

INTERACTION ENTRE LE NOYAU PHÉNYLE ET L'ATOME DE SILICIUM

V. ÉTUDE DES SPECTRES DE RMN DU PROTON DU *p*-TRIMÉTHYL-SILYLSTYRÈNE ET DE SON DÉRIVÉ TRICHLOROPLATINIQUE

Y. LIMOUZIN et J. C. MAIRE

Université de Provence, Laboratoire des Organométalliques, 13 Marseille 13° (France)

(Reçu le 3 janvier 1972)

SUMMARY

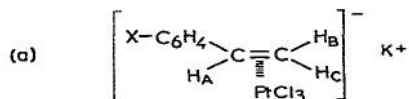
The NMR spectra of *p*-trimethylsilylstyrene and of its trichloroplatinic derivative, have been recorded. The chemical shifts observed for the ethylenic protons indicate that the SiMe₃ group exerts only a very slight electron releasing effect on the ethylenic system. This result is further supported by the platinum-hydrogen coupling constants.

RÉSUMÉ

L'étude du spectre de RMN du *p*-triméthylsilylstyrène et de son dérivé trichloroplatinique a permis de montrer que le groupe SiMe₃ est globalement un donneur d'électrons faible vis-à-vis de la double liaison éthylénique. Les couplages platine-hydrogène confirment ce résultat.

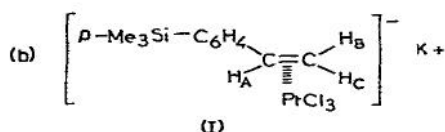
INTRODUCTION

Dans le but d'étudier le rôle joué par les orbitales 3*d* vides de l'atome de silicium dans les interactions entre celui-ci et le noyau phényle, nous avons étudié les propriétés spectroscopiques d'un grand nombre de dérivés aromatiques triméthylsilylés. Un récent article fait le point de nos précédents résultats¹. Dans le même but, nous avons étudié par RMN du proton le complexe trichloroplatinique du *p*-triméthylsilylstyrène. En effet, Kinugasa et coll.² ont étudié des complexes du platine dérivés de styrènes *para*-substitués, de formule générale :



où X représente des substituants donneurs ou attracteurs d'électrons. Les déplacements chimiques des protons éthyléniques (H_A, H_B, H_C) dans le complexe ont été reliés aux constantes σ de Hammett des substituants X.

L'étude du spectre du complexe (I):



pouvait donc permettre d'étudier l'interaction qui existe entre l'atome de silicium et un noyau phényle.

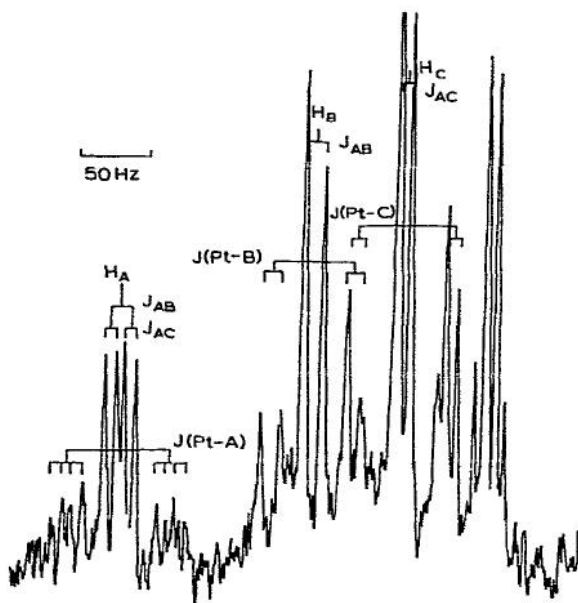


Fig. 1. Spectre RMN du complexe (I).

