

Journal of Organometallic Chemistry, 133 (1977) 29–36
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

COMPOSES ORGANOMETALLIQUES A CYCLE MOYEN

VI *. MISE EN EVIDENCE D'UNE INTERACTION TRANSANNULAIRE O—Si EN SERIE SILACYCLANIQUE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE ET RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DE ^{29}Si

FRANÇOISE DUBOUDIN

*Laboratoire de Chimie organique L.A. 35 ***, Université de Bordeaux I, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence (France)

GUY BOURGEOIS

Centre d'Etudes Structurales et d'Analyse des Molécules Organiques, Université de Bordeaux I, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence (France)

ALFREDA FAUCHER et PIERRE MAZEROLLES *

*Laboratoire des Organométalliques ***, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31077 Toulouse Cédex (France)

(Reçu le 1 décembre 1976)

Summary

A mass spectral study of a series of silacyclanones with 9–13-membered rings revealed the existence of the ion $\text{C}_2\text{H}_7\text{OSi}$ (m/e 75) whose formation was interpreted as resulting from a transannular interaction between the carbonyl oxygen and silicon.

The ^{29}Si NMR results were in good agreement with the existence of this interaction.

Résumé

L'étude en spectrométrie de masse d'une série de silacyclanones de 9–13 chaînons a mis en évidence l'existence d'un ion $\text{C}_2\text{H}_7\text{OSi}$ (m/e 75) dont la formation peut résulter d'une interaction transannulaire entre l'oxygène du groupe carbonyle et l'hétéroatome.

Les résultats obtenus en spectrométrie de RMN du ^{29}Si sont également interprétables par l'existence d'une telle interaction.

* Pour la partie V voir réf. 2.

** Fédération des Laboratoires de Chimie Organométallique du Sud de la France.

Introduction

L'étude de la fragmentation sous impact électronique des silacyclanones à 6, 7 et 8 chaînons [1] fait apparaître l'existence d'une interaction entre l'oxygène du groupement carbonyle et l'atome de silicium intracyclique.

Cette interaction se manifeste soit par l'élimination d'une molécule d'éthylène, soit par des départs successifs d'un radical méthyle puis d'une molécule d'éthylène à partir de l'ion moléculaire. Le processus de fragmentation ainsi mis en évidence est un réarrangement du type "Mc Lafferty".

Une délocalisation $2p(O) \rightarrow 3d(Si)$ ayant été récemment observée par spectroscopie photoélectronique [2] dans les silacyclanones de taille moyenne (9–13 chaînons), il nous a paru intéressant d'étudier la fragmentation de ces cycles en spectrométrie de masse en vue de détecter une éventuelle interaction transannulaire au niveau de l'hétéroatome.

Ce travail a été complété par une étude en spectrométrie de RMN du ^{29}Si des dérivés I–VIII (voir le Tableau 1).

Résultats et discussion

Spectres de masse

Les spectres de masse des silacyclanones (Fig. 1–6) sont caractérisés par la présence de deux séries d'ions $C_nH_{2n-1}OSi$ et $C_nH_{2n}OSi$, ainsi que de deux ions particuliers: C_2H_7OSi (m/e 75) et C_2H_7Si (m/e 59) dont les formules brutes ont été établies par mesure précise des masses.

Les ions $C_nH_{2n-1}OSi$ sont les homologues des ions $C_nH_{2n+1}Si$ (au carbonyle près) et des ions $C_nH_{2n-3}O$ (au groupe $SiMe_2$ près) observés respectivement dans les spectres de masse des silacycloalcanes [3] d'une part et des cyclanones [4,5,6] ou de leurs dioxolanes [7] d'autre part.

Deux mécanismes peuvent rendre compte de la formation de ces ions: l'un fait intervenir la scission en α du silicium, l'autre la scission en α de CO.

