

GENERALITE DE L'EFFET STRUCTURAL D'UN MOTIF BITERTIAIRE EN RMN ^{13}C :
EFFET GEM-6 DE 6^{ème} SUBSTITUTION METHYLE

par Annick PANAYE, Jean-Pierre DOUCET et Jacques-Emile DUBOIS
(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).

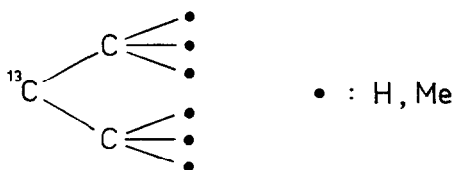
Abstract : In di-tertiary groups like $(\text{Me}_3\text{C})_2^{13}\text{C}$, the sixth methyl substituent inverts or attenuates the induced ^{13}C chemical shift of sp^2 or sp^3 sites (β_σ and γ_π effects).

Il est très généralement admis, en analyse structurale par RMN ^{13}C , que la substitution d'un méthyle à un hydrogène entraîne un déplacement à champ faible pour le carbone d'attache et le site voisin (effets α et β paramagnétiques) et, sauf très rares exceptions, un effet à champ fort en γ .¹ Dans un récent travail, nous avons toutefois mis en évidence pour les effets α -méthyle, une *variation progressive* entraînant une atténuation et une inversion du sens des déplacements induits lorsque croît le nombre de ramifications β .²

Par ailleurs, nous avons constaté des cas de *déviations soudaines* dans l'étude de composés pris dans une filiation structurale monotone.³ Une telle déviation soudaine liée à l'introduction du motif géminé hexasubstitué $\text{C}(\text{t-Bu})_2$ a ainsi été constatée en RMN ^{13}C pour le déplacement chimique du carbone du carbonyle dans des populations de cétones aliphatiques lors d'un travail exploratoire de Jackman et Kelly,⁴ puis confirmée et élargie par nos études.⁵ Cet effet, dit *effet GEM-6*⁶ est inversé par rapport aux effets usuels de déblindage.

L'effet GEM-6 est-il général et associé au groupe $\text{C}(\text{t-Bu})_2$ ou est-il plus particulièrement lié au passage d'un motif tertiaire secondaire à un motif bitertiaire, c'est-à-dire à la 6^{ème} substitution ?

Pour déterminer la *généralité* de l'effet GEM-6 sur un site ^{13}C , nous étudions dans cette note les effets de substitution méthyle dans des motifs géminés bitertiaires, portés par des carbones sonde sp^2 ou sp^3 , et ce, dans des familles différentes de composés.



I - EFFET GEM-6 D'INVERSION SUR UN CARBONE sp^2

Par comparaison des déplacements chimiques des couples de structures (Tableau I), on met en évidence pour le site ^{13}C de $^{13}\text{C} = 0$ et $^{13}\text{C} = \text{CH}_2$ des effets β_σ de blindage lors du passage

aux structures hexasubstituées, qui s'opposent aux effets paramagnétiques très généralement observés pour ce type de substitution méthyle. Ce caractère spécial de la 6^{ème} substitution méthyle est observé par ailleurs dans les alcènes au niveau du carbone vinylique ($C = {}^{13}CH_2$) : le 6^{ème} incrément correspond à un déplacement à champ faible sensible (4 ppm) à l'inverse des effets diamagnétiques observés dans les systèmes éthyléniques peu ramifiés.⁷

Tableau I

Inversion des effets de "6^{ème} substitution méthyle" ($\Delta\delta$ en ppm vers les champs faibles)^a

$R \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{C} \\ \text{R}' \end{array} \right\} \rightarrow R \left\{ \begin{array}{l} \text{Me} \\ \text{C} \\ \text{R}' \end{array} \right\}$			$R \begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{array}$ (effet β_o)	$R \begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{array}$ (effet β_o)	$R \begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{array}$ (effets γ_π)
(Et, tBu) → (iPr, tBu)	5 ^{ème} subs.		+ 3,6	+ 6,1	- 0,8
(iPr, tBu) → (tBu, tBu)			- 1,0	- 0,7	+ 4,3
(iPr, Tr) → (tBu, Tr)	6 ^{ème} subs.		- 0,6	- 1,0	+ 5,1
(iPr, t-Am) → (tBu, t-Am)			- 1,6	- 1,6	+ 4,2
(sBu, tBu) → (tAm, tBu)			- 1,0	- 2,3	+ 6,2

a) Solution à 10% en poids dans CCl_4 .