TABLEAU 1

PARAMÈTRES RMN DES STYRÈNES ET DE LEURS COMPLEXES CHLOROPLATINIQUES

Composé	δ_A^a	δ_B^a	δ_C^a	J_{AB}	J_{AC}	J_{BC}	$J(\text{Pt-A})$	$J(\text{Pt-B})$	$J(\text{Pt-C})$
(IV) H-C ₆ H ₄ -CH=CH ₂ ^b	404.9	347.8	313.2	17.7	11	1.1			
(III) <i>p</i> -Me ₃ Si-C ₆ H ₄ -CH=CH ₂	405.75	345	312	17.6	11.25	1.5			
(II) H-C ₆ H ₄ -CH=CH ₂ ^b	372.6	290.9	252.4	13.8	8.5	0.7	74	61	69
(I) <i>p</i> -Me ₃ Si-C ₆ H ₄ -CH=CH ₂ PtCl ₃	369.75	289.5	250.5	13.5 ^c	8.25 ^c	^d	75.5 ^e	61 ^e	70 ^e

^a Un nombre positif indique un déplacement du côté des champs faibles par rapport au TMS. ^b Réf. 2. ^c JEOL C 60-H

^d En-dessous des limites de résolution dans les conditions d'enregistrement. ^e VARIAN HA-100.

RÉSULTATS

Le spectre de (I) est de type ABC³, cependant les raies correspondant à chaque proton sont nettement séparées (Fig. 1) et leur attribution est immédiate.

En effet, le couplage *trans*-vicinal de H_A avec H_B est plus grand que le couplage *cis*-vicinal de H_A avec H_C.

Le proton H_A présente deux grands couplages : $J_{AB} \gg J_{AC}$, donne quatre raies distinctes et apparaît à champ plus faible que H_B et H_C. Les protons H_A, H_B, H_C, présentent en outre un couplage avec le platine dont l'isotope ¹⁹⁵Pt a un spin $\frac{1}{2}$ et une abondance naturelle de 33.7%.

Les paramètres du spectre RMN de (I) sont rassemblés dans le Tableau 1, où figurent également les données relatives au coordinat libre (II) et au styrène libre (IV) et complexé (III).

Par rapport aux protons du coordinat libre, les protons éthyléniques, après complexation résonnent à des champs plus forts, et les constantes de couplage diminuent.

Les spectres ont été enregistrés en solution 0.3 M dans l'acétone-*d*₆. Le TMS était utilisé comme référence interne.

Les déplacements chimiques, les constantes de couplage proton-proton et proton-¹⁹⁵Pt sont comparables en grandeur à ceux des complexes des styrènes étudiés par Kinugasa et coll.², ainsi qu'avec les valeurs trouvées pour les complexes du platine des dérivés aliphatiques⁴⁻⁶ où le carbone est lié au platine par une liaison σ utilisant une orbitale sp^3 du carbone.

DISCUSSION

Influence de la complexation sur les déplacements chimiques

Du point de vue déplacement chimique, on observe, après complexation², par rapport au ligand libre, un glissement vers les champs forts de 0.5–1.0 δ .

Dans certains complexes phosphoplatiniques, le déplacement correspondant est de 3–4 δ pour les quinones⁷ et de 1.5–2.6 δ pour les oléfines⁸. Dans ce dernier cas on invoque généralement une distorsion⁹ du système éthylénique qui ne serait plus plan dans le complexe.

On note cependant que les protons H_B et H_C sont nettement les plus déplacés et on peut se demander si la complexation ne porte pas à la fois sur la double liaison et sur le cycle.

Influence du substituant en para

Les effets électroniques des substituants en *para* sont généralement diminués après complexation des styrènes².

On peut interpréter ce phénomène en disant qu'il reflète la diminution du caractère π de la double liaison éthylénique par complexation.

Dans le cas du proton H_A qui est lié directement au cycle, l'effet de la complexation doit être moindre. Si on appelle $\Delta\delta$ la variation du déplacement chimique d'un proton donné par complexation, on mesure effectivement : $\Delta\delta_A \approx 30$ Hz, $\Delta\delta_B$ et $\Delta\delta_C \approx 60$ Hz.

