

EFFET-METHYLE EN α D'UN SITE ^{13}C - INVERSION ET PREVISION

Jacques-Emile DUBOIS, Jean-Pierre DOUCET et Annick PANAYE

(Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes de l'Université Paris VII,
associé au C.N.R.S., 1, rue Guy de La Brosse, 75005 PARIS - France).

A progressive inversion of α -methyl effects according to the number of β substituents leads to unusual important upfield shifts in ^{13}C spectra of alkylcarboxylic acids.

L'analyse structurale par RMN ^{13}C fait largement appel au concept d'effets de substituant. Il semble ainsi universellement admis que les substitutions d'un méthyle à un hydrogène entraînent sur le carbone d'attache un déplacement à champ faible (1).

L'examen des données de la littérature révèle cependant, pour certaines structures encombrées, l'existence d'effets α de blindage qui, malgré leur amplitude et leur sens inhabituel, n'ont pas jusqu'alors, à notre connaissance, retenu l'attention.

Afin de mettre clairement en évidence ce phénomène et de déterminer ses liens avec l'encombrement stérique, nous proposons dans cette note d'étudier la perturbation inuite sur un site carboné par la substitution d'un méthyle à un hydrogène, dans une famille homogène d'acides alkylcarboxyliques allant des termes les plus simples aux plus encombrés. Cet effet de substitution α -méthyle sur un environnement donné constitue une sonde structurale analogue à celle de l'effet-Méthyle cinétique (2).

I.- INVERSION DE L'EFFET α -METHYLE

Seuls sont discutés ici les effets relevés sur le carbone C-2, carbone d'attache du carboxyle, pour des ramifications n'allant pas au-delà des positions β de ce site.



Nous examinerons l'effet α -méthyle pour des structures primaires, secondaires et tertiaire

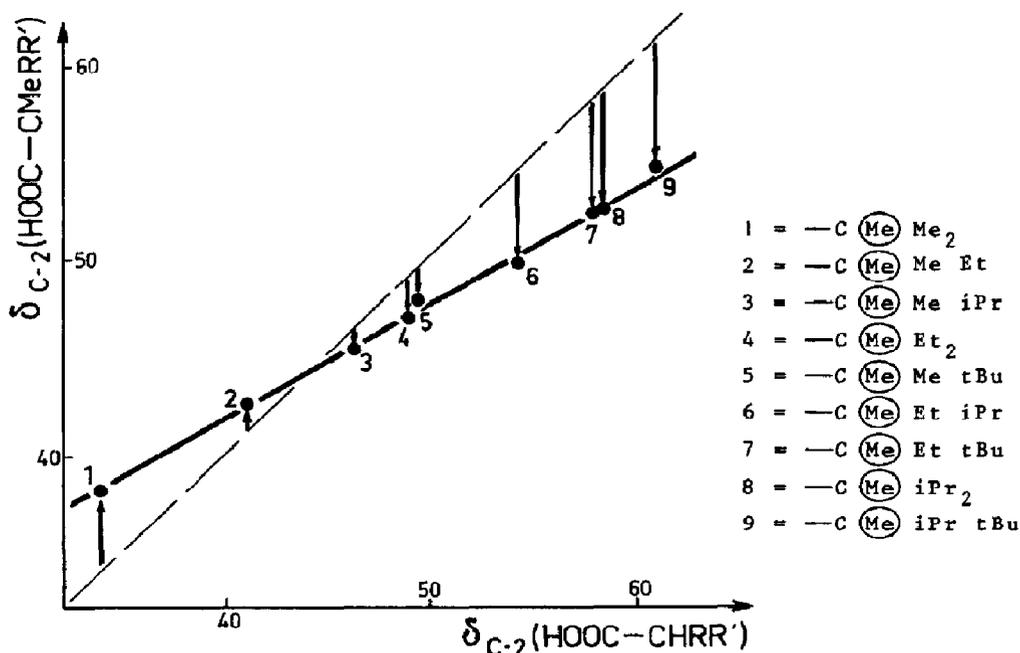
- Le passage de $\text{HOOC}-\text{CH}_3$ à $\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{Me}$ entraîne un déplacement à champ faible de 7,0 ppm.
- Pour les 4 couples $\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{R}$ et $\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{MeR}$, les ramifications successives de R induisent pour le carbone C-2 un déplacement à champ faible cohérent avec le sens usuel des effets α . Toutefois, l'amplitude de ces effets de substitution directe diminue de façon sensible de R = Me à tBu.

