

## 215. Couplages $J_{13C-H}$ des groupes méthyle dans les phényltriméthylsilanes $p$ -substitués: Effets de solvants

par P. Brouant, Y. Limouzin et J. C. Maire

Laboratoire des Organométalliques, Université de Provence, 13397 Marseille, Cedex 4

(16 VII 73)

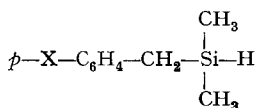
*Summary.* The  $J_{13C-H}$  coupling constants of a series of  $p$ -substituted phenyltrimethylsilanes were measured in  $CH_2Cl_2$  and  $CCl_4$  solutions. The solvent effect is discussed; it is too large to allow any straightward conclusion on ring-substituent interaction.

Les effets des substituants sur la réactivité des substrats aromatiques proviennent de ce qu'ils modifient la structure électronique de la molécule. On s'attend donc à ce que toute grandeur physique fonction de la distribution électronique dans ces systèmes reflète les modifications apportées par les substituants.

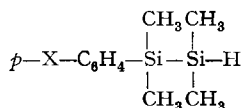
Les constantes de couplage  $J_{13C-H}$  sont en général reliées à l'hybridation du carbone et à la polarité de la liaison C-H. Ceci a été mis en évidence par l'étude des relations existant entre  $J_{13C-H}$  et respectivement les angles de valence [1] les longueurs de liaison [1] et l'électronégativité des substituants [2].

Puisque les constantes de couplage  $J_{13C-H}$  et les constantes de réactivité  $\sigma$  du type *Hammett* sont fonction de la distribution électronique, il est naturel de se demander si ces constantes sont reliées l'une à l'autre.

Récemment, *Cartledge et al* [3], en étudiant les constantes de couplage  $J_{29Si-H}$  en fonction des paramètres de réactivité  $\sigma$  des substituants X, de dérivés des types I et II, n'ont pu apporter de conclusions définitives sur la transmission effective des effets des substituants à travers le silicium. Les résultats obtenus montrent qu'aucun changement n'intervient quand on remplace le carbone adjacent au cycle aromatique par un atome de silicium.



I



II

Quant à nous, étudiant les dérivés du type  $p-X-C_6H_4-SiMe_3$  pour essayer de déterminer le sens de l'interaction électronique entre le cycle aromatique et le silicium, nous avons établi une relation entre les constantes de couplage  $J_{13C-H}$  des protons des groupes méthyle dans  $SiMe_3$  et les constantes  $\sigma$  de *Hammett* [4] des substituants.

Opérant en solution dans  $CCl_4$ , nous avons obtenu une pente négative pour la droite  $J_{13C-H} = f(\sigma)$ . Or, récemment, *Freeburger et al.* [5] ont publié des résultats relatifs aux mêmes composés, obtenus en solution dans le dichlorométhane. Ils affirment observer une pente positive en accord avec les résultats précédemment obtenus par *Yoder et al.* [6], sur les *t*-butylbenzènes, toluènes, anilines et anisoles.

Devant ces résultats contradictoires, nous avons repris nos expériences et celles de *Freeburger et al.*, ce qui a permis de confirmer à la fois leurs résultats et les nôtres.

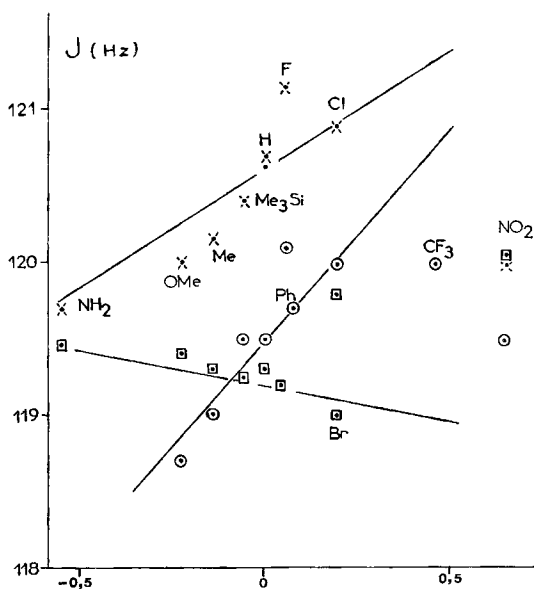
Le tableau et la figure représentent nos résultats ( $J$ ) pour des solutions à 50% dans  $\text{CCl}_4$  et à 50% dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et les comparent à ceux ( $J'$ ) de *Freeburger et al.*

Il est clair que, sauf une différence systématique due aux calibrations des échelles des spectromètres, les mesures dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sont en accord avec celles de *Freeburger*

