

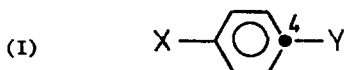
RMN ^{13}C : EFFETS DE SUBSTITUTION ALKYLE DANS LES DERIVES BENZENIQUES PARA DISUBSTITUES

François MEMBREY, Laurent BOUTIN et Jean-Pierre DOUCET*

Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes, Université Paris VII,
associé au C.N.R.S., 1, rue Guy de la Brosse, 75005 PARIS.

In ^{13}C nmr spectra of para-disubstituted benzenes, important parallel variations of the ipso SCS for Me, Et, i-Pr; t-Bu groups occur according to the electronic character of the other substituents bonded to the phenyl ring.

Dans l'étude RMN ^{13}C d'ions arylcarbenium relevant du modèle général des benzènes para disubstitués (I), nous avons récemment mis en évidence pour les carbones d'attache des substituants, des déviations importantes par rapport à l'hypothèse usuelle d'une additivité stricte des influences.^{1a}



Y = MeO NO₂
X = groupe cationique

Ces interactions substituant-substituant, caractérisées au niveau des effets ipso des groupes Y² (effets directs sur le site d'attache C₄) ont été interprétées par un modèle dérivé des "relations de proportionnalité" de B.M. Lynch³ et relevant du traitement par "factorisation des interactions" développé précédemment au laboratoire pour rendre compte des vitesses de bromuration de benzènes polysubstitués, des pK de dérivés aromatiques ou des déplacements ^{13}C d'ions arylcarbénium.⁴

Nous rapportons ici quelques résultats exploratoires relatifs, dans ces systèmes, aux effets de groupe alkyle :

Y = Me, Et, i-Pr, t-Bu

afin de préciser d'une part les mécanismes d'interaction responsables des effets électroniques de ces groupes (objets de travaux récents^{5,6}) et de caractériser d'autre part, dans la sensibilité du site C₄ aux interactions, le rôle de l'environnement immédiat de l'atome clé de Y (atome lié à C₄). Dans un souci de diversification des structures considérées, cette étude est étendue au cas de groupes X cationiques, neutres ou anioniques.

Les données expérimentales indiquent pour les divers radicaux étudiés des variations importantes des effets ipso selon la nature et le pouvoir électronique des groupes X fixés sur le noyau.⁷ Quelques données caractéristiques figurent dans le tableau. Ainsi l'incrément ipso du groupe t-Bu passe de 22,2 à 27,5 ppm selon que Y = H ou CH₃C(OH)⁺ (acétophénone protonée).

TABLEAU : Effets ipso des groupes Y

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Y \ X	O ⁻	NH ₂	OH	Me	H	NH ₃ ⁺	COMe	NO ₂	C ₆ H ₅ CH=CH-C ₁ ⁺ _{OH}	CMe(OH) ⁺	CH(OH) ⁺
Me	9,1	9,8	9,3	9,3*	8,9	10,8	11,0	10,9	15,0	15,4	17,2
Et	15,8	16,1	15,8	15,9*	16,6	-	16,9	17,9	20,5	21,2	-
i-Pr	20,5	21,1	20,5	20,0*	21,2	20,6	21,5	22,7	24,0	25,2	25,6
t-Bu	-	22,7	22,7	22,2*	22,2	-	23,8	24,0	27,1	27,5	-
F	38,8	38,5	36,0	36,0*	34,8*	32,8	32,8	32,0*	28,9	28,2	27,2
I	-40	-38,8	-38,0	-35,2*	-34,2*	-34,1	-32,0	-30,6*	-28,2	-26,6	-
^H Sp,X	-12,7	-10,2	- 7,0	- 2,6	0	2,8	5,2	6,2	13,3	16,6	18,5

En ppm vers les champs faibles. Solvants : NaOH 2N (n°1), CH₂Cl₂ (n°2,3,5,7,8), SO₄H₂ (6,9-11)
* valeurs de la littérature (Réf. 3,5,6d,8). La dernière ligne du tableau rassemble pour les divers groupes X, les incréments de substitution para dans les benzènes monosubstitués S^H_{p,X}.

Ces variations peuvent être rationalisées, selon le modèle de factorisation,^{1a} en représentant les incréments ipso des groupes Y (soit S^X_{i,Y}) en fonction des incréments para des groupes fixes X, S^H_{p,X}, définis dans les benzènes monosubstitués et considérés comme une bonne évaluation de l'influence électronique globale de X sur le noyau (cf. Figure). Cette représentation se justifie par les bonnes corrélations linéaires obtenues avec de nombreux autres groupes substituants (par exemple F et I) dans un très large domaine de variations (45 ppm pour S^H_{p,X}) incluant structures anioniques, ou cationiques.^{2,9}

L'examen du diagramme confirme les résultats récents obtenus par Hügel et coll.¹⁰ pour le groupe Me et indique une très grande similitude de comportement dans les variations des effets ipso S^X_{i,Y} pour les divers groupes alkyles :

- Pour l'ensemble des structures portant des groupes électro-donneurs (S^H_{p,X} < 0) les incréments ipso des alkyles restent pratiquement constants. L'additivité stricte des influences est alors respectée, tout au moins en première approximation.