Scission en α du silicium. La rupture d'une liaison Si–C conduit soit au départ d'un radical méthyle, soit à l'ouverture du cycle suivie de l'élimination d'une molécule d'éthylène [3]. L'élimination d'un radical méthyle à partir de l'ion moléculaire devient très rapidement prépondérante lorsque la taille du

TABLEAU 1
DENOTATION DES COMPOSES I–VIII ET LEURS POIDS MOLECULAIRE

	x	y	No. du dérivé	M
	2	2	I [1]	142
	2	3	II [1]	156
	3	3	III [1]	170
	3	4	IV	184
	4	4	V	198
	4	5	VI	212
	5	5	VII	226
	5	6	VIII	240

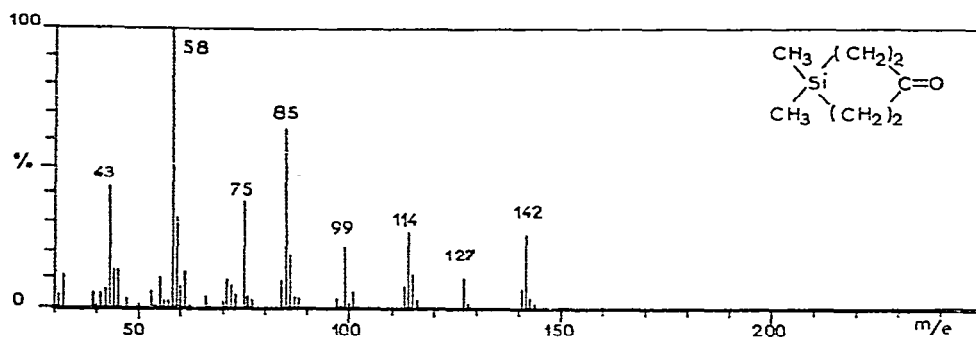


Fig. 1. Spectre de masse de la silacyclanonone I.

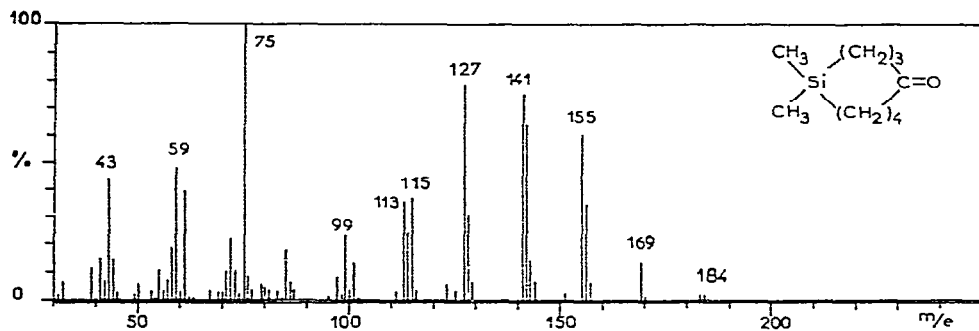


Fig. 2. Spectre de masse de la silacyclanonone IV.

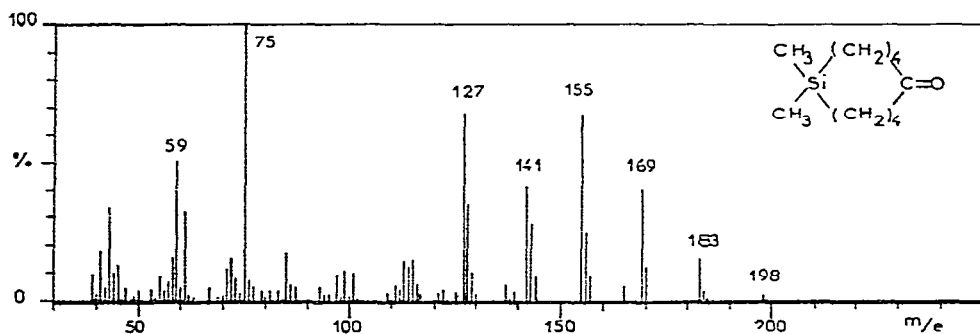


Fig. 3. Spectre de masse de la silacyclanonone V.

