

SELS D'ATDP—20

RELATIONS REACTIVITE-STRUCTURE DANS LES CINETIQUES DE DECOMPOSITION DE SELS D'ATDP SUBSTITUES. HYPERSENSIBILITE A DES SUBSTITUANTS EN POSITION 3 DE LA SUBSTITUTION NUCLEOPHILE SN_2

BERTRAND CASTRO,* MOUHOSSINE NACRO† et CLAUDE SELVE

Laboratoire de Chimie Organique II, associé au CNRS, Université de Nancy I, Case Officielle 140, 54037 Nancy, France

(Received in France 31 March 1978)

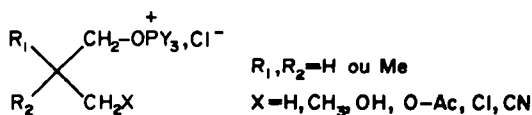
Résumé—Les cinétiques de décomposition de sels d'ATDP dérivés de propanols substitués en position 2 par des groupes non polaires et en position 3 par des groupes polaires ont été mesurées dans la pyridine et la DMF. La validité de corrélations de Taft en fonction des paramètres σ^* a été établie dans chacune des trois séries linéaire, ramifiée et néopentylique par la recherche de relations isocinétiques à l'aide du critère d'Exner. Dans chacun des deux solvants, il est apparu qu'en série néopentylique, la valeur du coefficient de sensibilité ρ^* est très variable avec la température et peut atteindre des valeurs anormalement élevées. Ce phénomène original peut être interprété par un effet de proximité entre le substituant et le siège de la réaction, proximité contrainte par les effets stériques.

Abstract—The kinetics of decomposition of various propyloxy phosphonium chlorides, the chain of which is substituted with non polar groups in position 2 and polar groups in position 3, have been measured in pyridine and in DMF. The validity of Taft correlation with σ^* parameters have been ascertained within each of the three linear, branched and neopentyl series, using Exner's criterion. In both solvents, it appeared that the sensitivity parameter ρ^* for the neopentyl series varies considerably with the temperature and may reach unusually high values. This phenomenon is interpreted by a proximity effect between the substituent and the seat of the reaction, due to steric constraints.

Au cours d'études précédentes sur les sels d'ATDP,¹ nous avons remarqué que la décomposition de chlorures d'ATDP d'alcools néopentyliques était sensiblement accélérée par la présence de substituants en position 3, hydroxyle acétylé ou non, halogénure. C'est cette constatation qualitative qui nous a incité à entreprendre l'étude cinétique qui est l'objet de ce mémoire ainsi que du précédent.

Après avoir déterminé les modalités particulières à l'étude cinétique d'un sel d'oxyphosphonium,² nous abordons ici l'étude des corrélations réactivité-structure dans la réaction SN_2 d'un anion sur un cation sur une série de sels d'ATDP fonctionnalisés ou non. Cette étude a été menée dans deux solvants, la pyridine dans laquelle nous avons montré que la réaction a lieu à l'ordre 1 à partir de paires d'ions associés, et la DMF où les réactifs sont en équilibre entre une forme associée et une forme dissociée.

Les structures choisies pour cette étude ont la forme générale suivante:



Nous avons synthétisé 18 sels d'ATDP correspondant à ces structures, dont les cinétiques ont été effectuées dans les deux solvants choisis. (En réalité, 17 autres sels

non fonctionnalisés de substitutions variées ont également été étudiés; les résultats obtenus se sont avérés non corrélables, du fait de l'absence de toute relation isocinétique).

La notion de relation isocinétique a été introduite par Leffler³ lors de l'étude des relations $\Delta H^\ddagger/\Delta S^\ddagger$, qui a montré que le phénomène de compensation très général d'une variation d'une barrière enthalpique par une variation opposée de la barrière entropique associée conduisait en principe à la prévision d'une température isocinétique à laquelle toutes les réactions d'une série procèdent à la même vitesse. Cette température est mesurée par la pente de la droite de régression enthalpie-entropie déterminée pour l'ensemble des réactions de la série.

