

ETUDE DE L'EFFET STERIQUE
I - ADDITION DU DISIAMYLBORANNE SUR LES ALKYL-2 PROPENES

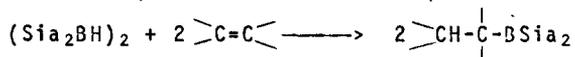
Roland FELLOUS et Robert LUFT
Laboratoire de Chimie Organique - Université de Nice
Parc Valrose, F-06 Nice

(Received in France 21 February 1970; received in UK for publication 16 March 1970)

L'étude détaillée de la vitesse de la réaction du "disiamylboranne Sia_2BH " ⁺) avec le cyclopentène a permis à H.C. BROWN et A.W. MOERIKOFER (1) de proposer une expression cinétique de la forme

$$v = k_2 (\text{Sia}_2\text{BH})_2 \text{ alcène}$$

compatible avec l'équation stoechiométrique suivante :



De même, ces auteurs ont montré à cette occasion que dans la série des alcènes R-CH=CH-R' les isomères cis réagissaient plus rapidement que les isomères trans. Les difficultés expérimentales auxquelles ils se sont heurtés les ont incités à se tourner vers la technique cinétique d'addition compétitive, mais leurs résultats (2) n'autorisent pas une analyse rigoureuse du comportement des diverses sous-populations ⁺⁺) des alcènes.

L'unique approche quantitative est due à J.E. DUBOIS et G. MOUVIER (3) qui, dans le cadre d'une comparaison entre la bromation et l'hydroboration de couples cis-trans d'alcènes aliphatiques, ont établi une relation

+) $(\text{Sia}_2\text{BH})_2$ désignera le dimère du "disiamylboranne" $(\text{iPr-CH-})_2\text{BH}$
ou di-(secondaire isoamyle)boranne Me

++) Nous appelons sous-population P_i des alcènes celle pour laquelle la fonction éthylénique porte i substituants.

linéaire d'enthalpie libre en partant d'une part de l'hypothèse de l'absence d'effet polaire et en utilisant d'autre part l'approximation de l'additivité des effets stériques.

De notre côté, nous nous attachons à dégager l'influence propre de chaque groupe alkyle au cours de l'hydroboration. A cet effet, nous avons sélectionné comme première série représentative les alcènes P_{2gem} :

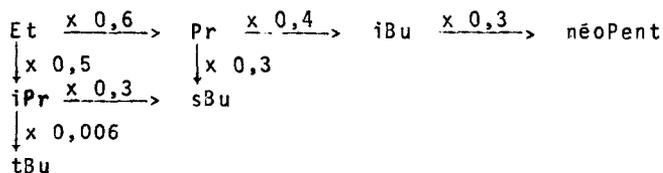
$$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$$

Les inconvénients bien connus des cinétiques par compétition nous ont amenés à utiliser une méthode directe de détermination des vitesses absolues, basée sur la chromatographie en phase vapeur en utilisant la technique de l'étalon interne. En opérant en solution dans le THF et à 0° C nous avons déterminé (cf tableau) les constantes de vitesse par rapport à l'oléfine, sauf dans le cas de l'isobutène (R = Me) où nous avons procédé à une extrapolation

T A B L E A U

$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$: R=	Me	Et	nPr	iPr	iBu	sBu	tBu	néo Pent	C ₆ H ₅
$k_2 \cdot 10^7$ l. mole ⁻¹ . s ⁻¹	19	17	10,3	8,9	4,0	2,9	0,05	1,1	3,5

L'analyse de ces résultats fait apparaître une diminution de réactivité dont l'ordre de grandeur varie peu lorsqu'on passe d'un groupe alkyle en C_n à un autre en C_{n+1}, que ce nouveau carbone soit fixé en α ou en β de la fonction éthylénique, comme le fait apparaître le schéma



On constate une seule exception, entraînée par l'accumulation de groupes méthyles (→tBu) sur le carbone en α de la fonction.

On peut voir que cet effet inhibiteur du tertio-butyle, qui traduit un encombrement très important au voisinage de la fonction éthylénique, est nettement supérieur à celui du groupe néopentyle, ce que n'exprime pas la série des valeurs E_S du modèle de TAFT-INGOLD (4). D'un autre côté, le groupe

tertiobutyle satisfait à cette série de valeurs dans l'hydroboration de la famille P_{2trans} des alcènes et entraîne même une accélération pour la sous-population P_{2cis} (3). Nous ne disposons pas de données en nombre suffisant pour interpréter ces "effets tertio-butyle". Aussi avons nous écarté la valeur de k_2 pour $R = tBu$, en vue de l'établissement d'une relation paramétrique du type TAFT-INGOLD. En ne retenant que les E_S pour les groupes $R = alkyle$, cette relation est exprimée par

$$\log k_2 = 0,01 \sigma^* + 0,71 E_S - 1,727$$

(Coefficient de corrélation : $r = 0,999$; test ⁺) d'EXNER (5) : $\psi = 0,02$)

La faible valeur du facteur $\rho^* = 0,01$ montre de façon très nette que pour les alcènes P_{2gem} , l'effet polaire n'intervient pratiquement pas dans l'état de transition de l'addition du $(Si_2BH)_2$.

De ce fait, nous pouvons redéterminer la relation précédente en tenant compte des seuls effets stériques. Nous trouvons alors :

$$\log k_2 = 0,71 E_S - 1,728$$

$$(r = 0,999 \quad ; \quad \psi = 0,02)$$

En incluant dans cette régression simple la valeur $E_S = -0,90$ pour $R = phényle$ (6), on ne modifie pratiquement pas les coefficients de la relation d'enthalpie libre qui devient

$$\log k_2 = 0,72 E_S - 1,737$$

$$(r = 0,996 \quad ; \quad \psi = 0,10)$$

Ceci implique que la conjugaison n'exerce pas d'influence dans l'étape déterminante de la réaction.

+) Le test d'EXNER est une mesure de la qualité d'une corrélation. Il tient compte simultanément de r , du nombre de paramètres f et du nombre de points n utilisés pour l'établissement de la corrélation. Selon EXNER, une corrélation peut-être considérée comme satisfaisante pour $\psi \leq 0,1$, comme excellente pour $\psi \leq 0,02$

Ce travail a été effectué dans le cadre de la R.C.P. 100 du C.N.R.S. "Réactivité quantitative des alcènes".

R E F E R E N C E S

- (1) H.C. BROWN et A.W. MOERIKOFER J. amer. chem. Soc. 83, 3417 (1961)
(2) H.C. BROWN et A.W. MOERIKOFER J. amer. chem. Soc. 85, 2063 (1963)
(3) J.E. DUBOIS et G. MOUVIER Tetrahedron Letters 1629 (1965)
(4) J.E. LEFFLER et E. GRUNWALD
 "Rates and equilibria of organic reactions"
 John Wiley, New-York, p 223 (1963)
(5) O. EXNER Collection Czech. Chem. Commun 31, 3222 (1966)
(6) P.R. WELLS Chem. Review 63, 199 (1963)