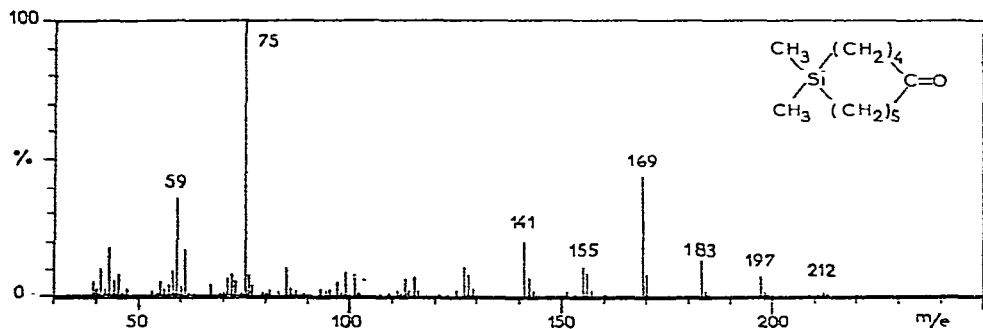


Fig. 4. Spectre de masse de la silacyclanonone VI.

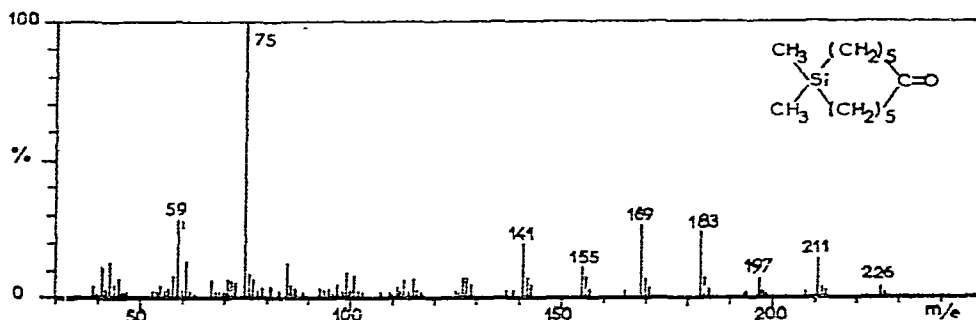
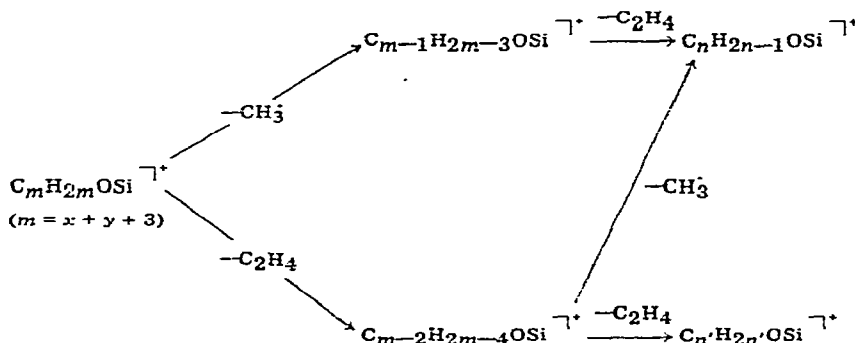


Fig. 5. Spectre de masse de la silacyclanonone VII.

cycle augmente; par contre, dans ces conditions, l'intervention du second mécanisme diminue et devient négligeable à partir d'un cycle à 6 chaînons dans la série des silacycloalcanes.

