

CORRELATION DES EFFETS (α -Me) EN RMN ^{13}C : MODELE TOPOLOGIQUE PAR DIFFERENCE LINEAIRE DARC-PULFO.

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

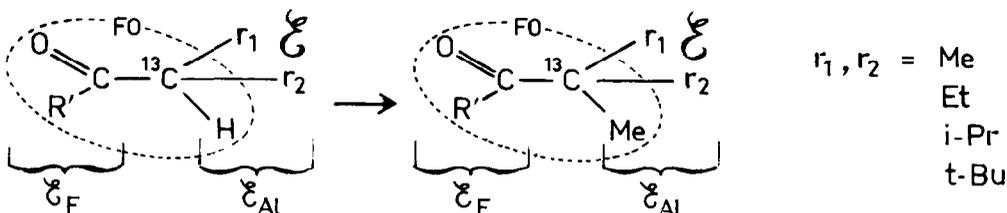
(Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes de l'Université PARIS VII,
 associé au C.N.R.S., 1, rue Guy de la Brosse, 75005 PARIS - France).

Abstract. - Variations from deshielding to shielding α -Me effects (+ 11,7 to - 9 ppm for alkylketones) are accounted for by a general and heuristic model. Connectivity variation action is measured by the difference between linear equations expressing the shifts of an sp^3 ^{13}C in terms of its organized alkyl environment.

L'analyse structurale par RMN ^{13}C repose largement sur l'examen des déplacements induits par substitution. La comparaison de couples de composés ne différant que d'une substitution H \rightarrow Me a conduit très tôt à la règle associant les effets α -méthyle à des déplacements à champ faible s'atténuant en fonction des ramifications en α et β (1). Toutefois, l'étude de structures ramifiées indique une grande diversité de comportements : effet (α -Me) de déblindage exalté (jusqu'à + 12 ppm) dans certains systèmes cycliques (1,2); atténuation progressive puis inversion (jusqu'à - 6,8 ppm) dans les acides alkyl carboxyliques (3). Pour interpréter cette diversité, nous proposons un modèle heuristique d'étude de l'influence des environnements alkyle \mathcal{E}_{Al} et fonctionnel \mathcal{E}_{F} d'un site ^{13}C , perturbé par une variation de connectivité ($^{13}\text{C-H} \rightarrow ^{13}\text{C-Me}$).

Notre analyse topologique procède par comparaison terme à terme de couples de composés où les substituants du site ^{13}C diffèrent seulement par l'adjonction d'un méthyle sur ce site. Ceci détermine deux familles de composés associés, dont les foyers respectifs diffèrent par les fragments $^{13}\text{C-H}$ et $^{13}\text{C-Me}$. L'effet (α -Me) correspond alors à une *Perturbation Unique et Localisée de Foyer Ordonné (PULFO)* : il peut être évalué par différence des relations traduisant l'influence alkyle dans les deux populations de composés associés. Prenant comme loi de variation de l'environnement $\mathcal{E}_{\text{r}_1\text{r}_2}$ une expression linéaire, fonction des paramètres topologiques λ_{r} , établie par ailleurs au laboratoire (4), la méthode de corrélation par Perturbation Unique et Localisée de Foyer Ordonné (PULFO) conduit à un modèle linéaire précisant l'influence de l'environnement $\mathcal{E}_{\text{r}_1\text{r}_2}$ sur l'évolution de la Perturbation de Foyer.

Ce modèle est exposé ici sur l'exemple de la transition topologique site ^{13}C tertiaire \rightarrow site ^{13}C quaternaire (t-q) dans les alkylcétone pour lesquelles les effets (α -Me) s'échelonnent de + 11,7 ppm à - 9 ppm et dépendent très fortement du radical R'.



I.- EXPRESSION DES CORRELATIONS LINEAIRES DEPLACEMENT CHIMIQUE δ /PARAMETRE TOPOLOGIQUE $\Sigma\lambda_r$.