- Pour les 9 couples HOOC - CHRR' et HOOC - C(Me)RR' examinés, un comportement différent apparaît pour les deux premiers couples, on observe un déblindage faible (ex : -CHMeEt → C(Me)₂Et : $\Delta \delta = + 1.4$ ppm). Pour le troisième, les déplacements chimiques δ C-2 sont très proches. Pour les six autres, on relève un effet inversé (blindage) dont l'amplitude va croissante avec l'encombrement des groupes R,R' et atteint une valeur de -6.8 pour le couple -CHiPrtBu → C Me iPrtBu.

Pour les acides carboxyliques étudiés ici, une inversion des effets α est donc observée pour 6 cas sur 13.

II.- PREVISION DE L'INVERSION DE L'EFFET α -METHYLE

En accord avec l'observation de GRUTZNER et coll., une certaine tendance à la corrélation existe entre les variations des effets α sur C-2 et le nombre de substitutions en α et β de ce site (3). Une représentation plus fine peut être obtenue en portant le déplacement chimique de ce carbone dans l'acide tertiaire HOOC-C(Me)RR' en fonction de ce même déplacement dans l'acide secondaire HOOC-CHRR' correspondant (voir figure). On visualise ainsi l'importance de la perturbation induite par l'introduction d'un méthyle dans une série d'environnements. Cette représentation conduit, en première approximation, à une corrélation linéaire indiquant que les perturbations induites par les ramifications alkyles en β au niveau des sites C-2 quaternaires ou tertiaires restent proportionnelles pour l'ensemble des radicaux étudiés.



Corrélation (δ/δ) pour les carbones C-2 tertiaires et quaternaires d'acides alkyl-carboxyliques : $\delta_{C-2}(\text{HOOC-C}(\text{Me})\text{RR}')/\delta_{C-2}(\text{HOOC-CHRR}')$, (Solution à 10% en poids dans CD_2Cl_2).

Le point d'intersection de la droite de corrélation avec la première bissectrice indique le point d'apparition d'effets α -Méthyle inversés (blindage). Dans cette représentation, les points des environnements CHRR' correspondants sont situés sur la première bissectrice à la verticale des points (1-9).

La pente de cette corrélation - inférieure à l'unité - traduit l'affaiblissement de la sensibilité aux perturbations alkyles d'un site quaternaire comparé à un site tertiaire. Dans ce diagramme - où l'effet α -Méthyle est figuré par la distance verticale à la première bissectrice - la convergence puis le croisement de la droite de corrélation avec la première bissectrice traduisent l'atténuation et l'inversion des effets α -Méthyle au-delà du point d'intersection. L'apparition et l'amplitude de ces effets α de blindage sont ainsi déterminés (et prévisibles) par la pente de la droite de corrélation (δ C-2 quaternaire/ δ C-2 tertiaire) et son ordonnée à l'origine (effet α pour le couple $-\text{CHMe}_2/\text{CMe}_3$).

Il est à souligner que l'effet observé résulte essentiellement de l'atténuation de la susceptibilité d'un carbone quaternaire par rapport à un carbone tertiaire. Un traitement semblable est applicable aux effets α -Méthyle relevés par exemple dans les populations d'alcane ou d'alcools (cf. Tableau).