SCHEMA 1



L'ion de masse 59 (C_2H_7Si) observé dans les silacyclanonones provient d'un mécanisme de scission suivi d'un réarrangement analogue à celui que l'on observe dans les silacycloalcanes [8]. Le remplacement par du deutérium des hydrogènes portés par les carbones en α du CO, montre qu'ils ne sont pas concernés par ce mécanisme. L'atome de silicium joue donc le rôle principal dans la formation de

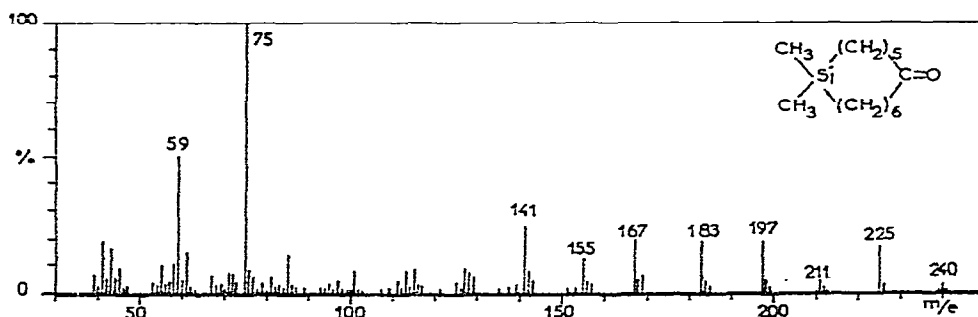


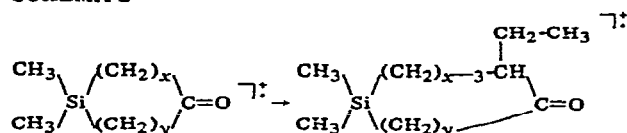
Fig. 6. Spectre de masse de la silacyclanonone VIII.

l'ion C_2H_7Si sans faire intervenir la fonction carbonyle.

L'intensité du pic 59 croît légèrement avec la taille du cycle.

Scission en α du CO. La scission en α du CO provoque l'ouverture du cycle. Le réarrangement de l'ion radical ainsi obtenu conduit, soit à l'élimination d'une molécule d'éthylène [4], soit à la formation d'un autre ion radical α -alkylé par contraction de cycle [7]. Ce dernier mécanisme de contraction de cycle pourrait expliquer le départ d'un radical C_2H_5 à partir de l'ion moléculaire des silacyclanones.

SCHEMA 2

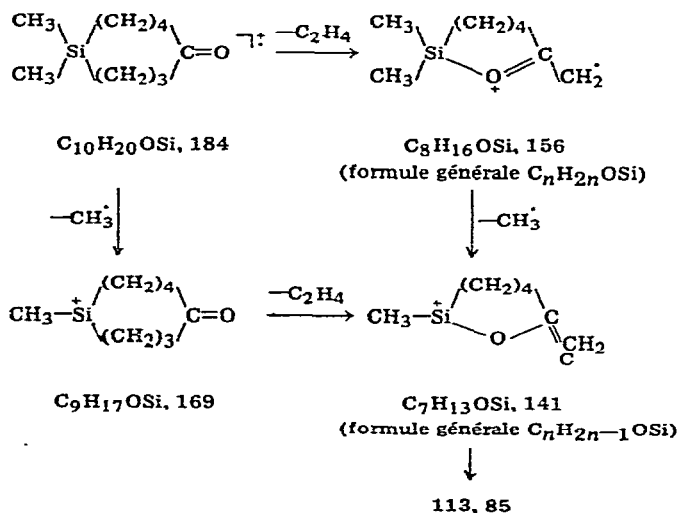


L'intensité relative du pic $M - C_2H_5$ est maximale dans le cas du dérivé IV alors qu'elle est très peu importante dans le cas des dérivés I, II, III [1]. Elle décroît régulièrement des dérivés IV—VIII.

Nous notons que selon la taille du cycle considéré, les mécanismes de fragmentation sont gouvernés plus particulièrement par le silicium ou le carbonyle. Dans les cas des cycles voisins de 6 chaînons, le groupement carbonyle oriente préférentiellement les scissions alors que dans les cycles supérieurs les modes de fragmentation sont plus proches de ceux des silacycloalcanes.