Selon Dubois et Carabedian (4), l'influence des environnements alkyles sur un site ^{13}C de connectivité fixée s'exprime linéairement en fonction des paramètres topologiques de groupes λ_r

$$\delta_{\text{FCr}_1\text{r}_2\text{r}_3} = \omega \Sigma \lambda_{r_i} + \delta_o \quad (1)$$

ω : susceptibilité du site ^{13}C aux perturbations structurales, $\Sigma \lambda_{r_i}$: somme des paramètres des sous-groupes alkyles r_i liés au ^{13}C , δ_o : déplacement du site ^{13}C dans le composé correspondant de référence ($r_i = \text{Me}$, soit $\Sigma \lambda_{r_i} = 0$). La représentation des déplacements chimiques des sites résonants C-1 en fonction des $\Sigma \lambda_{r_i}$ des sous-groupes r_i conduit à un réseau de corrélation linéaires distinctes selon le degré de substitution du site ^{13}C (tertiaire ou quaternaire) et la nature du radical R' lié au carbonyle (R' = Me, iPr ou tBu) (Figure 1).

Ce réseau de corrélations linéaires montre que l'additivité stricte des effets de sous-groupe r de R, est vérifiée avec une bonne approximation sur l'ensemble de la population (correspondant à des ramifications en α et β du site ^{13}C). L'atténuation de la pente des corrélations ($\delta/\Sigma \lambda_r$) des sites quaternaires comparés aux carbones tertiaires traduit la plus faible sensibilité de ces sites aux perturbations structurales ; cette susceptibilité dépend essentiellement du degré de substitution, comme le confirme le parallélisme observé.

II.- MODELE PAR DIFFERENCE LINEAIRE DES EFFETS (α -Me).

Les paramètres λ étant normés à la valeur $\lambda_{\text{Me}} = 0$, l'effet (α -Me) est représenté sur la figure 1 par la distance verticale entre corrélations. Pour des radicaux R_m et R_n ne différant que par un ou deux méthyles en α , l'effet (α -Me) s'exprime par différence des équations (1) :

$$\delta^m = \omega^m \Sigma \lambda_r + \delta_o^m \quad \text{et} \quad \delta^n = \omega \Sigma \lambda_r + \delta_o^n \quad (1)$$

$$\text{soit } \Delta \delta^{m,n} = \Delta \omega^{m,n} \Sigma \lambda_r + \Delta \delta_o^{m,n} \quad (2) \quad \text{ou encore } (\alpha\text{-Me})^{m,n} = \Delta \omega^{m,n} \Sigma \lambda_r + (\alpha\text{-Me})_o^{m,n} \quad (2')$$

Cette expression précise l'évolution de l'effet (α -Me) associé à la Perturbation de Foyer $^{13}\text{C-H} \rightarrow ^{13}\text{C-Me}$ en fonction de l'environnement $\&r_1\text{r}_2$. Elle sépare ainsi, dans les effets observés, l'influence des ramifications dans l'environnement alkyle et celle de l'environnement fonctionnel et de la connectivité du site ^{13}C , déterminant la pente ($\Delta\omega$) et l'ordonnée à l'origine $(\alpha\text{-Me})_o$ de la corrélation (2').

Pour la transition topologique tertiaire-quaternaire des cétones, l'équation (2') visualisée dans la figure 2 s'exprime :

$$\begin{array}{ll} \text{pour } R' = \text{Me} & (\alpha\text{-Me})^{t,q} = - 0,50 \Sigma \lambda_r + 2,5 \\ R' = \text{iPr} & (\alpha\text{-Me})^{t,q} = - 0,50 \Sigma \lambda_r + 5,7 \\ R' = \text{tBu} & (\alpha\text{-Me})^{t,q} = - 0,50 \Sigma \lambda_r + 11,7 \end{array} \quad R = \text{CHr}_1\text{r}_2 \rightarrow \text{CMe r}_1\text{r}_2$$

L'effet limite $(\alpha\text{-Me})_o$ traduit un déplacement du signal à champ faible dans le sens usuel des effets de déblindage. Le terme en $\Sigma \lambda$ correspond à une contribution de sens opposé (puisque la susceptibilité d'un site décroît lorsque sa connectivité augmente), qui diminue les effets (α -Me). Dans la figure 2, le parallélisme des droites, dû à la valeur constante de $\Delta\omega$ ($= - 0,50$), indique que les substitutions $\beta, \gamma \dots$ dans l'environnement $\&r_1\text{r}_2$ jouent un rôle identique,