II - AMPLITUDE DE L'EFFET GEM-6, TRAITEMENT PAR CORRELATIONS HOMOGENES

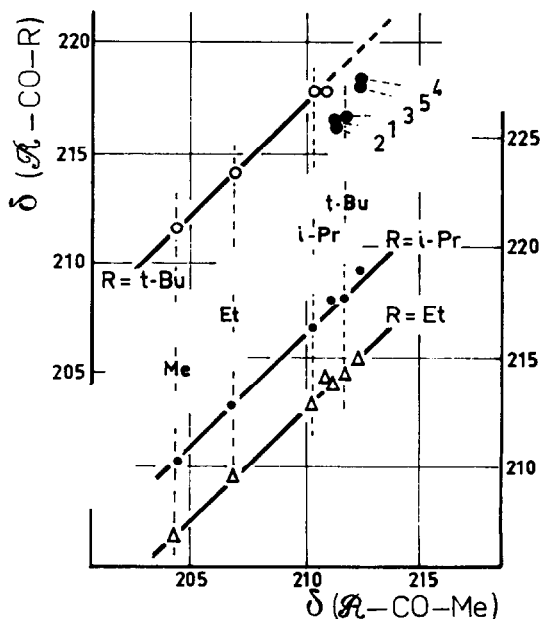
L'amplitude de l'effet est mesurée par la différence entre la valeur observée et la valeur calculée à l'aide de corrélations homogènes comportement/comportement. Par exemple, dans le cas des cétones, le déplacement du carbone ${}^{13}C=O$ dans les familles $O=C(\mathcal{R},R)$ à \mathcal{R} variable, est comparé terme à terme avec la famille de référence où $R = Me$. L'amplitude de l'effet GEM-6 apparaît dans le réseau de droites de la figure 1, où les structures hexasubstituées bitertiaires sont localisées hors des droites de corrélation de pente unité.

Figure : Evaluation de l'effet GEM-6 par des corrélations C/C.

Les déplacements δ des familles $O= {}^{13}C(\mathcal{R},R)$ pour $R = Et, iPr$ et tBu sont proportionnels à ceux de la famille $O= {}^{13}C(\mathcal{R},Me)$ sauf dans le cas des structures bitertiaires.

L'amplitude de l'effet GEM-6 est égale à la différence entre valeurs observée et attendue. Elle est de :

- $\Delta\delta = 2,0$ $\mathcal{R} = tAm, R = tBu$
- $\Delta\delta = 2,5$ $\mathcal{R} = CEt_3, R = tBu$
- $\Delta\delta = 2,2$ $\mathcal{R} = tBu, R = tBu$
- $\Delta\delta = 1,5$ $\mathcal{R} = Tr, R = tBu$
- $\Delta\delta = 2,0$ $\mathcal{R} = CtBuEtMe, R = tBu$



III - ANALYSE TOPOLOGIQUE ET GENERALITE DE L'EFFET GEM-6

L'influence de chaque atome de carbone dans l'environnement structural du site ^{13}C observé est déterminé par une analyse topologique de site selon la méthode DARC-PELCO⁸. Pour chaque famille, on obtient les contributions de tous les sites au déplacement ^{13}C , exprimées en terme de perturbation (Tableau II). Les perturbations associées à chaque site topologique représentent les variations de la propriété observée (ici le δ du carbone clé ^{13}C) lors de l'occupation de ce site (substitution sur cette position d'un carbone à un hydrogène) dans la génération progressive de l'Environnement Ordonné (ELCO) du foyer FO.

L'amplitude de l'effet GEM-6 correspond à la différence des termes de perturbation A_3 et A'_3 .

