlorométhyl-4-phénanthrène et du chlorométhyl-3-pyrène sont nettement trop rapides si l'on s'en réfère aux données des diagrammes moléculaires³⁾. La première de ces anomalies a été attribuée à un effet stérique.

En ce qui concerne le chlorométhyl-3-pyrène, nous avons observé que ce dérivé réagit environ mille fois plus vite que ne le font prévoir ses indices théoriques. Nous nous sommes donc proposé d'examiner le comportement à la solvolysé des isomères 1 et 4, et de procéder ainsi à une étude générale de tous les dérivés monochlorométhylés du pyrène.



I. Résultats cinétiques

A. Réactions de solvolysé. Les chlorométhyl-1,3 et 4-pyrènes ont été engagés dans des réactions de solvolysé dans différents milieux. La faible solubilité de ces produits nous a obligés à utiliser des solvants pauvres en eau:

solvant I: 50,7% dioxanne – 49,3% eau

solvant II: 79,5% dioxanne – 20,5% eau

solvant III: 39,8% dioxanne – 6,1% eau – 54,1% acide formique.

Les réactions ont été suivies (résultats v. tableau I) par une méthode conductométrique⁴⁾ et les constantes de vitesse, calculées par la formule du premier ordre, sont

¹⁾ Pour I et VI, voir respectivement: P. J. C. FIERENS, H. HANNAERT, R. H. MARTIN & J. VAN RYSELBERGE, *Helv.* **38**, 2009 (1955); M. PLANCHON, P. J. C. FIERENS & R. H. MARTIN, *Helv.* **42**, 514 (1959).

²⁾ Adresse actuelle: Université Officielle du Congo Belge et du Ruanda Urundi à Elisabethville.

³⁾ P. J. C. FIERENS, H. HANNAERT, R. H. MARTIN & J. VAN RYSELBERGE, *Helv.* **38**, 2009 (1955).

⁴⁾ P. J. C. FIERENS, A. HALLEUX & H. HANNAERT, *Bull. Soc. chim. belges* **64**, 191 (1955).

exprimées en sec^{-1} . Les concentrations ont été corrigées pour tenir compte de l'expansion thermique du solvant.

Tableau I. Réactions de solvolysé des chlorométhyl-1, -3 et -4-pyrène

t = température des expériences exprimée en $^{\circ}\text{C}$, n = nombre de mesures, a = concentration initiale en halogénure, k_1 = vitesse spécifique observée

Halogénure	Solvant	t	n	a	k_1
chloro-méthyl-1-pyrène	I	36°	14	—	$2,23 \cdot 10^{-6}$
		45°	20	—	$5,53 \cdot 10^{-6}$
		60°	20	—	$2,74 \cdot 10^{-5}$
		60°	20	—	$2,73 \cdot 10^{-5}$
	III	51°	20	0,01036	$1,80 \cdot 10^{-5}$
		59°9	20	0,01027	$4,85 \cdot 10^{-5}$
		74°5	20	0,01013	$2,19 \cdot 10^{-4}$
		83°	20	0,01006	$4,54 \cdot 10^{-4}$
	II	10°1	20	—	$1,89 \cdot 10^{-4}$
		10°1	20	—	$1,90 \cdot 10^{-4}$
		25°	20	—	$1,36 \cdot 10^{-3}$
		25°	20	—	$1,35 \cdot 10^{-3}$
		30°	20	0,01585	$5,59 \cdot 10^{-6}$
		40°2	20	0,01570	$1,82 \cdot 10^{-5}$
		45°	20	0,01563	$2,92 \cdot 10^{-5}$
		60°	20	0,01541	$1,43 \cdot 10^{-4}$
chloro-méthyl-4-pyrène	I	83°	20	—	$2,28 \cdot 10^{-5}$
		90°3	20	—	$4,64 \cdot 10^{-5}$
		90°3	20	—	$4,81 \cdot 10^{-5}$
		100°4	16	—	$1,28 \cdot 10^{-4}$
	II	90°3	17	0,01035	$4,65 \cdot 10^{-6}$
		99°9	20	0,01024	$8,48 \cdot 10^{-6}$
		104°	20	0,01020	$1,10 \cdot 10^{-5}$
		110°	20	0,01012	$1,61 \cdot 10^{-5}$
	III	74°5	17	0,01417	$8,70 \cdot 10^{-6}$
		83°	20	0,01406	$1,95 \cdot 10^{-5}$
		100°	20	0,01385	$7,85 \cdot 10^{-5}$
		111°	20	0,01371	$2,00 \cdot 10^{-4}$

Les paramètres d'ARRHENIUS, les écarts types correspondants (estimés par la méthode des moindres carrés) et la valeur la plus probable de la constante de vitesse à 25°, sont réunis dans le tableau II.