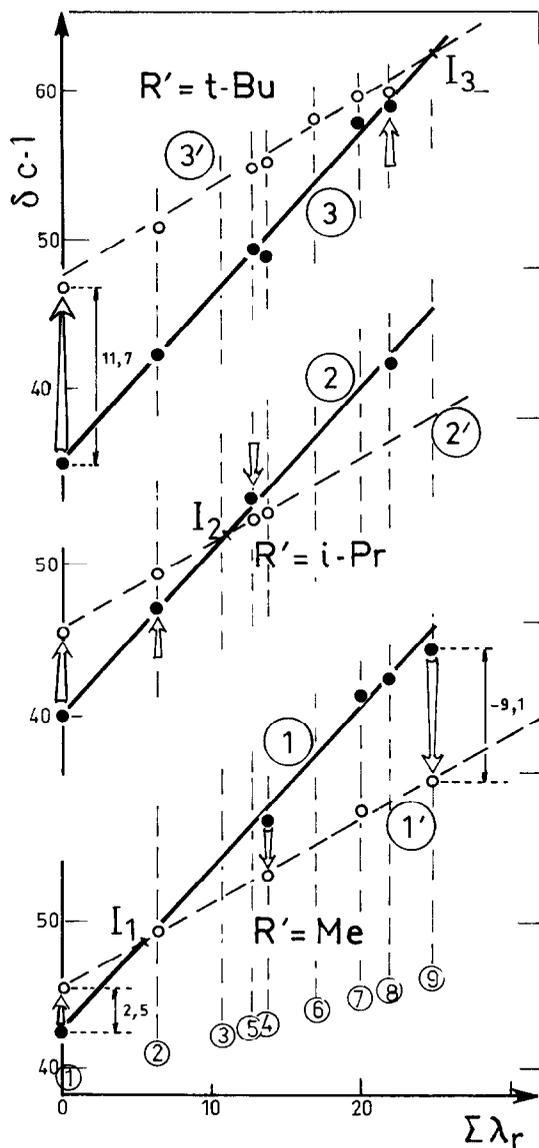


Figure 1 : Réseau de corrélations parallèles ($\delta / \Sigma \lambda_r$) pour le carbone C-1 des alkyl-cétones $R'-CO-^{13}C_1 \leftarrow$ (— = H ou Me) : influence de l'environnement $\& r_1, r_2$ de C-1 sur son $\delta^{13}C$. les corrélations 1-3 (●), 1'-3' (○) correspondent respectivement à des sites ^{13}C tertiaires ou quaternaires. La distance verticale entre 2 droites représente l'effet α -méthyle.

Structures étudiées : $r_1, r_2 =$

- | | |
|------------|------------|
| ① Me, Me | ② Me, Et |
| ③ Me, iPr | ④ Me, tBu |
| ⑤ Et, Et | ⑥ Et, iPr |
| ⑦ Et, tBu | ⑧ iPr, iPr |
| ⑨ iPr, tBu | |

(δ en ppm vers les champs faibles à partir du TMS; solutions à 10% en poids dans CCl_4)

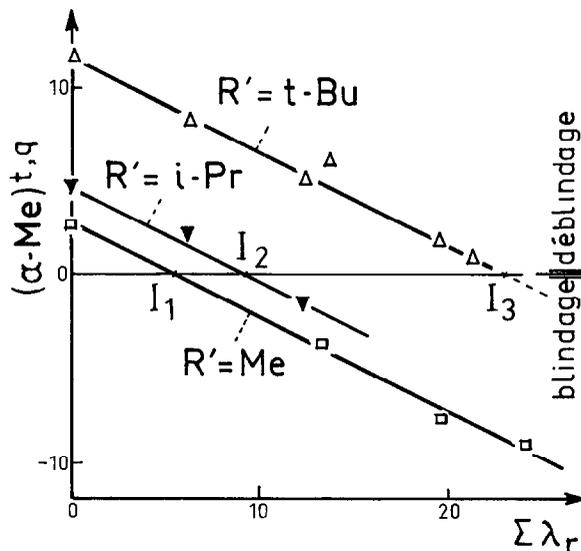


Figure 2 : Influence de l'Environnement $\& r_1, r_2$ sur l'évolution des effets (α -Me): Perturbation de Foyer $^{13}C-H \rightarrow ^{13}C-Me$. Les points I, intersection des réseaux de droites de la figure 1, situés sur l'axe des abscisses séparent les zones de blindage et de déblindage.

quelle que soit la nature de R', dans l'évolution des effets (α -Me). Les différences de comportement observées traduisent seulement les variations des effets limite (α -Me)₀, caractéristiques des interactions entre l'environnement fonctionnel \mathcal{E}_F et le site ^{13}C entouré de ses premiers voisins.