Par la suite, Exner⁴ a précisé les conditions de recherche de l'existence d'une température isocinétique pour une série de réactions. Il a montré que la droite $\Delta H^\ddagger/\Delta S^\ddagger$ pouvait être obtenue même en l'absence d'une véritable température isocinétique, non seulement à cause des erreurs entachant la mesure de ces grandeurs, mais encore du fait que leur mode de calcul, à partir de constantes de vitesses déterminées à des températures différentes, les rend dépendantes et proportionnelles dès que l'intervalle de température devient suffisamment faible. Exner a donc proposé une méthode de détermination beaucoup plus sensible et discriminative, qui consiste à rechercher une corrélation linéaire entre les logarithmes des constantes de vitesse à deux températures différentes. Notons que ceci revient, en établissant une sorte de relation de Hammett pour la même série à deux températures différentes, à apprécier

*Partie de la thèse de M. Nacro, soutenue le 9/12/76 à l'Université de Nancy I.

à quel point les facteurs structuraux ou de milieu opèrent de manière semblable aux deux températures. La température isocinétique est donnée selon Exner par la pente b de la droite de régression $\log k_2 = f(\log k_1)$. Cette pente b est liée à la température isocinétique par la relation:^{4b}

$$T_i = T_1 T_2 (b - 1) / b T_2 - T_1 \quad (1)$$

L'approche la plus éclairante est celle qui colle le plus à la réalité physique, en considérant les types de diagrammes d'Arrhénius possibles pour une série de réactions.⁵ Le parallélisme (série isenthalpique) ou la convergence (série isocinétique) des droites $\log k = f(1/T)$, tracées pour chaque réaction, apparaissent alors clairement comme rigoureusement nécessaires à l'établissement d'une corrélation $\log k = \rho r$ valable à toutes températures. Dans le cas des séries isenthalpiques, ρ est constant; pour les séries isocinétiques, ρ varie avec la température selon la loi

$$\rho = a \cdot (1 - T/T) = \alpha/T + a \quad (2)$$

A la température isocinétique T_i , l'effet de substituant s'annule et s'inverse aux températures supérieures.

Si les droites $\log k = f(1/T)$ sont quelconques, il est tout à fait vain de rechercher une corrélation réactivité-structure.

Les cinétiques ont donc été effectuées à deux températures différentes, 30°C et 50°C. Les mesures présentées sur les Tableaux 1 et 2 sont le résultat des moyennes

Tableau 1. Décomposition des sels d'ATDP $RR'R''CCH_2$ $OP(NMe_2)_3, Cl^-$ dans la pyridine

R	R'	R''	$k'_{1(30^\circ)}$	$k'_{1(50^\circ)}$	log A	E^\ddagger	ΔS^\ddagger_{25}
H	H	H	3.03E-03	7.21E-03	3.56	8.43	-22.2
H	H	CH ₂ H	1.90E-03	5.22E-03	4.37	9.83	-20.4
H	H	CH ₂ Me	1.41E-03	3.93E-03	4.34	9.97	-20.5
H	H	CH ₂ OH	1.99E-03	4.36E-03	2.80	7.63	-24.0
H	H	CH ₂ OAc	2.24E-03	4.97E-03	2.94	7.75	-23.7
H	H	CH ₂ Cl	2.51E-03	5.37E-03	2.73	7.40	-24.1
H	H	CH ₂ CN	2.85E-03	6.27E-03	2.98	7.67	-23.7
H	Me	CH ₂ H	4.30E-04	2.27E-03	8.30	16.2	-11.3
H	Me	CH ₂ Me	3.64E-04	3.31E-03	12.04	21.5	-2.72
H	Me	CH ₂ OH	4.80E-04	1.86E-03	6.18	13.2	-16.2
H	Me	CH ₂ OAc	5.35E-04	2.01E-03	6.01	12.1	-16.6
H	Me	CH ₂ Cl	6.16E-04	2.34E-03	6.15	13.0	-16.3
H	Me	CH ₂ CN	6.94E-04	2.55E-03	5.97	12.7	-16.7
Me	Me	CH ₂ H	1.81E-07	3.02E-06	13.0	27.4	+0.52
Me	Me	CH ₂ Me	1.54E-07	2.88E-06	13.7	28.5	+1.16
Me	Me	CH ₂ OH	1.68E-07	3.40E-06	14.3	29.3	+2.52
Me	Me	CH ₂ OAc	3.24E-07	3.77E-06	10.7	23.9	-5.76
Me	Me	CH ₂ Cl	7.93E-07	4.30E-06	5.76	16.4	-17.2
Me	Me	CH ₂ CN	1.35E-06	4.97E-06	3.27	12.7	-22.9

de trois cinétiques. L'erreur estimée sur k' est au maximum de 5%, et autorise le calcul des paramètres thermodynamiques E^\ddagger , log A et ΔS^\ddagger_{25} . (ΔH^\ddagger_{25} , très voisin de E^\ddagger n'a pas été représenté.) Les résultats sont regroupés en trois séries, linéaire, ramifiée et néopentylique.