TABLEAU : EXEMPLES D'EFFETS α -METHYLE INVERSES (BLINDAGE)



Z	R	R'	$\Delta \delta$	Réf.
COOH	Et	Et	- 2,3	(a)
COOH	Et	iPr	- 4,8	(a)
COOH	Et	tBu	- 6,0	(a)
COOH	iPr	tBu	- 6,8	(a)
H	Et	iPr	- 1,3	(b)
Me	Et	iPr	- 5,7	(b)
Me	Et	tBu	- 8,1	(b)
OH	tBu	tBu	- 6,5	(c)
OH	iPr	iPr	- 5,9	(c)

$\Delta \delta$ comptés positivement en ppm vers les champs faibles :

(a) ce travail, (b) et (c) données extraites des références 4 et 5.

Une présentation générale unifiée peut être obtenue à l'aide du modèle topologique $\omega\lambda_R$ récemment proposé par Dubois et Carabédian (6), où le terme ω de la factorisation traduit la sensibilité du site ${}^{13}\text{C}$ sous l'influence de la fonction (hétéroatomes α et connectivité) et λ_R la perturbation induite par l'environnement alkyle.

L'existence de droites convergentes relatives aux familles primaire, secondaire..., établies à l'aide d'une échelle de paramètres indépendants de la famille étudiée, généralise l'observation que ce type d'effet α -Méthyle de blindage traduit essentiellement des variations de susceptibilité ω du site ^{13}C selon sa connectivité (7) pour une famille donnée.

La progressivité de ces inversions montre que celles-ci ne sont pas dues à des comportements spécifiques et que leur interprétation doit plutôt être recherchée au niveau des perturbations des répartitions électroniques de chaque site.

Ainsi, dans le cas des alcanes de CH_4 à CMe_4 , Fliszar (8) a proposé une corrélation déplacement chimique-densités de charge STO-3G, traduisant en particulier l'affaiblissement de l'effet de substitution méthyle dans le passage ^{13}C tertiaire \rightarrow ^{13}C quaternaire. L'existence d'effets α de blindage dans les alcanes ramifiés suggérerait que la substitution d'un méthyle à un hydrogène puisse entraîner une augmentation ou une diminution de la densité électronique du site substitué, selon son environnement. Toutefois, de telles méthodes de calcul sont encore d'un emploi limité pour des environnements très ramifiés et le lien entre déplacement chimique et densité de charge demeure un problème ouvert (8a).

REFERENCES

- (1) a) J.B. STOTHERS, Carbon-13 NMR Spectroscopy Academic Press - New York, 1972.
b) F.W. WEHRLI et T. WIRTHLIN, Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra, Heyden London, 1976.
- (2) M.F. RUASSE, A. ARGILE, E. BIENVENUE-GOETZ et J.E. DUBOIS, J.Org.Chem., 1979, 44, 2758.
- (3) a) J.B. GRUTZNER, M. JAUTELAT, J.B. DENCE, R.A. SMITH et J.D. ROBERTS, J.Amer.Chem.Soc., 1970, 92, 7107.
b) Les effets α s'échelonnent cependant entre 1,8 et -2,3 ppm pour les acides correspondant à un même total de 5 substitutions méthyle en α et β de C-2.
- (4) L.P. LINDEMAN et J.Q. ADAMS - Analytical Chem., 1971, 43, 1245.
- (5) A. EJCHART, Org. Magnetic Res., 1977, 9, 351.
- (6) J.E. DUBOIS et M. CARABEDIAN, Org. Magnetic Res., sous presse.
- (7) Il est à remarquer que le modèle de Lindeman et Adams traduit le sens des effets observés pour les alcanes (p. ex. pour le couple $\text{CHMeEtBu} \rightarrow \text{CMe}_2\text{EtBu}$, $\Delta \delta_{\text{cal}} = -7,3$; $\Delta \delta_{\text{exp}} = -8,1$). Mais la fragmentation de l'information topologique en divers paramètres rend difficile la détection des facteurs responsables de ces comportements.
- (8) a) H. HENRY et S. FLISZAR, J.Amer.Chem.Soc., 1978, 90, 3312.
b) S. FLISZAR, A. GOURSOT et H. DUGAS, J.Amer.Chem.Soc., 1974, 96, 4358.

(Received in France 3 April 1980)