B. Réactions d'échange d'halogènes. Les chlorométhyl-1 et 4-pyrènes, qui n'avaient pas encore été étudiés jusqu'à présent, ont été engagés dans des réactions d'échange d'halogènes, avec l'iode de potassium dans l'acétone anhydre. Les résultats de ces expériences sont consignés dans le tableau III indiquant la température (t) en $^{\circ}\text{C}$, le nombre de mesures (n), la concentration initiale en halogénure organique ainsi qu'en iode de potassium (a) en $\text{mole} \cdot \text{l}^{-1}$ et la constante de vitesse calculée par la formule du second ordre, exprimée en $\text{l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ (k_2).

Tableau II. *Solvolyses de Ar-CH₂Cl: paramètres*

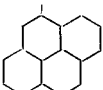
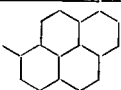
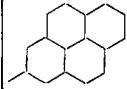
Halogénure	Solvant	E	$\sigma(E)$	log PZ	$\sigma(\log PZ)$	k_1 (25°)
	I	19,58	0,010	8,89	0,007	$8,46 \cdot 10^{-7}$
	III	23,21	0,059	10,92	0,039	$7,91 \cdot 10^{-7}$
	I	22,22	0,018	13,43	0,014	$1,36 \cdot 10^{-8}$
	II	21,69	0,040	10,39	0,028	$3,04 \cdot 10^{-6}$
	I	26,04	0,102	11,34	0,062	$1,76 \cdot 10^{-8}$
	II	17,44	0,051	5,16	0,029	$2,30 \cdot 10^{-8}$
	III	22,55	0,082	9,12	0,048	$3,79 \cdot 10^{-8}$

Tableau III. *Réaction Ar-CH₂Cl + KI (acétone anhydre)*

Halogénure	t	n	a	k_2
chloro-méthyl-1-pyrène	12°	20	0,01386	$6,54 \cdot 10^{-4}$
	25°	18	0,01360	$2,62 \cdot 10^{-3}$
	36°	19	0,01339	$7,06 \cdot 10^{-3}$
	43°5	20	0,01325	$1,26 \cdot 10^{-2}$
chloro-méthyl-4-pyrène	50°	20	0,01352	$1,05 \cdot 10^{-2}$
	60°	20	0,01334	$2,26 \cdot 10^{-3}$
	70°	20	0,01316	$5,04 \cdot 10^{-2}$

Le tableau IV est relatif aux énergies d'activation (E) exprimées en kcal·mole⁻¹, aux logarithmes des facteurs de fréquence (log PZ) et aux écarts types correspondants (σ) calculés par la méthode des moindres carrés. On y trouve également la valeur la plus probable de la constante de vitesse à 25°.

Tableau IV. *Echange d'halogènes dans l'acétone anhydre: paramètres*

Halogénure	E	$\sigma(E)$	log PZ	$\sigma(\log PZ)$	k_2 (25°)
Chlorométhyl-1-pyrène .	17,01	0,052	9,87	0,038	$2,46 \cdot 10^{-8}$
Chlorométhyl-4-pyrène .	17,51	0,050	9,86	0,033	$1,03 \cdot 10^{-8}$

II. Discussion des résultats cinétiques

A. *Réactions de solvolysse.* Les résultats cinétiques que nous avons obtenus permettent de comparer, pour la première fois, les différents sommets du pyrène à ceux d'autres hydrocarbures étudiés antérieurement³⁾.

Ces données, ainsi que les indices de réactivité $2a_0$ de DEWAR⁵⁾ (coefficient d'orbitale moléculaire non liante), sont réunis dans le tableau V.

⁵⁾ M. J. S. DEWAR & R. J. SAMPSON, J. chem. Soc. 1956, 2789.

Tableau V. *Vitesses de solvolysse à 25° dans divers solvants*
 $R-CH_2Cl + H_2O$

Nature de R	$2a_0$	Solvant I $k_1 \cdot 10^8$	Solvant II $k_1 \cdot 10^8$	Solvant III $k_1 \cdot 10^8$
Phényle.	1,51	23,4	0,66	2,46
Pyrényle-4	1,51	1,8	2,30	3,79
Phénanthryle-3 . .	1,43	51,3	0,98	7,5
Naphtyle-1	1,34	100	1,87	55,4
Phénanthryle-9 . .	1,34	55	1,35	41,7
Pyrényle-1	1,29	84,6	—	79,1
Pyrényle-3	1,21	$13,6 \cdot 10^4$	304	93800
Anthryle-9	1,07	$490 \cdot 10^4$	1740	—

Ces résultats semblent indiquer que les chlorométhyl-1- et chlorométhyl-4-pyrènes présentent des réactivités en accord avec leurs indices théoriques. Quant au chlorométhyl-3-pyrène, il réagit, en solvolysse, à des vitesses bien supérieures à celles que laisseraient prévoir ses indices de réactivité de DEWAR et ses indices de valence libre.