Pour chacune de ces trois séries et pour chaque solvant, nous avons dressé les diagrammes d'Exner, $\log k_{30^\circ} / \log k_{50^\circ}$ (Figs. 1-6).

Il apparaît clairement que dans chaque série il existe une température isocinétique pour les réactions des quatre sels fonctionnalisés; par contre les deux sels non fonctionnalisés de la série se placent de façon erratique

Tableau 2. Décomposition des sels d'ATDP $RR'R''CCH_2$ $OP(NMe_2)_3, Cl^-$ dans la DMF

R	R'	R''	$k'_{1(30^\circ)}$	$k'_{1(50^\circ)}$	log A	E^\ddagger	ΔS^\ddagger_{25}
H	H	H	3.61E-04	2.49E-03	10.1	18.8	-7.23
H	H	CH ₂ H	2.58E-04	2.15E-03	11.3	20.6	-4.46
H	H	CH ₂ Me	2.22E-04	1.47E-03	9.60	18.4	-8.33
H	H	CH ₂ OH	9.48E-05	9.92E-04	12.2	22.5	-2.36
H	H	CH ₂ OAc	1.32E-04	1.24E-03	11.8	21.8	-3.20
H	H	CH ₂ Cl	2.03E-04	1.52E-03	10.4	19.6	-6.41
H	H	CH ₂ CN	2.97E-04	2.22E-03	10.5	19.5	-6.12
H	Me	CH ₂ H	5.48E-05	2.32E-04	5.86	14.0	-17.0
H	Me	CH ₂ Me	1.88E-05	2.84E-04	14.3	26.4	+2.52
H	Me	CH ₂ OH	1.10E-05	8.32E-05	9.23	19.7	-9.19
H	Me	CH ₂ OAc	1.47E-05	1.06E-04	9.01	19.2	-9.69
H	Me	CH ₂ Cl	2.17E-05	1.54E-04	9.11	19.1	-9.48
H	Me	CH ₂ CN	2.84E-05	2.22E-04	9.86	20.0	-7.74
Me	Me	CH ₂ H	3.23E-09	1.21E-07	16.9	35.3	+8.55
Me	Me	CH ₂ Me	2.96E-09	1.26E-07	17.7	36.4	+10.4
Me	Me	CH ₂ OH	6.88E-09	2.29E-07	16.4	34.1	+7.35
Me	Me	CH ₂ OAc	6.18E-09	1.76E-07	15.3	32.6	+4.79
Me	Me	CH ₂ Cl	5.44E-09	1.18E-07	13.3	29.9	+0.21
Me	Me	CH ₂ CN	4.80E-09	8.40E-08	11.7	27.8	+3.38

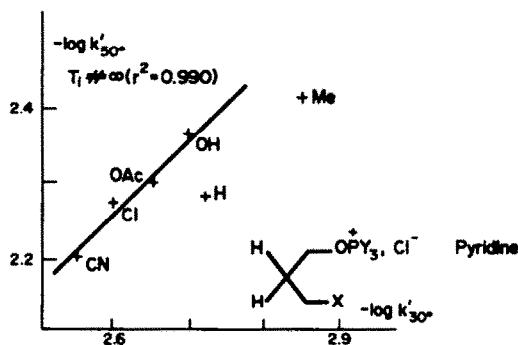


Fig. 1.

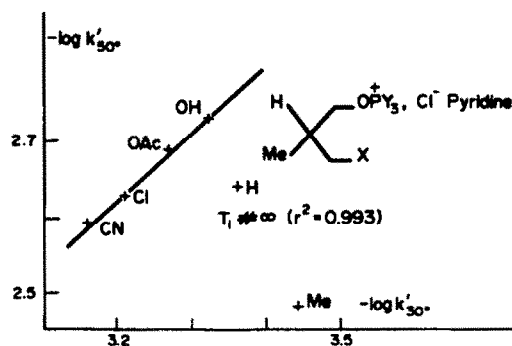


Fig. 2.

en dehors de la droite isocinétique. (Il en était de même pour tous les autres sels non fonctionnalisés examinés.)