Constantes de couplage  $J_{13\text{C-H}}$  de phényltriméthylsilanes p-substitués par X

X	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$			$\text{CCl}_4$	
	$J$	$J'$ [5]	$\Delta(J-J')$	$J$	$\sigma^a)$
$\text{NH}_2$	119,7	–	–	119,45	–0,660 [7]
OMe	120,0	118,7	1,3	119,4	–0,268 [7]
Me	120,15	119	1,15	119,3	–0,170 [7]
$\text{SiMe}_3$	120,4	119,5	0,9	119,25	–0,07 [7]
H	120,7	119,5	1,2	119,30	0
F	121,15	120,1	1,0	119,20	0,062 [7]
Ph	–	119,7	–	–	0,09 [7]
Cl	120,9	120,0	0,9	119,80	0,227 [7]
Br	–	120,0	–	–	0,551 [7]
$\text{CF}_3$	–	120,0	–	–	0,551 [7]
$\text{NO}_2$	120,0	119,5	0,5	120,05	0,778 [8]

a) V. [11], p. 222.



Constantes de couplage  $J_{13\text{C-H}}$  de phényltriméthylsilanes p-substitués

× valeurs mesurées dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (ce travail)

○ valeurs mesurées dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [5]

□ valeurs mesurées dans  $\text{CCl}_4$  (ce travail)

*et al.* à  $\pm 0,15$  Hz près; mais il ressort également du tableau et de la figure que la pente de la droite  $J_{13\text{C-H}} = f(\sigma)$  pour des solutions dans  $\text{CCl}_4$ , bien que faible est négative. Le traitement mathématique des résultats donne pour les trois séries de valeurs les pentes suivantes:

$$\text{CCl}_4: -0,45 (0,88)^1); \text{CH}_2\text{Cl}_2 [5]: +2,89 (0,92); \text{CH}_2\text{Cl}_2^1): 1,64 (0,90).$$

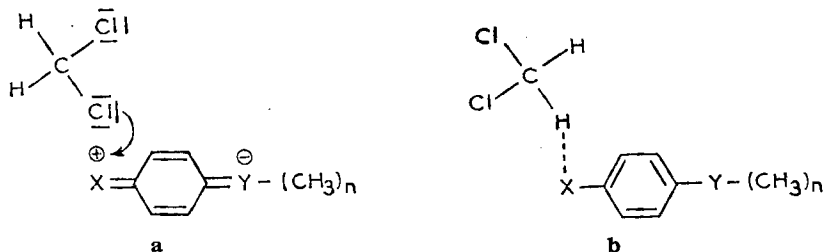
Les coefficients de corrélation (entre parenthèses) sont assez petits et ceci est dû au nombre relativement faible de données.

Ces résultats nous permettent toutefois de conclure que le solvant joue un rôle important, plus important même que la nature du substituant. Cet effet de solvant est double. Pour un composé donné, il peut produire des changements dans les valeurs de  $J$  beaucoup plus grandes que l'erreur expérimentale (1,95 Hz pour  $X = \text{F}$ ), et, dans une série, il peut altérer ou renverser le sens de la variation de  $J$  suivant la nature du substituant.

Les constantes diélectriques de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (9,08) et de  $\text{CCl}_4$  (2,238) diffèrent d'un facteur 4, mais le point le plus important est que  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  peut se comporter soit comme un électron-donneur par l'intermédiaire des doublets du chlore, soit comme un électron-accepteur grâce aux atomes d'hydrogène [9].

Les deux sites de solvation existent dans les séries étudiées: l'un est le groupe X qui peut porter une charge positive due à un effet mésomère  $+M$  et par suite se coordiner avec un atome de chlore du solvant (a) ou agir comme un donneur de doublets et dans ce cas, il peut former une liaison hydrogène (b):

*Schéma*



Seule la première possibilité existe quand le solvant est  $\text{CCl}_4$ . Par suite d'un effet mésomère  $-M$ , l'atome de silicium peut sans doute être solvato par liaison hydrogène, mais à cause de sa grande différence d'électronégativité vis à vis du carbone, il est vraisemblable qu'une charge positive est localisée sur le silicium permettant plutôt une solvation par l'intermédiaire du chlore.

Nous comprenons alors, pourquoi le couplage est plus grand dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : la solvation par liaison hydrogène augmente l'électronégativité de X et par conséquent le caractère s de la liaison C-H dans le groupe méthyle. Comme cet effet est d'autant plus sensible que l'électronégativité de X est grande, on observe, quand  $\sigma$  augmente, un écart croissant entre les droites correspondant aux deux solvants, puisque  $\text{CCl}_4$  ne peut fournir de liaison hydrogène.