De plus le changement de densité de charge sur l'atome de carbone en α du

TABLEAU 2

$\delta_H = a\sigma + b$	Ligand libre		Complexe	
	a	b	a	b
H _A	12.94	404.5	a	a
H _B	22.8	345.9	9.73	288.8
H _C	23.46	311.9	13.41	251.13

^a δ_{H_A} est à peu près constant.

cycle, qui porte H_A, sous l'effet des substituants donneurs ou attracteurs placés en *mé*ta et *para*, peut, en partie, être contrebalancé par le fait de favoriser ou de défavoriser la formation du complexe. Il s'ensuit que l'effet des substituants sur le déplacement chimique de H_A est peu important. δ_{H_A} est pratiquement indépendant du substituant X², et un graphe $\delta_{H_A} = f(\sigma_X)$ est une droite de pente à peu près nulle, inutilisable pour étudier σ_p (SiMe₃). Cette constante a été déterminée à partir des droites représentant δ_{H_B} et δ_{H_C} en fonction de la constante σ_p de X, obtenues par Kinugasa et coll.² (voir plus bas).

Couplage platine(195)-hydrogène

Si on examine les couplages, on trouve $J(^{195}\text{Pt-H}) \simeq 70$ Hz. Dans les deux cas évoqués ci-dessus on observe des couplages de 56–60 Hz⁸ et de 27 Hz⁷. Dans les complexes où il y a une liaison Pt–H de type sp^3 J est de l'ordre de 70–80 Hz^{4,6}.

Les constantes de couplage $J(\text{H-Pt})$ relativement grandes observées dans les complexes des oléfines ont été interprétées par Braterman¹⁰ comme étant dues à ce que les atomes de carbone en α et β passent de l'hybridation sp^2 à sp^3 . On a donc ici, une interaction particulièrement importante qui laisse penser que les liaisons que forme le platine ont un caractère s très marqué qui ne peut être obtenu que par combinaison des orbitales σ et π du coordinat, qui s'accommode mal d'un système plan.

Cependant il faut, en ce domaine, être prudent, car la distance Pt–H et l'angle Pt–C–H sont aussi des facteurs importants bien que non indépendants du précédent¹¹.

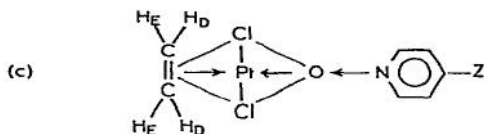
La grande différence observée, dans les couplages, et aussi dans les déplacements chimiques entre H_A et H_B est assez surprenante. Même si on tient compte de ce que l'un est *cis* et l'autre *trans* par rapport au noyau phényle, la différence de déplacement chimique due au courant de cycle ne pourrait dépasser 0.5 ppm¹². Une interprétation basée sur la distance entre les protons et l'atome de platine^{13,14} paraît plus plausible, surtout en raison de la coïncidence entre les δ et les $J(^{195}\text{Pt-H})$.

Interprétation des valeurs obtenues pour les déplacements chimiques (δ_{H_B} et δ_{H_C}) et les constantes de couplage dans le cas où X = SiMe₃

Kinugasa et coll.² ont trouvé, aussi bien dans le coordinat libre que dans le complexe, entre δ_{H_A} , H_B ou H_C et la constante σ de Hammett du substituant X, des relations linéaires qui sont rassemblées dans le Tableau 2.

En utilisant ces relations, on peut déterminer σ_p du groupe –SiMe₃ pour lequel nous avons trouvé $\sigma_p = -0.05$.

On peut utiliser le même raisonnement que Braterman¹⁰ pour les complexes du type suivant :



où Z représente un substituant électron-attracteur. Dans ce cas la présence de Z a pour résultat d'augmenter le caractère s de la liaison platine-coordinat, il s'ensuit une augmentation de $J(H_D-Pt)$ et de $J(H_E-Pt)$.