Les températures isocinétiques sont en dehors de la zone des mesures sauf pour la série néopentylique où elles se situent à 55°C dans la pyridine et à 20°C dans la DMF; une température isocinétique relativement proche (103°C), existe pour la série linéaire dans la DMF.

Des corrélations très satisfaisantes peuvent être établies avec les coefficients ρ^* de Taft pour les substituants X.⁶ Le Tableau 3 rassemble les valeurs de ρ^* dans les six séries et pour les deux températures étu-

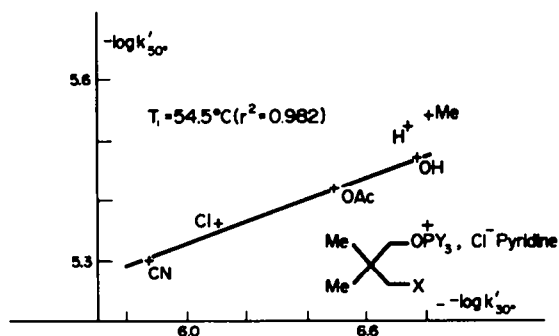


Fig. 3.

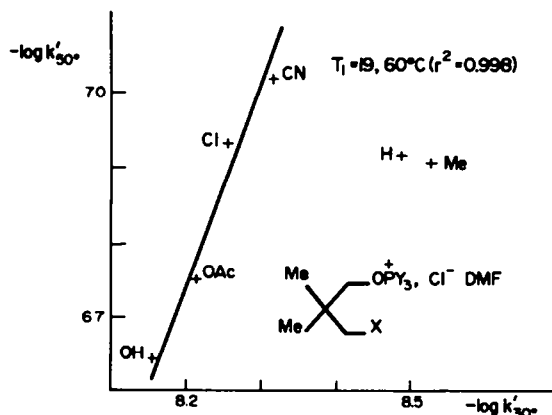


Fig. 6.

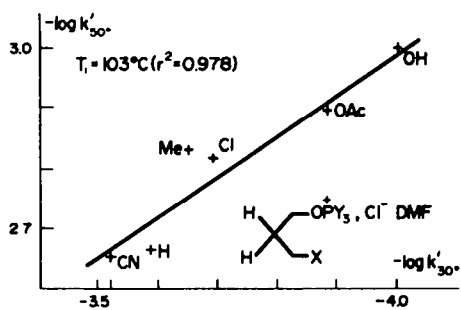


Fig. 4.

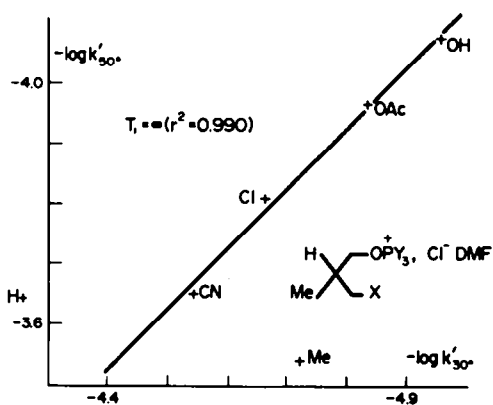


Fig. 5.

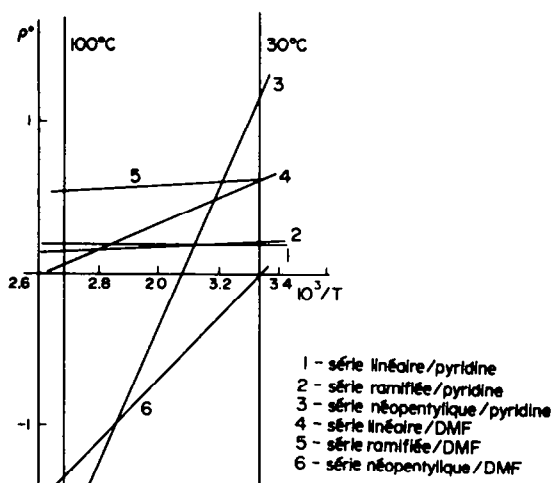


Fig. 7.

diées. Nous avons également consigné dans ce tableau, les coefficients α de variation de ρ^* avec l'inverse de la température absolue suivant la loi (2), de même que les valeurs extrapolées de ρ^* à 100°C, température souvent utilisée dans des travaux synthétiques. La Fig. 7 montre ces variations de ρ^* .

Tableau 3.