III.- PREVISIONS DU SENS ET DE L'AMPLITUDE DES EFFETS (α -Me)

En accord avec les résultats expérimentaux, la relation (2') prévoit un affaiblissement progressif et continu des effets, et en particulier l'inversion pour :

$$(\Sigma\lambda_r)_{\text{Inv}} = (\alpha\text{-Me})_0 / \Delta\omega \quad (3)$$

L'inversion apparaît pour $\Sigma\lambda > 5$ dans les méthyl cétones où (α -Me)₀ = 2,5 ppm et seulement pour $\Sigma\lambda > 11,4$ ppm dans la population R' = iPr où (α -Me)₀ = 5,7 ppm. Au contraire pour R' = tBu, où l'effet (α -Me)₀ est très exalté (11,7 ppm), la sous-population étudiée est, pour un même domaine de variation de $\Sigma\lambda_r$ (0/21,4) toute entière située avant le point d'intersection I₃ : on observe alors seulement une atténuation sans inversion : par exemple, $\Delta\delta = 1,2$ ppm entre tBu-CO-iPr₂H et tBu-CO-iPr₂Me, borne actuelle du domaine expérimental.

Ce modèle a été appliqué également à la transition topologique secondaire-tertiaire (s+t) des alkylcétones. Pour R' = Me, iPr, tBu, et compte-tenu des valeurs (α -Me)₀ observées (4,4 à 5,5 ppm) les pentes $\Delta\omega = 0,35$ conduisent alors à une atténuation jusqu'au point d'inversion ; pour MeCO¹³CH₂tBu → MeCO¹³CHMetBu : (α -Me) = - 0,3 ppm. Un travail exploratoire sur les Environnements \mathcal{E}_F (fonctions diverses) confirme que la valeur des pentes $\Delta\omega$ dépend principalement de la connectivité du site résonant.

Le rôle important de la nature de R' sur les effets limite (α -Me)₀ a pour origine les interactions entre l'environnement fonctionnel \mathcal{E}_F (et plus particulièrement sa partie alkyle $\mathcal{E}_{\text{Al} \in \text{F}}$) et le site ^{13}C entouré de ses premiers voisins carbonés de l'environnement alkyle \mathcal{E}_{Al} . L'exaltation de (α -Me)₀ entre tBu-CO-iPr et tBu-CO-tBu est à rapprocher du comportement particulier observé sur les carbonés sp² dans les structures où ce carbone porte 2 substituants tertiaires géminés (effet GEM 6) (5).

Le modèle linéaire proposé, expression de la corrélation par Perturbation Unique et Localisée de Foyer Ordonné situe les divers comportements observés dans une évolution monotone. Il sépare clairement l'influence de l'environnement alkyle \mathcal{E}_{Al} des contributions de l'environnement fonctionnel \mathcal{E}_F pour lesquelles nous étudions actuellement une échelle de paramètres topologiques.

REFERENCES

- (1) J.B. Grutzner, M. Jautelat, J.B. Dence, R.A. Smith et J.D. Roberts, J.Amer.Chem.Soc., 1970, 92, 7107.
- (2) J.B. Stothers, C.T. Tan et K.C. Teo, Canad.J.Chem., 1976, 54, 1211.
- (3) J.E. Dubois, J.P. Doucet et A. Panaye, Tetrahedron Letters, 1980, 2905.
- (4) J.E. Dubois et M. Carabédian, Org.Magn.Res., 1980, 14, 264. Les paramètres de groupe λ_r sont obtenus par sommation des paramètres de site issus d'une analyse topologique des δ_{Csp} d'alcyne aliphatiques : $\lambda_r = (R''\text{-C}=\text{C}^{13}\text{C-r}) - (R''\text{-C}=\text{C}^{13}\text{C-Me})$. Pour les groupes Me, Et, iPr, tBu, les λ_r valent respectivement 0; 6,2; 10,7 et 13,5. Nous remercions M. Carabédian pour de fructueux entretiens au cours de ce travail.
- (5) A. Panaye, J.P. Doucet et J.E. Dubois, Tetrahedron Letters, 1981, 1235.