- Lorsque X est électro-attracteur (S^H_{p,X} > 0), et en particulier avec des groupes X cationiques on observe des variations notables des S^X_{i,Y}, conduisant à un réseau de corrélations sensiblement parallèles

$$S_{i,Y}^X = S_{i,Y}^H + (b-1) S_{p,X}^H$$

de pentes voisines de la valeur (b-1) = 0,35 obtenue précédemment pour Y = Me.¹ Ces corrélations traduisent l'augmentation de l'effet de déblindage exercé par Y lorsque croît la demande électronique de X.

Il est à remarquer dans ces deux domaines l'absence de discontinuité entre les cas de groupes X neutres polarisés et chargés (anioniques ou cationiques).

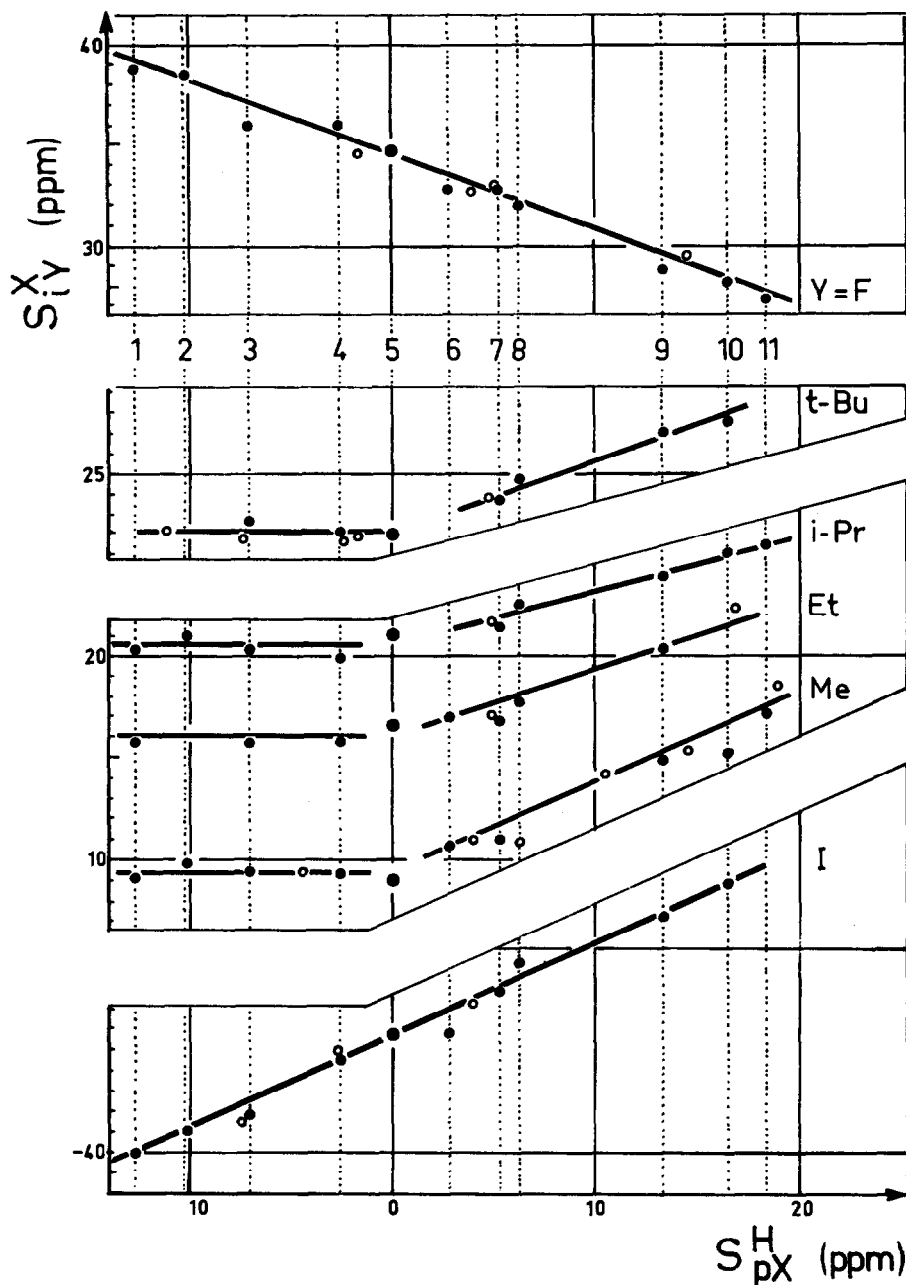


Figure : Variations de l'effet ipso de $Y(S_{i,Y}^X)$ en fonction de l'influence électronique de l'autre groupe présent X. Pour les composés (●) les numéros renvoient au tableau.