Solvant	Série	t°C	$\rho^* \pm 0.02$	r^{2a}	α^b	ρ_{100}^{*c}	$T_i, ^\circ C^d$
Pyridine	Linéaire	30	0.20	0.995	0.0	0.20	∞
		50	0.20	0.97			
	Ramifiée	30	0.20	0.9997	98	0.15	∞
		50	0.19	0.993			
DMF	Néopentylique	30	0.22	0.993	4.89E+03	-1.8	54.5 ± 0.6
		50	0.22	0.997			
	Linéaire	30	0.64	0.997	930	0.06	103 ± 12
		50	0.45	0.97			
DMF	Ramifiée	30	0.55	0.997	98	0.61	∞
		50	0.57	0.993			
	Néopentylique	30	-0.20	0.9992	1.86E+03	-1.35	19.6 ± 1.6
		50	-0.58	0.9996			

^aCoefficient de corrélation de la droite de régression $\log k = \rho^* \sigma^+ + \gamma$. ^bCoefficient de $1/T$ dans l'équation (2). ^cExtrapolé par l'équation (2). ^dTempérature isocinétique expérimentale; calcul d'erreur en partie expérimentale.

DISCUSSION

Les réactions effectuées sur les séries linéaire et ramifiée dans la pyridine apparaissent comme parfaitement normales. La constante d'un coefficient ρ^* faible et positif était tout à fait attendue pour un effet purement électronique attracteur en position 3 du siège d'une SN_2 . Le comportement observé pour les mêmes séries dans la DMF est assez comparable, mais la sensibilité à l'effet polaire du substituant est environ doublée dans la zone des mesures. La température isocinétique très faible mesurée pour la série ramifiée est en fait équivalente à une température très élevée ou infinie du fait de la structure de l'équation d'Exner⁴ (1) où de très faibles variations de la pente b de la droite $\log k_2/\log k_1$, autour de la valeur $bT_2 = T_1$, conduit à une très forte erreur sur T_i . (C'est le cas où les droites correspondantes sur le diagramme d'Arrhénius sont presque parallèles). La variation de ρ^* due à la proximité de la température isocinétique dans la série linéaire est sensible. Ces phénomènes feront plus loin, l'objet d'une tentative d'explication.

Hypersensibilisation à l'effet de substituant en série néopentylique

Les températures isocinétiques moyennes observées pour la série néopentylique, aussi bien dans la pyridine que dans la DMF, de même que la très forte dépendance de ρ^* avec la température constituent un phénomène tout à fait remarquable et exceptionnel. L'inversion de l'effet de substituant au passage par la température isocinétique est illustrée ici de façon particulièrement spectaculaire. Les diagrammes d'Arrhénius des Figs. 8 et 9 reprennent à cet effet les données des diagrammes d'Exner 3 et 6.

Les valeurs élevées (hypersensibilité à l'effet polaire) atteintes par ρ^* à un intervalle de température suffisant, ainsi que le signe négatif adopté dans les deux cas à température élevée excluent une interprétation fondée sur l'effet électronique. En l'absence de précédent, à notre connaissance, l'interprétation en est délicate. On peut avancer les arguments suivants:

Il existe ici un phénomène qui, du fait de l'encombrement très particulier de la structure néopentylique, force le substituant polaire à interagir fortement avec le siège de la réaction, soit dans l'état initial, soit dans l'état de transition.

Les valeurs des Tableaux 1 et 2 montrent une forte diminution de l'entropie d'activation quand on passe d'un substituant pas ou peu polaire à un substituant très polaire. Cette augmentation de la barrière entropique de

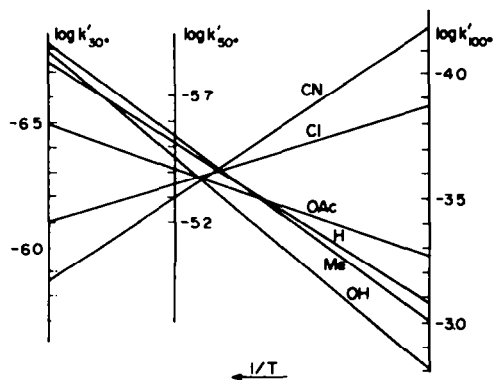


Fig. 8. Diagramme d'Arrhénius de la décomposition des sels d'ATDP néopentyliques dans la pyridine.