L'examen de la littérature récente montre que des faits semblables ont été observés par certains auteurs qui ont étudié la réactivité d'autres chaînes latérales halogénées fixées en position 3 du pyrène. L'ensemble des résultats acquis à ce jour, ainsi que des données de comparaison, sont rassemblés dans le tableau VI.

Tableau VI. *Vitesses spécifiques des solvolyses de $Ar-C_nH_{2n}-X$*

Nature de Ar	$2a_0$	I	II	III	IV	V	VI
Phénanthryle-9 . .	1,34	0,55	0,135	0,42	0,44	0,58	0,4
Pyrényle-3	1,21	1360	30,4	938	348	567	160
Anthryle-9	1,07	49000	174	—	692	1640	100
I: $Ar-CH_2Cl + H_2O$ dans le solvant I ($k_1 \cdot 10^6$) II: $Ar-CH_2Cl + H_2O$ dans le solvant II ($k_1 \cdot 10^7$) III: $Ar-CH_2Cl + H_2O$ dans le solvant III ($k_1 \cdot 10^6$) ³⁾ IV: $Ar-CH_2Cl + H_2O$ dans le solvant: eau 5,8% - ac. formique 34,0% - dioxanne 60,2% ³⁾ V: $Ar-CHCl-CH_3 + H_2O$ dans le solvant: acétone 80% - eau 20% ($k_1 \cdot 10^6$) ⁶⁾ VI: $Ar-CHCl-CH_3 + H_2O$ dans le solvant II ($k_1 \cdot 10^6$) ⁷⁾							

Le chlorométhyl-3-pyrène se situe donc beaucoup plus près du chlorométhyl-9-anthracène que du chlorométhyl-9-phénanthrène dans l'échelle des réactivités en solvolysse. Les paramètres théoriques des positions 9 du phénanthrène, 3 du pyrène et 9 de l'anthracène sont cependant dans un rapport inverse de proximité.

Ces faits sont à rapprocher de résultats semblables relatifs au chlorométhyl-2-chrysène. En effet, DEWAR⁵⁾ a remarqué que la solvolysse de ce dérivé procède également à des vitesses nettement trop grandes, eu égard à la valeur de son indice de réactivité.

⁶⁾ E. BERLINER & NAH SHIEH, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3849 (1957).

⁷⁾ R. BERKOWITCH-VAN GEEM, Thèse de Doctorat, Université Libre de Bruxelles (1957).

Toutes ces anomalies devraient être attribuées, selon cet auteur⁸⁾, à un déplacement du mécanisme réactionnel vers la limite S_N1 . En effet, l'assistance nucléophile est proportionnelle aux indices de réactivité (a_0). Pour un composé très réactif, la petite perte d'énergie due à un affaiblissement de l'attaque nucléophile peut être compensée facilement par le gain d'énergie de solvation réalisé. Les composés très réactifs auraient donc une plus grande tendance à réagir suivant un mécanisme S_N1 .

Ce raisonnement qualitatif explique la grande différence de vitesses de solvolysse que l'on observe en passant des composés les plus réactifs aux autres halogénures. Il ne suffit cependant pas à rendre compte de la similitude des vitesses de solvolysse des chlorométhyl-3-pyrène et chlorométhyl-9-anthracène.

L'étude plus approfondie des énergies de stabilisation électronique et des énergies de solvation des cations arylméthyle permettra peut-être d'expliquer le comportement apparemment anormal du chlorométhyl-3-pyrène et du chlorométhyl-2-chrysène.

En effet, MASON⁹⁾ a mis en évidence une anomalie de l'énergie d'interaction électronique de l'ion pyrényméthyle-3 qui pourrait expliquer la grande réactivité du chlorométhyl-3-pyrène. Cependant certaines des déductions de cet auteur sont loin d'être vérifiées, notamment celle relative à l'accroissement général de la réactivité des dérivés tétracycliques, les chlorométhyl-1 et 4-pyrènes étant, comme nous l'avons montré, parfaitement normaux.

En conclusion, on peut affirmer que toute tentative d'explication valable de la réactivité des dérivés chlorométhylés aromatiques devra tenir compte à la fois des facteurs d'interaction électronique, de solvation et de variation du mécanisme réactionnel.

B. *Réaction d'échange d'halogènes*. Il est bien connu³⁾ que cette réaction procède par un mécanisme S_N2 caractérisé. Les facteurs d'interaction électronique et de solvation étant négligeables⁹⁾, l'effet de conjugaison peut être considéré comme déterminant à lui seul la séquence des vitesses de réaction.