Les points (○) correspondent aux autres valeurs disponibles^{1,3,5,6d,8}

L'ensemble des données peut être communiqué sur demande.

Olah et coll.⁵ ont interprété l'exaltation des effets ipso du groupe méthyle dans des toluènes portant des groupes cationiques par la superposition d'un effet inductif (électro-attracteur) croissant avec l'effet d'hyperconjugaison (donneur) lorsque croît la demande électronique du centre carbenium. Si cette interprétation (par ailleurs cohérente avec l'existence de corrélations $S_{i,Y}^X$, $S_{p,X}^H$) est correcte, la similitude de comportement relevée ici entre groupes Me, Et, i-Pr, t-Bu suggère que les interactions de recouvrement entre système π aromatique et liaison σ C-C ou C-H restent très voisines. A l'appui de cette hypothèse on peut remarquer que dans les structures cationiques étudiées (par ex. composés 9-11 du tableau) les divers groupes alkyles entraînent sur le site carbenium une contribution de blindage d'environ -3,2 ppm (alors que les influences restent très faibles sur les dérivés parents neutres) pratiquement constante de X = Me à X = t-Bu.

Ces résultats sont également à rapprocher des calculs ab initio de Pople et coll.¹¹ qui ont montré que, contrairement à de nombreuses assertions, les interactions d'hyperconjugaison CC peuvent être plus efficace que celles dues aux liaisons CH.

La différence de comportement relevée au niveau des effets ipso entre les groupes alkyles et d'autres groupes substituants, tels les halogènes (pour lesquels on observe des variations linéaires continues de $S_{i,Y}^X$ dans tout le domaine de variation de $S_{p,X}^H$ (cf. Figure) suggère toutefois que d'autres facteurs pourraient intervenir, par ex. perturbations locales à l'énergie d'excitation figurant dans le terme paramagnétique de l'écran, influence de la polarisation du squelette σ etc... . Ce point est actuellement à l'étude.

REFERENCES

- 1 a) F. Membrey, B. Ancian et J.P. Doucet, Org.Magn.Res. (1978), 11, 580; b) Résultats non publiés.
- 2 L'effet ipso de $Y(S_{i,Y}^X)$ est défini comme la variation de déplacement chimique du carbone d'attache C_4 , induite par Y entre $X-C_6H_4-Y$ et $X-C_6H_4-H$. $S_{p,X}^H$ correspond de même à la variation de δC_4 entre $X-C_6H_5$ et $H-C_6H_5$.
- 3 B.M. Lynch, Canad.J.Chem. (1977), 55, 541.
- 4 J.E. Dubois, J.J. Aaron, P. Alcais, J.P. Doucet, F. Rothenberg et R. Uzan, J.Amer.Chem.Soc. (1972), 94, 6823; G. Goethals, J.P. Doucet, P. Bauer et R. Uzan, Spectrochimica Acta (1975) 31A, 1501; B. Ancian, F. Membrey et J.P. Doucet, J.Org.Chem. (1978), 43, 1509.
- 5 G.A. Olah et D.A. Forsyth, J.Amer.Chem.Soc. (1975), 97, 3137.
- 6 (a) W. Kitching, V. Alberts, W. Adcock et D.P. Cox, J.Org.Chem. (1978), 43, 4652. (b) M.J. Shapiro, J.Org.Chem. (1977), 42, 762; (c) A.J. MacPhee et J.E. Dubois, Tetrahedron Lett. (1976), 2471; (d) N. Inamoto, S. Masuda, K. Tori et Y. Yoshimura, Tetrahedron Lett. (1978), 4547.
- 7 Seuls sont discutés ici les effets ipso. Sur les autres sites aromatiques, les interactions substituant-substituant restent faibles et le modèle additif s'applique en première approximation (cf. réf.1).
- 8 (a) N. Inamoto, S. Masuda, K. Tokumaru, K. Tori, M. Yoshida et Y. Yoshimura, Tetrahedron Lett. (1976), 3707; (b) C.D. Schaeffer, J.J. Zuckerman et C.H. Yoder, J.Organomet.Chem. (1974), 80, 29; (c) J. Bromilow, R.T.C. Brownlee, R.D. Topsom et R.W. Taft, J.Amer.Chem.Soc. (1976), 98, 2020; (d) S. Berger, Tetrahedron (1976), 32, 2451; (e) W. Adcock, W. Kitching, V. Alberts, G. Wickham, P. Barron et D. Doddrell, Org.Magn.Res. (1977), 10, 47.
- 9 L'existence de ces corrélations étendues malgré la diversité des solvants utilisés montre l'importance restreinte des effets de milieu dans la représentation adoptée ici pour les effets ipso.
- 10 H.M. Hügel, D.P. Kelly, R.J. Spear, J. Bromilow, R.T.C. Brownlee et D.J. Craik, Aust.J.Chem. (1979), 32, 1511.
- 11 L. Radom, J.A. Pople et P.v.R. Schleyer, J.Amer.Chem.Soc. (1972), 94, 5935.

(Received in France 5 November 1979)