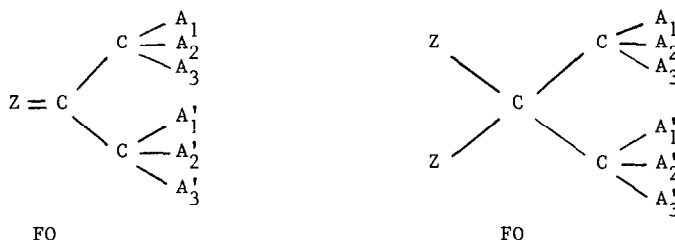


Tableau II
Calcul de l'effet GEM-6 par analyse topologique DARC-PELCO.

Population	Structure	FO	A_1	A_2	A_3	A'_1	A'_2	A'_3	$A'_3 - A_3$	déviati on standard
1 ^a	$\text{O} = ^{13}\text{C}(\text{R})(\text{R}')$	204,4	2,6	3,3	1,3	2,6	3,5	-1,0	-2,3	0,2
2 ^a	$\text{CH}_2 = ^{13}\text{C}(\text{R})(\text{R}')$	142,5	5,5	4,1	2,6	5,5	5,9	-0,7	-3,3	0,2
3 ^a	$\text{H}_2 - ^{13}\text{C} = \text{C}(\text{R})(\text{R}')$	112,5	-1,9	-1,1	0,1	-2,6	-1,1	4,4	+4,3	0,2
4 ^b	$\text{H}_2 - ^{13}\text{C}(\text{R})(\text{R}')$	16,1	8,4	7,3	4,9	10,1	6,8	2,9	-2	0,6
5 ^c	$\text{HOH} - ^{13}\text{C}(\text{R})(\text{R}')$	63,7	5,2	3,5	2,7	5,0	3,4	1,6	-1,1	0,2
6 ^d	$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_3) - ^{13}\text{C}(\text{R})(\text{R}')$	38,3	4,2	2,8	2,3	4,3	2,5	2,5	+0,2	0,2

Les populations contiennent 9 ou 10 composés (R,R' = Me,Et,iPr,tBu), les coefficients de corrélation sont 0,998 ou 0,999. δ en ppm vers les champs faibles à partir du TMS. Solution à 10 % en poids dans CCl_4 (a) ou dans CH_2Cl_2 (d) ; (b) et (c) données extraites des références (9) et (10).

Dans 5 des 6 familles étudiées, l'effet GEM-6 s'oppose à l'effet de substitution attendu et se traduit, soit par une inversion, soit par une atténuation.

Pour les populations 1, 2 et 3, où le carbone-clé est sp^2 , la 6^{ème} substitution méthyle (occupation du site A'_3) entraîne un déplacement de sens inversé par rapport aux 5 substitutions précédentes. L'effet GEM-6/ γ_π dans les alcènes à une amplitude plus importante que les effets GEM-6/ β_σ relevés sur les cétones et alcènes. Pour les populations 4,5 où le carbone clé est sp^3 , un comportement différent apparaît. Il n'y a pas d'inversion mais une atténuation : le terme A'_3 est plus faible que le terme A_3 . Notons que pour le carbone secondaire des alcanes >CH_2 , l'atténuation de 2 ppm du terme A'_3 est de même sens et de même amplitude que l'inversion relevée pour le carbone sp^2 du carbonyle. Seule, une analyse topologique en évaluant séparément chaque site permet de mettre clairement en évidence ce phénomène d'atténuation. Pour la population 6 (acides carboxyliques), il n'y a pas d'effet particulier, le terme A'_3 est pratiquement égal à A_3 .

Notons que les déplacements chimiques des tableaux I et II correspondent à des spectres effectués en solution. L'importance relative des effets de solvant pour les structures encombrées par rapport aux structures simples doit être considérée. Une réponse partielle est fournie par les résultats de Dubois et Tiffon sur les cétones aliphatiques, extrapolés à dilution infinie dans le n-pentane, ¹¹ qui confirment l'existence de l'effet GEM-6/ β_{σ} : l'inversion est alors de -0,9 ppm au lieu de -1,0 ppm en milieu CCl₄ pour les cétones O=C (iPr,tBu) et O=C (tBu,tBu). L'effet d'inversion serait ainsi dû largement à des contributions intramoléculaires et non à des effets de solvant affectant différemment les sites.

