

NOTA PRÉVIA

INFLUENCE DES SUBSTITUANTS SUR L'AROMATICITÉ
ET STABILITÉ DES HYDROCARBURES.

Influence of substituents on aromaticity and stability of
hydrocarbons

J. P. Gastmans*, D. F. Gastmans et M. H. M. Ferraz
Instituto de Química, Departamento de Química
Orgânica, C.P. 174 — 14800 Araraquara, Brésil

Lors de nos recherches sur le caractère aromatique et la stabilité des hydrocarbures^(1,2), nous avons observé que, fréquemment, la présence de substituants donneur ou accepteur d'électrons, avait une grande importance.

Ainsi, par exemple, si le calicène est jusqu'à présent inconnu, nombreux sont ses dérivés qui, non seulement, sont stables⁽³⁾ mais aussi aromatiques dans le sens chimique du terme.

Il nous semblait donc intéressant de vérifier si cette différence de comportement était reproduite par notre théorie.

Les hydrocarbures substitués que nous avons étudiés jusqu'à présent sont: le calicène, le fulvène et le pentalène. Les raisons qui nous ont fait choisir le calicène ont déjà été mentionnées; dans le cas du fulvène, au moins un de ses dérivés, le 5-bis-(diméthylamino)-fulvène, réagit par substitution avec le tétracyanoéthylène⁽⁴⁾ démontrant ainsi un certain caractère aromatique. Dans le cas du pentalène, un de ses dérivés, le 1,3-bis-(diméthylamino)-pentalène, présente certains indices de stabilité⁽⁵⁾, au contraire du méthylpentalène qui n'est stable qu'en dessous de -170°C⁽⁶⁾.

La méthode de calcul fut celle de Huckel et les substituants choisis furent la carbonyle comme accepteur type et l'amine comme donneur type. Nous avons également choisi la paramétrisation de Hess ⁽⁷⁾, c'est à dire:

$$\begin{aligned} h_N &= 1,5 & k_{C-N} &= 0,9 \\ h_O &= 0,22 & k_{C=O} &= 0,99 \end{aligned}$$

Les résultats ainsi obtenus, se trouvent dans le Tableau I.

TABELA I

Indices de stabilité (IS) et d'aromaticité (IA) des hydrocarbures substitués

hydrocarbure	C=O en	NH ₂ en	IS	IA
calicène	—	—	2,54	2,19
	1	—	2,92	2,16
	3	—	2,95	2,26
	4	—	2,73	2,04
	—	1	3,10	2,21
pentalène	—	3	3,07	2,35
	—	4	3,02	2,13
	4	1	2,73	2,05
	3	1	2,97	2,37
	1	3	2,73	2,08
fulvène	1	4	2,67	2,04
	—	—	2,32	1,71
	—	1	2,44	1,66
	—	2	1,78	1,73
	1	—	2,21	1,74
	2	—	2,07	1,80
	—	—	2,40	1,74
	1	—	2,19	1,76
	2	—	2,01	1,81
	5	—	2,28	1,81
pentalène	—	1	2,05	1,73
	—	2	2,02	1,72
	—	5	2,73	1,98

On peut observer que ces résultats préliminaires semblent être en accord avec les données expérimentales. Ainsi, la présence d'un substituant, quel que soit son caractère donneur

ou accepteur, augmente fortement l'indice de stabilité du calicène. Ces résultats peuvent expliquer pourquoi le calicène est instable, contrairement à ses dérivés.

Dans le cas du pentalène, l'IS n'évolue favorablement que dans un cas: un substituant donneur en position 1. Cette prévision se confirme expérimentalement comme mentionné antérieurement.

Pour ce qui est du fulvène, la présence d'un substituant donneur sur le carbone exocyclique non seulement augmente la valeur de l'IS mais aussi de l'IA. L'indice d'aromaticité calculé (1,98) étant supérieur à l'indice limite fixé à 1,86, ce dérivé devrait être aromatique. Cette prévision se vérifie au moins lors de sa réaction avec le tétracyanoéthylène.

Ces résultats préliminaires nous semblent importants et méritent d'être approfondis, au moins en ce qui concerne les hydrocarbures dont les indices se situent aux environs des indices limites.

BIBLIOGRAFIA

- (1) J.P. Gastmans, D.F. Gastmans et R.A.M. de Groot; Tetrahedron Letters, 3339 (1974).
- (2) J.P. Gastmans, D.F. Gastmans et M.H.M. Ferraz; Tetrahedron 33, 2205 (1977).
- (3) A.S. Kende, P.T. Izzo et W. Fulmor; Tetrahedron Letters 3697 (1966).
- (4) K. Hafner et coll.; Angew. Chem. Int. Ed. 2 123 (1969).
- (5) K. Hafner, K.F. Baugert et V. Orfanos; ibidem 6, 451 (1967)
- (6) K. Hafner, R. Dongaas, E. Goedde et R. Kaiser; ibidem 12, c37 (1973).
- (7) B.A. Hess Jr, L.J. Schaad et C.W. Holyoke Jr; Tetrahedron 28, 3657, 5229 (1972).