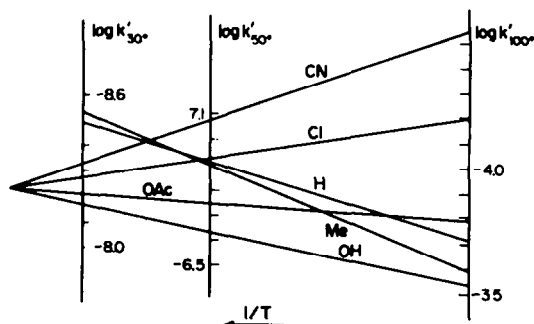


Fig. 9. Diagramme d'Arrhénius de la décomposition des sels d'ATDP néopentyliques dans la DMF.

la réaction est plus ou moins compensée, selon la température, par une forte diminution de la barrière enthalpique. Ce phénomène peut être interprété par le passage graduel d'un état de transition contraint stériquement, mais de multiplicité conformationnelle élevée, normal pour un système néopentylique très symétrique, à un état de transition monoconformationnel, dont la conformation unique est fortement stabilisée par l'interaction du substituant polaire avec l'un des éléments du centre réactionnel. Ce même effet contribuerait donc, en créant un "col" énergétique abaissé mais plus étroit, à favoriser relativement les états de transition porteurs d'un substituant polaire à basse température, mais à les défavoriser relativement à température élevée. La Fig. 10

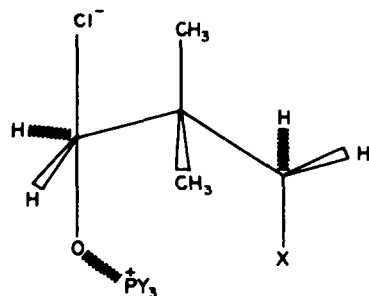


Fig. 10.

montre une conformation qui pourrait être adoptée très préférentiellement pour un état de transition porteur d'un groupe polaire. Le facteur stabilisant est ici l'anti-parallélisme des dipôles $C-X$ créé par le substituant et $O-C-Cl$ lié au centre réactionnel; de plus, une conformation chaise permet la proximité du substituant X et de l'atome de phosphore chargé positivement.

Dans les structures non néopentyliques cette conformation peut naturellement exister, mais elle est concurrencée par d'autres dont la décompression stérique est le facteur stabilisant principal. Ces autres conformations sont vraisemblablement peu nombreuses, vu la valeur de l'entropie d'activation qui reste alors en général très basse. L'effet d'hypersensibilisation est bien chiffré par la valeur de α (Tableau 3), mieux que par une valeur de ρ^* dépendante de la température.

Effet de solvant sur ΔS^\ddagger

Mis à part les valeurs relativement élevées atteintes par l'entropie d'activation dans la série néopentylique à substituants peu polaires, on remarque que ce paramètre

thermodynamique adopte en général des valeurs très basses et négatives dans la plupart de nos essais réalisés dans le solvant le moins polaire. La valeur de ΔS^\ddagger pour l'ensemble de nos essais dans la pyridine est de -15 u.e.; dans la DMF on a $\Delta S^\ddagger = -3$ u.e.

Ces valeurs peuvent être comparées à celles que donne Parker⁷ pour les réactions directes et inverses de la décomposition du bromure de triméthylsulfonium dans le diméthylacétamide



où l'on a pour ΔS_a^\ddagger la valeur de $+31$ u.e. alors que $\Delta S_i^\ddagger = -40$ u.e. La valeur très négative observée pour la réaction entre espèces non chargées serait due à l'ordonnement des atomes nécessité par la géométrie particulière de l'état de transition SN_2 . De telles valeurs sont également trouvées pour la réaction de Menshutkin.⁸ Pour la réaction directe, dont il est montré qu'elle fait appel à des espèces largement dissociées, cette contrainte entropique serait en fait négligeable devant le gain apporté par la perte d'ordre du solvant, solvantant deux ions à l'état initial, et seulement un seul dipole à l'état de transition. La réaction inverse serait donc nettement favorisée par ce gain entropique. Dans notre cas on observe pour la réaction entre ions une valeur négative dans le solvant le moins polaire, ce qui est en accord avec la nature associée de l'état initial: les partenaires restant à l'intérieur d'une même coque de solvation, le passage à l'état de transition ne permet pas un gain entropique aussi important que dans le cas d'ions dissociés. Dans le solvant le plus polaire de nos expériences où, on l'a vu,² la dissociation est moindre que dans le cas observé par Parker, il en résulte un ΔS^\ddagger à peu près nul.

