

ETUDE DE L'EFFET STERIQUE

IV - NOUVELLE ECHELLE E_S^*

Roland FELLOUS, Robert LUFT et Albert PUIILL

U.E.R. sur le Domaine Méditerranéen - Laboratoire de
Chimie Organique - Domaine Universitaire de Parc Valrose -
28, avenue de Valrose - F 06 - NICE 02 -

(Received in France 16 December 1971; received in UK for publication 20 December 1971)

Il est courant d'utiliser le modèle de Taft-Ingold pour l'étude de l'influence de la structure sur les vitesses de réactions. Nous l'avons retenu dans une première approche, lors de l'addition du disiamylboranne sur les alkyl-2 propènes (1), et exprimé alors le lien entre le facteur stérique et la constante de vitesse d'hydroboration par la relation :

$$\log k = 0,72 E_S - 1,737 \quad A$$

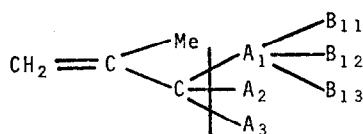
(r = 0,996 $\psi = 0,10$)

L'effet polaire n'intervient pratiquement pas dans cette réaction (1), elle devrait donc pouvoir constituer un très bon support pour l'évaluation du facteur stérique pur. Toutefois, il s'avère que la gêne stérique exercée par le groupe tBu ne suit pas le modèle de Taft-Ingold et n'est pas exprimée correctement par la relation précédente.

Cette observation recoupe celles de CHARTON (3) et de HANCOCK (4) ; d'un autre côté, nos études cinétiques nous ont montré (1, 2) qu'elle avait un caractère de généralité, chaque fois que le site réactionnel est flanqué d'un groupe tertioalkyle.

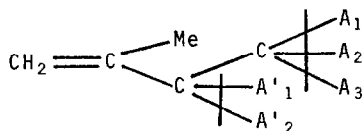
Pour tenir compte de ce phénomène, nous pouvions soit introduire des termes d'interaction supplémentaires dans le modèle existant, soit chiffrer d'une façon plus appropriée l'effet stérique que nous caractériserons par le paramètre d'action E_S^* .

Pour évaluer la contribution de chacun des atomes des substituants à la réactivité du site actif, nous avons fait appel à un système de description topologique (5) dans lequel le topomodèle des alkyl-2 propènes est représenté par :



La propagation de l'environnement E , limité en B , permet de décrire la sous-population sélectionnée. Le tableau I rassemble les descripteurs des groupes alkyles examinés.

Toutefois, n'ayant pu déterminer expérimentalement la réactivité de l'isobutène, premier terme de la série retenue et le seul qui soit gazeux à la température de nos cinétiques, il nous a semblé convenable de choisir comme partie commune ou "foyer" de notre série le squelette du méthyl-1 éthyl-1 éthylène et de décrire nos composés à partir de deux "origines de développement"



La contribution $I(E)$ de l'environnement E au phénomène examiné s'obtient (6) par la relation générale de topoinformation

$$I(E) = \langle \vec{T}(E) \mid \vec{I}(m) \rangle$$

où $\vec{I}(m)$ est le vecteur information, déterminé à partir de m membres de la population et où $\vec{T}(E)$ est le vecteur topologique de l'environnement.

Dans cette description, le traitement des données conduit à un diagramme de topoinformation pour lequel $A_1 = -0,35$ $A_2 = -0,35$ $A_3 = -0,56$ $A'_1 = -0,42$ $A'_2 = -2,53$. La contribution des sommets A_1 A_2 A_3 et A'_1 apparaît à peu près équivalente, alors que celle du sommet A'_2 est particulièrement importante.

Dans le cadre d'une première approximation, cette observation nous permet de nous ramener à une regression à deux paramètres seulement : $(\sum A_i + A'_{11})$ et A'_{22} . Dans ces conditions, la corrélation conduit à une expression de la forme :

$$-\log k_2 = 1,68 + 0,4 (\sum A_i + A'_{11}) + 2,21 A'_{22} \quad V$$

$$(r = 0,996 \quad \psi = 0,11)$$

qui représente d'une manière satisfaisante la réactivité de notre sous-population. Le coefficient de corrélation, ainsi que le test d'Exner, montrent qu'à ce stade de notre analyse notre approximation peut être considérée comme valable.

T A B L E A U I

Groupe R	Descripteur	$-E_S$ dans hydrolyse des esters	$-E_S^*$ dans hydroboration par $(\text{Sia})_2\text{BH}$
a	méthyle	0	0
b	éthyle	0,07	0,07
c	n-propyle	0,36	0,49
d	i-propyle	0,47	0,49
e	i-butyle	0,93	1,05
f	s-butyle	1,13	1,05
g	t-butyle	1,54	3,60
h	néo-pentyle	1,74	1,61
i	$-\text{CH}(\text{Me})\text{CH}(\text{Me})_2$	-	1,61
j	$-\text{CH}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})_3$	3,33	2,17
k	t-pentyle	-	4,15
l	$-\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}(\text{Me})_2$	-	4,71
m	$-\text{C}(\text{Me})_2\text{C}(\text{Me})_3$	3,90	5,27

En éliminant, entre les relations A et V, la variable de comportement (7) que constitue la constante de vitesse, nous obtenons une relation $E_S^* = f(T)$ où E_S^* représente la constante d'effet stérique dans la réaction

d'hydroboration par le disiamylboranne, et T la description topologique. Cette relation permet de déterminer les constantes E_S^* des substituants alkyles (cf. tableau I).

Lorsqu'on compare les deux séries E_S et E_S^* du tableau, on constate que les valeurs des groupes tertioalkyles (g et m) s'écartent notablement. D'autre part, en passant d'un groupe sec-alkyle à un groupe tertioalkyle homologue, on observe un incrément constant (cas d, g ; f, k ; i, l et j, m).

En conclusion, à partir de l'hydroboration des alcènes par le disiamylboranne, nous avons pu établir une nouvelle échelle E_S^* qui semble plus appropriée à l'étude des réactions gouvernées par un état de transition caractérisé par un effet stérique dominant et un échange synchrone polycyclique d'électrons.

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) R. FELLOUS et R. LUFT - Tetrahedron Letters 1505 (1970)
- (2) R. FELLOUS, R. LUFT et A. PUIILL - Tetrahedron Letters 1509 (1970)
- (3) M. CHARTON J. Amer. Chem. Soc. 91, 615 (1969)
- (4) C.K. HANCOCK, E.A. MEYERS et B.J. YAGER
J. Amer. Chem. Soc. 83, 4211 (1961)
- (5) J.E. DUBOIS et H. VIELLARD Bull. Soc. Chim. Fr. 900 à 919 (1968)
- (6) J.E. DUBOIS, D. LAURENT et H. VIELLARD
C. R. Acad. Sci. Paris 263C, 764 et 1245 (1966)
ibid. 264C, 348 et 1019 (1967)
- (7) J.E. DUBOIS, A. BIENVENÜE, G. BARBIER et H. TAVERNIER
C.R. Acad. Sci. Paris 266C, 997 (1968)