<sup>1)</sup> Ce travail.

Quand  $X = \text{NH}_2$ , le groupe  $X$  peut être solvatoé soit par  $\text{H}$ , soit par  $\text{Cl}$ , soit même directement au niveau du noyau aromatique [10] et on obtient à peu près la même valeur pour les deux solvants. Il en est de même si  $X$  étant fortement électron-attracteur ( $X = \text{NO}_2$ ), le silicium porte une charge positive: la solvation par les atomes de chlore peut avoir lieu avec  $\text{CCl}_4$  ou avec  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , et on obtient alors approximativement la même valeur de  $J$ .

La pente négative de la droite  $J_{13\text{C}-\text{H}} = f(\sigma)$  observée pour les solutions dans  $\text{CCl}_4$  est difficile à expliquer. On peut penser qu'elle est due à la solvation à travers l'atome de silicium positivement chargé. Si  $X$  est électron-attracteur, la charge doit augmenter, donc le caractère  $s$  de la liaison  $\text{C}-\text{H}$  aussi, et avec lui  $J$ . Il semblerait que le deuxième facteur l'emporte.

Cette tentative d'explication des résultats par les effets de solvants est sans doute une hypothèse, il n'en est pas moins vrai que les théories précédemment avancées, pour essayer de comprendre la variation des constantes de couplage  $J_{13\text{C}-\text{H}}$  dans une série donnée et en particulier celles qui en série siliciée [5], tendaient à conclure à un effet  $(p-d)\pi$ , ne peuvent être acceptées tant qu'une meilleure compréhension des effets de solvants sur  $J$  d'une part et sur les paramètres de réactivité  $\sigma$  [11], d'autre part, n'aura pas été obtenue.

**Partie expérimentale.** – Les dérivés du type  $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-SiMe}_3$  où  $X = \text{OMe}, \text{Me}, \text{SiMe}_3, \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ , ont été obtenus par action du chlorotriméthylsilane sur le magnésien correspondant dans le tétrahydrofurane ou l'éther et purifiés par chromatographie en phase vapeur (CPV) sur une colonne SE 30.

Le *p*-nitrophényltriméthylsilane a été synthétisé par coupure [12] du *p*-bis-triméthylsilylbenzène, par  $\text{HNO}_3$  fumant en milieu anhydride acétique et purifié par CPV, sur une colonne Carbowax 20 M.

Le *p*-aminophényltriméthylsilane est obtenu par hydrogénation du dérivé précédent sur nickel de Raney [13] en milieu éthanol.

Les spectres RMN, ont été enregistrés à  $20^\circ$  sur un spectromètre JEOL-C 60 H; solvants utilisés:  $\text{CCl}_4$  et  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; référence interne: tétraméthylsilane.

Les calculs numériques ont été effectués sur IBM 1130 au Centre de Calcul Numérique de l'Université de Provence.

Nous remercions très vivement la Société Imperial Chemical Industries Ltd qui nous a fourni gracieusement le chlorotriméthylsilane.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. W. Emsley, J. Feeney & L. H. Sutcliffe, 'High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy', chapitres 5 et 12, Pergamon Press, New York, 1965.
- [2] F. M. Grant & W. M. Litchman, J. Amer. chem. Soc. 87, 3994 (1965).
- [3] F. K. Cartledge & K. H. Riedel, J. Organometallic Chemistry 34, 13 (1972).
- [4] H. H. Jaffe, Chem. Rev. 53, 191 (1953).
- [5] M. E. Freeburger & L. Spialter, J. Amer. chem. Soc. 93, 1894 (1971).
- [6] C. H. Yoder, R. H. Tuck & R. H. Hess, J. Amer. chem. Soc. 91, 539 (1969).
- [7] L. P. Hammett, 'Physical Organic Chemistry', p. 94-186, Mc Graw Hill, New York, 1940.
- [8] J. D. Roberts & E. A. Mc Elhill, J. Amer. chem. Soc. 72, 628 (1950).
- [9] I. Morishima, K. Endo & T. Yonezawa, J. Amer. chem. Soc. 93, 2048 (1971).
- [10] N. G. Soon, Spectrochim. Acta 28, 321 (1972).
- [11] H. H. Jaffe, Chem. Rev. 53, 222 (1953).
- [12] F. B. Deans & C. Eaborn, J. chem. Soc. 1957, 498.
- [13] R. A. Benkeser & P. M. Brumfield, J. Amer. Soc. 74, 253 (1952).