Effet de solvant sur ρ^*

La variation de ρ^* avec la température pour la série néopentylique est plus faible dans la DMF que dans la pyridine. Par contre, en série ramifiée, la valeur constante de ρ^* dans le solvant le plus polaire est plus élevée que celle observée dans le solvant le moins polaire. Dans la série linéaire, ρ^* est constant seulement dans la pyridine, avec une valeur égale à celle observée pour la série ramifiée dans le même solvant; dans la DMF on observe une variation, plus faible que celles rencontrées en série néopentylique, mais cependant significative. Ces différences peuvent s'expliquer en tenant compte des règles régissant la stabilité d'un quadrupole dans un milieu de constante diélectrique variable.⁹

Deux dipôles atteignent leur énergie minimale lorsqu'ils sont antiparallèles dans les milieux de faible constante diélectrique; dans les milieux de constante diélectrique élevée, ils adoptent une géométrie parallèle.

Dans la série néopentylique, l'intervention de la forme à dipôles antiparallèles de la Fig. 10 est donc plus importante dans la pyridine que dans la DMF. L'effet d'hypersensibilisation aux substituants polaires doit donc être plus important dans le solvant le moins polaire. Dans les autres séries, cette conformation est concurrencée par d'autres moins encombrées. Parmi celles-ci, la conformation représentée sur la Fig. 11, à dipôles parallèles, bénéficie d'une certaine stabilisation dans le solvant le plus polaire. Dans ce solvant, en série ramifiée, cette conformation, relativement encombrée, est en concurrence avec d'autres moins encombrées mais non stabil-

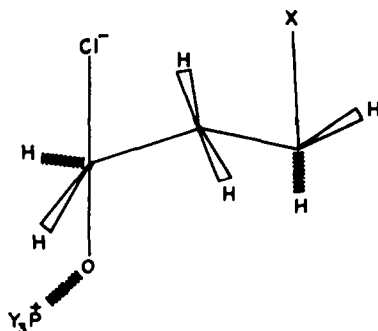


Fig. 11.

isées par le quadrupole; la contribution de cette forme est alors constante avec la température et son effet s'ajoute à l'effet inductif transmis par la chaîne, d'où la valeur de ρ^* doublée par rapport à la pyridine. En série linéaire cette forme à dipôles parallèles devient relativement plus stable que les autres, diminuant la barrière enthalpique, mais augmentant la barrière entropique; d'où l'effet de température sensible observé dans la DMF.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les solvants utilisés sont acquis à la meilleure qualité commerciale. La diméthylformamide est distillée une fois sous vide sur pentoxyde de phosphore puis conservée sous atmosphère inerte sur tamis moléculaire 4 Å; la pyridine est distillée sur potasse solide après 24 h de digestion à reflux sur potasse solide, elle est conservée sur potasse solide.

Les spectres IR sont enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 457, les spectres de RMN sur des appareils Varian A 60, Jeol C 60 HL et Perkin-Elmer R 12 B au Centre Régional de Mesures Physiques de Nancy.

Le tétraméthylsilane est utilisé comme référence interne. Les déplacements chimiques sont indiqués en δ (ppm) par rapport au TMS.

Les dosages d'ions chlorures sont réalisés par argentimétrie; les courbes de titrages sont enregistrées sur un appareil Metrohm-Herisau Potentiograph E 336 A.

Les calculs sont effectués par une calculatrice programmable TI 52.

Préparation des produits

Quand ils ne sont pas commerciaux, les alcools ou diols utilisés sont préparés par les procédés identiques à ceux antérieurement décrits.¹⁰ De même les chlorures et perchlorates d'ATDP sont préparés selon les protocoles décrits.¹⁰ Les spectres RMN ³¹P de ces sels présentent tous un signal à environ -35 ppm bien caractéristique.¹ Les spectres de RMN ¹H enregistrés en solution dans CDCl_3 sont décrits (Tableau 4); ils sont identiques pour les chlorures et perchlorates. Les spectres IR de ces sels présentent les bandes caractéristiques attendues.

Mesures cinétiques

Elles sont effectuées selon le protocole opératoire décrit dans le mémoire précédent. Dans le cas des séries linéaire et ramifiée, dans lesquelles les réactions observées sont rapides, on utilise l'effet de sel décrit précédemment et les mesures sont faites en utilisant le perchlorate d'ATDP désiré et le chlorure d'oxyphosphonium. Dans la série néopentylique, on utilise directement les chlorures d'ATDP dont la stabilité est totale à l'état cristallisé et dont la décomposition en solution est relativement lente.