Il devrait s'en suivre une bonne corrélation entre les indices de réactivité et les logarithmes des constantes de vitesse. Une telle relation a effectivement été observée³⁾.

Dans ce cas, les dérivés chlorométhylés du pyrène ne font pas exception à la règle générale.

Partie expérimentale

A. **Syntheses.** – *Chlorométhyl-1-pyrène*: Une publication récente¹⁰⁾ concernant la réaction du pyrène avec le sodium, dans l'ammoniac liquide, a montré la possibilité de préparer, en un seul stade, l'acide pyrène-carboxylique-1. Cette réaction fournit cependant un produit très impur. L'acide brut provenant de la réaction est ensuite estérifié pour donner le *pyrène-carboxylate-1 d'éthyle*, qui a pu être purifié par chromatographie sur alumine (F. 101°). Une réduction par l'hydruure de lithium-aluminium donne le *hydroxyméthyl-1-pyrène*¹¹⁾, que l'on recristallise dans le benzène (F. 151–152°). Cet alcool, dissous dans le benzène anhydre, est transformé en *chlorométhyl-1-pyrène* (F. 151°, benzène) par l'action du chlorure de thionyle.

Chlorométhyl-3-pyrène: la préparation de ce dérivé a été décrite dans une publication précédente³⁾.

⁸⁾ M. J. S. DEWAR & R. J. SAMPSON, J. chem. Soc. **1957**, 2946.

⁹⁾ S. F. MASON, J. chem. Soc. **1958**, 808.

¹⁰⁾ O. NEUNHOFFER & H. WOGGON, Liebigs Ann. Chem. **600**, 34 (1956).

¹¹⁾ A. BERG, Acta chem. scand. **10**, 1362 (1956).

Chlorométhyl-4-pyrène: ce produit a été synthétisé selon la méthode de M. DE CLERCQ et R. H. MARTIN¹²⁾.

B. Mesures cinétiques. – Les détails expérimentaux concernant les méthodes utilisées ont fait l'objet de publications antérieures³⁾.

L'un de nous (M.P.) remercie l'*Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture* (IRSIA) pour son appui moral et financier.

Les calculs relatifs à la méthode des moindres carrés ont été effectués par les soins du Laboratoire de Calcul Numérique de l'Université Libre de Bruxelles, à qui nous exprimons notre reconnaissance.

SUMMARY

ARRHENIUS parameters have been determined (a) for the solvolysis of 1-, 3- and 4-chloromethylpyrene in different solvents (Table II) and (b) for the S_N2 reaction of 1- and 4-chloromethylpyrene with KI in acetone (Table IV). Taking into account previous results, it is shown that 3-chloromethylpyrene has an apparently abnormally high rate constant in solvolysis reactions.

Université Libre de Bruxelles, Faculté des Sciences,
Service de Chimie Organique

¹²⁾ M. DE CLERCQ & R. H. MARTIN, Bull. Soc. chim. belges **64**, 367 (1955).

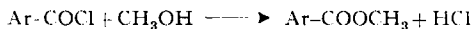
58. Etudes cinétiques dans le domaine des dérivés polycycliques aromatiques VIII. Alcoolyse des chlorures d'acides d'hydrocarbures polycycliques aromatiques condensés¹⁾

par G. Geuskens, M. Planchon, J. Nasielski et R. H. Martin

(21 I 59)

Nous avons montré dans un travail précédent²⁾ que la constante de vitesse de l'hydrolyse basique des esters Ar-COOEt varie en raison inverse de l'indice de valence libre du sommet correspondant de l'hydrocarbure Ar-H . Par contre, lorsque l'on soumet les dérivés chlorométhylés $\text{Ar-CH}_2\text{Cl}$ à des réactions d'échange S_N2 (KI dans l'acétone anhydre) et de solvolysé (eau - acide formique - dioxanne), on constate que la séquence des réactivités est la même que celle des indices de valence libre³⁾.

Il nous a semblé intéressant d'étendre cette étude à l'alcoolyse d'une série de chlorures d'acides d'hydrocarbures polycycliques aromatiques:



¹⁾ Pour I et VII, voir respectivement: P. J. C. FIERENS, H. HANNAERT, R. H. MARTIN & J. VAN RYSELBERGE, Helv. **38**, 2009 (1955); M. PLANCHON, P. J. C. FIERENS & R. H. MARTIN, Helv. **42**, 517 (1959).

²⁾ M. ADAM-BRIERS, P. J. C. FIERENS & R. H. MARTIN, Helv. **38**, 2022 (1955).

³⁾ P. J. C. FIERENS, H. HANNAERT, R. H. MARTIN & J. VAN RYSELBERGE, Helv. **38**, 2009 (1955).