Fragmentations spécifiques des silacyclanones. Outre les mécanismes de scission classiques des silacycloalcanes et des cyclanones, on observe dans les silacyclanones des mécanismes particuliers dus à la présence simultanée du silicium et du carbonyle; ce sont des réarrangements mettant en jeu l'interaction transannulaire entre les atomes de silicium d'une part et d'oxygène du groupement carbonyle d'autre part. Certains de ces mécanismes ont été décrits par Weber et coll. [1] dans le cas des dérivés I, II et III.

SCHEMA 3. Fragmentation partielle du dérivé IV.



Dans le cas du dérivé IV, nous retrouvons bien des ions pouvant correspondre aux réarrangements proposés par Weber (Schéma 3). Par contre, dans les dérivés à cycle plus grand, l'intervention de ces mécanismes devient nettement moins importante.

Il est à noter que les ions de réarrangement selon Weber (Schéma 3) ne peuvent être différenciés des ions formés par intervention d'un mécanisme de scission en α de l'atome de silicium, les deux mécanismes conduisant aux mêmes séries d'ions $C_nH_{2n-1}OSi$ et $C_nH_{2n}OSi$.

La présence de l'ion C_2H_7OSi (m/e 75), dont la structure est vraisemblablement Me_2SiOH^+ et qui devient le pic de base dans les spectres des silacyclanones de taille moyenne, semble plus spécifique de l'existence d'une interaction $O \rightarrow Si$ que l'élimination de molécules d'éthylène.

En effet, lorsqu'on étudie par la méthode de défocalisation [9] les pics métastables conduisant à la formation de cet ion, on en constate les origines multiples. Ainsi, pour le dérivé V, nous observons que l'ion 75 (Me_2SiOH) est relié aux ions: 127 ($C_6H_{11}OSi$), 141 ($C_7H_{13}OSi$), 155 ($C_8H_{15}OSi$), 169 ($C_9H_{17}OSi$), 183 ($C_{10}H_{19}OSi$) et 198 (M^+) et remarquons en particulier que l'une des origines de cet ion est l'ion moléculaire, ce qui établit l'existence d'une interaction $O \rightarrow Si$ à ce niveau. L'ion 75 se révélerait donc spécifique de la mise en évidence d'une telle interaction.

Nous notons que l'intensité relative au courant ionique total de $C_2H_7OSi^+$ augmente régulièrement en fonction du nombre d'atomes du cycle pour atteindre un maximum pour le dérivé VII (Fig. 7). Cette observation semblerait indiquer que l'interaction s'établit d'autant plus facilement que le cycle est plus déformable; mais à partir d'une certaine taille de cycle, la probabilité de rap-

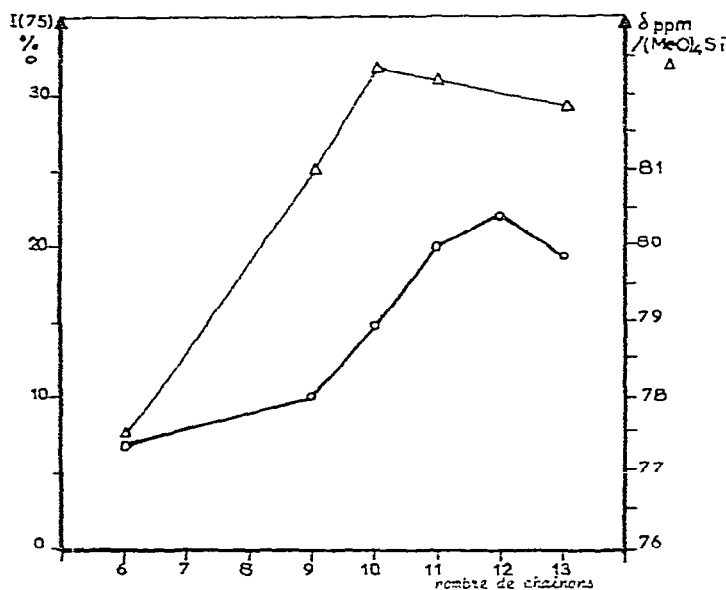


Fig. 7. Variation, en fonction de la taille du cycle, de l'intensité du pic 75 en s.d.m. par rapport à l'ionisation totale (○) et du δ (ppm) en RMN ^{29}Si par rapport à $(MeO)_4Si$ (Δ).

prochement des atomes de silicium et d'oxygène diminue.