Les déplacements chimiques ¹³C de l'effet GEM-6 pourraient refléter les distorsions spécifiques et intenses des structures encombrées, surtout celles comportant des carbones sp². Ces distorsions ont été mises en évidence pour des alcanes, des cétones et alcènes ¹² tant au niveau des longueurs que des angles de liaison.

Les actions intramoléculaires doivent influencer également sur les autres sites que le carbone porteur des groupes tertiaires dans les molécules très contraintes. Nous étudions actuellement les autres sites ¹³C pour évaluer les phénomènes de décompression interne dans les groupes alkyles très encombrés, notamment pour des motifs CRR' où R et R' sont plus encombrés que le groupe tertio-butyle.

REFERENCES

- 1) a) J.B. Stothers, Carbon 13 NMR Spectroscopy Academic Press, N.Y. p. 97 (1972).
b) G. Assef, J. Kister, J. Metzger, R. Faure et E.J. Vincent, Tetrahedron Letters, 3313 (1976).
- 2) J.E. Dubois, J.P. Doucet et A. Panaye, Tetrahedron Letters, 2905 (1980).
- 3) Un comportement spécial a déjà été observé en UV et en IR pour des cétones aliphatiques hexa-substituées :
a) P. Maroni et J.E. Dubois, J.Chim.Phys., 51, 402 (1954) ;
b) A. Massat et J.E. Dubois, J.Mol.Structure, 4, 385 (1969) ;
c) J.E. Dubois, A. Massat et P. Guillaume, J.Mol.Structure, 4, 403 (1969).
- 4) L.M. Jackman et D.P. Kelly, J.Chem.Soc.B, 102 (1970).
- 5) a) J.E. Dubois, J.P. Doucet et B. Tiffon, J.Chim.Phys., 805 (1973) ;
b) J.E. Dubois et M. Carabédian, Org.Magn.Reson., 14, 264 (1980) ;
c) Nous remercions M. Carabédian pour de fructueux entretiens au cours de ce travail.
- 6) a) Le vocable, effet-GEM a été utilisé comme abréviation de l'effet THORPE-INGOLD, modification de réactivité de composé α , ω bifonctionnels induite par disubstitution sur le carbone central de la chaîne. C.K. Ingold, J.Chem.Soc., 305, 951 (1921), et C. Fabre et A. Tchaplà, N.J. Chim. 609 (1980) et références citées.
b) Le vocable effet GEM-6, que nous nous proposons, désigne l'effet induit par la présence simultanée de deux groupes tertiaires sur un même carbone.
- 7) Sur une dizaine de séquences de ces composés (cétones et alcènes), nous avons vérifié que le passage de la quatrième substitution à la cinquième correspond au sens de déplacement usuel.
- 8) a) J.E. Dubois, D. Laurent et A. Aranda, J.Chim.Phys., 1608 et 1616 (1973) ;
b) J.E. Dubois et J.P. Doucet, Org.Magn.Reson., 11, 87 (1978).
- 9) L.P. Lindeman et J.Q. Adams, Analyt.Chem., 43, 1245 (1971).
- 10) a) J.D. Roberts, F.O. Weigert, J.I. Kroschwitz et H.J. Reich, J.Am.Chem.Soc., 92, 1338 (1970) ;
b) A. Ejchart, Org.Magn.Reson., 9, 351 (1977) ;
c) K.L. Williamson, D.R. Clutter, R. Emch, M. Alexander, A.E. Burroughs, C. Chua et M.E. Bogel, J.Am.Chem.Soc., 96, 1471 (1974).
- 11) B. Tiffon et J.E. Dubois, Org.Magn.Reson., 11, 24 (1979).
- 12) a) L.S. Bartell et W.F. Bradford, J.Mol.Struct., 37, 113 (1977).
b) J.E. Dubois, Pure Appl.Chem., 49, 1029 (1977).