De plus il a été suggéré¹⁰ que les atomes de la double liaison, pouvaient se rehybrider de la même façon que dans le cyclopropane et qu'il y aurait perte de la planéité du système éthylénique. Si donc, le groupe $-SiMe_3$ est donneur il augmente le caractère π de la double liaison du coordinat libre et par suite stabilise le complexe avec le platine; la liaison de type σ , C-Pt, doit être plus forte et plus courte. On doit donc observer une augmentation de la constante de couplage par rapport au dérivé non substitué, ceci par l'augmentation du caractère s de la liaison carbone-platine. C'est ce que l'on observe effectivement:

Couplage (Hz)	$X = SiMe_3$	$X = H$
$J(H_A-Pt)$	75.5	74
$J(H_B-Pt)$	61	61
$J(H_C-Pt)$	70	69

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Enregistrement des spectres de RMN

Solutions 0.3 M dans l'acétone- d_6 (voir texte et Tableau 1).

Préparation du triméthylsilylstyrène (III)

Le magnésien du *p*-bromostyrène (0.054 mole) a été obtenu dans le THF par entraînement avec du dibromo-1,2 éthane (0.04 mole) suivant une méthode décrite par Pearson et coll.¹⁵. On y ajoute ensuite 0.092 mole de chlorotriméthylsilane. Après un reflux de 7 h et les opérations habituelles, on obtient 0.009 mole de produit (Rdt. 16%. Éb. 90°/15 mm; litt.² 98–99°/17 mm).

Préparation du complexe platinique (I)

Pour les opérations ultérieures, on a préparé $0.55 \cdot 10^{-3}$ mole de (III) par CPV préparative sur colonne SE 30 (température colonne: 220°C).

Le composé (I) a été obtenu à partir du sel de Zeiss ($PtCl_3 \cdot C_2H_4^- K^+$) par déplacement du coordinat en milieu alcoolique suivant la méthode décrite par Kinugasa et coll.² qui est une modification de la méthode proposée par Anderson¹⁶. Nous avons utilisé un excès d'oléfine de 100%, et effectué deux évaporations successives. Pour que le produit cristallise, il est essentiel de terminer par un séchage très lent (une semaine au desiccateur chargé d'acide sulfurique et de potasse; atmosphère d'azote) (Rdt. 80%; trouvé: C, 25.1; H, 40.3; Cl, 20.7. $C_{11}H_{16}Cl_3KPtSi$ calc.: C, 25.5; H, 39.95; Cl, 20.3).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. M. Angelelli, J. C. Maire et Y. Vignollet, *Ann. Fac. Sci. Marseille*, 43A (1970) 47.
 - 2 T. Kinugasa, M. Nakamura, H. Yamada et A. Saika, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 2649.
 - 3 Guradata, J. B. Stothers et J. D. Talman, *Can. J. Chem.*, 45 (1967) 731.
 - 4 J. A. S. Smith, *J. Chem. Soc.*, (1962) 4736.
 - 5 C. R. Kistner, J. H. Hutchinson, J. R. Doyle et J. C. Storbie, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1255.
 - 6 S. F. A. Kettle, *J. Chem. Soc.*, (1965) 6664.
 - 7 S. Cenini, R. Ugo et G. La Monica, *J. Chem. Soc., A*, (1971) 416.
 - 8 S. Cenini, R. Ugo et G. La Monica, *J. Chem. Soc., A*, (1971) 410.
 - 9 S. F. A. Kettle, *Inorg. Chim. Acta*, 1 (1967) 303.
 - 10 P. S. Braterman, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1085.
 - 11 M. Orchin et P. J. Schmidt, *Coord. Chem. Rev.*, 3 (1968) 345.
 - 12 C. E. Johnson, Jr. et F. A. Bovey, *J. Chem. Phys.*, 29 (1958) 1012.
 - 13 H. P. Fritz, K. E. Schwarzahans et D. Sellman, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 551.
 - 14 R. Lazzaroni et C. A. Veracini, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 131.
 - 15 D. E. Pearson, P. Couan et J. D. Beckler, *J. Org. Chem.*, 24 (1959) 504.
 - 16 J. S. Anderson, *J. Chem. Soc.*, (1934) 1042.
- J. Organometal. Chem.*, 39 (1972)