Chaque constante de vitesse reportée dans les tableaux est le résultat de la moyenne de trois mesures dont l'écart est inférieur à 5%.

Tableau 4. Spectres de RMN ¹H des sels d'ATDP. RR'R''CCH₂OP⁺(NMe₂)₃X⁻ (X⁻ = Cl⁻ ou ClO₄⁻)

R	R'	R''	δ _{(CH₂)N} ^a	³ J _{A-P}	δ _{CH₂-O}	³ J _{A-P}	³ J _{A-H}	δ _R	³ J _{A-H}
H	H	H	2.85	10	4.25	6.5	6.5	1.43	6.5
H	H	CH ₂ H	2.9	10	4.2	6.5	6.5	1.05	6.5
H	H	CH ₂ Me	2.85	10	4.25	6.5	6.5	0.95	6.5
H	H	CH ₂ OH	2.9	10	4.35	4.5	4	3.7	4
H	H	CH ₂ OAc	2.9	10	4.15	—	—	4.15	—
H	H	CH ₂ Cl	2.85	10	4.3	4.5	4.5	3.75	4
H	H	CH ₂ CN	2.9	10	4.25	4.5	4.5	3.6	4
H	Me	CH ₂ H	2.9	10	4.1	5.5	5.5	1	6
H	Me	CH ₂ OAc	2.85	10	4.05	5.5	5	1.05	—
H	Me	CH ₂ OH	2.85	10	4.2	4.5	4.3	3.8	4
H	Me	CH ₂ OAc	2.9	10	4.15	—	—	4.15	—
H	Me	CH ₂ Cl	2.9	10	4.4	4.5	4.5	3.8	4
H	Me	CH ₂ CN	2.9	10	4.25	4.5	4.5	3.65	4
Me	Me	CH ₂ H	2.9	10	3.95	3.5	—	1.05	—
Me	Me	CH ₂ Me	2.9	10	4.3	3.5	—	1.15	—
Me	Me	CH ₂ OH	2.85	10	4.1	3.5	—	3.4	—
Me	Me	CH ₂ OAc	2.9	10	4.1	—	—	4.1	—
Me	Me	CH ₂ Cl	2.95	10	4.1	3	—	3.5	—
Me	Me	CH ₂ CN	2.9	10	4.25	3.5	—	3.6	—

^aδ en ppm et J en Hertz.**Calcul d'erreurs**

Les erreurs sur Ti et ρ* sont évaluées par une méthode statistique:

Les corrélations de moindres carrés et les calculs fournissant ces valeurs sont répétés un grand nombre de fois (>50) à partir de valeurs des constantes de vitesses déduites des valeurs expérimentales moyennes par l'application de fluctuations aléatoires uniformément distribuées dans l'intervalle d'erreur de 5%. Les valeurs du Tableau 3 sont donc les moyennes des valeurs ainsi obtenues et l'erreur est estimée à ±σ, écart quadratique moyen de ces valeurs.

Remerciements—Les auteurs remercient le CNRS (A.T.P. "Structure-Réactivité") pour son soutien financier.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹B. Castro et C. Selve, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3004 (1974); ²B. Castro et C. Selve, *Ibid.* 3009 (1974).
³B. Castro, M. Nacro et C. Selve, *Tetrahedron* 35, 481 (1979).
⁴J. E. Leffler et E. Grunwald, *Rates and Equilibria in Organic Reactions*, p. 315, Wiley, New York (1963).
⁵O. Exner, *Nature* 201, 488 (1964); ⁶O. Exner, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 29, 1094 (1964); ⁷O. Exner, *Ibid.* 40, 2762 (1975).
⁸C. D. Johnson, *The Hammett Equation*, p. 148. Cambridge Chemistry Texts, Cambridge University Press (1973).
⁹Cf. Réf. 3, p. 222.
¹⁰Y. C. Mac, W. A. Millen, A. J. Parker et D. W. Watts, *J. Chem. Soc. (B)* 525 (1967).
¹¹B. O. Coniglio, D. E. Giles, W. R. McDonald et A. J. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 3203 (1955).
¹²J. L. Rivaill et D. Rinaldi, *Chem. Physics* 18, 233 (1976).