Les résultats obtenus par spectrométrie de masse permettent donc d'affirmer qu'il existe une interaction assez forte entre les atomes de silicium et d'oxygène dans les silacyclanones. Cette interaction, qui passe par un maximum pour les cycles de taille moyenne, est caractérisée par la présence dans le spectre de masse de ces dérivés, de l'ion Me_2SiOH (m/e 75).

RMN du ^{29}Si

Hunter et Reeves [10] ont montré en RMN du ^{29}Si que le blindage de l'atome de silicium est lié à deux effets opposés. D'une part, l'effet inductif, qui est supposé intervenir de façon analogue à ce qu'on observe pour la RMN du ^{13}C et, d'autre part, l'effet dû à l'intervention d'une liaison ($p \rightarrow d$) π qui provoque un blindage de l'atome de silicium par augmentation de la densité électronique de cet atome. De ce fait, la RMN du ^{29}Si pouvait être utile pour détecter une éventuelle interaction $\text{O} \rightarrow \text{Si}$ dans ces molécules.

Nous avons observé une variation du déplacement chimique du ^{29}Si en fonction de la taille du cycle (Fig. 7) qui passe par un maximum pour le dérivé V. Cette variation n'est pas uniquement liée à l'intervention d'une interaction $\text{O} \rightarrow \text{Si}$; en effet, Scholl a montré que, dans les diméthylsilacycloalcanes, le déplacement chimique du ^{29}Si était très nettement influencé par la taille du cycle. D'autre part, la présence du groupe carbonyle fortement anisotrope [12] doit agir de façon importante sur le blindage de l'atome de silicium et son effet dépend de la confirmation de la molécule. Cependant, le déplacement chimique du ^{29}Si subissant, en fonction de la taille du cycle, une variation analogue à celle de l'intensité du fragment transannulaire Me_2SiOH , il est raisonnable de penser que cette variation est également liée à une interaction dans l'espace $\text{O} \rightarrow \text{Si}$.

Partie expérimentale

Les spectres de masse * ont été effectués à 70 eV sur un spectromètre "AEI Type MS 12" couplé avec un chromatographe en phase vapeur "Pye 104" (séparateur à membrane).

Les mesures de masse ont été effectuées avec une précision supérieure à 10 ppm sur un spectromètre "AEI Type MS 902" fonctionnant avec un pouvoir de résolution de 12000.

Les principales fragmentations ont été mises en évidence par l'étude des ions métastables selon la méthode de "défocalisation" [9] à l'aide du spectromètre MS 902.

Les spectres de RMN du ^{29}Si ** ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Bruker WH 90 à la fréquence de 17.87 MHz en solution dans CDCl_3 avec le tétraméthoxysilane comme référence interne.

Bibliographie

- 1 W.P. Weber, R.A. Felix, A.K. Willard et H.G. Boettger, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 4060.
- 2 C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, A. Faucher, P. Mazerolles et Y. Limouzin, *J. Organometal. Chem.*, 131 (1977) 365.

* Avec la collaboration technique de Mme Christiane Vitry.

** Avec la collaboration technique de M. Bernard Barbe.

- 3 N.Ya. Chernyak, R.A. Khmel'nitskii, T.V. D'Yakova, V.M. Vdovin et T.N. Arkhipova, *Zh. Obshch. Khim.*, 36 (1966) 96.
- 4 J.H. Beynon, R.A. Saunders et A.E. Williams, *Appl. Spectrosc.*, 14 (1960) 95.
- 5 J. Seibl et T. Gäumann, *Helv. Chim. Acta*, 46 (1963) 2857.
- 6 D.H. Williams, H. Budzikiewicz, Z. Pelah et C. Djerassi, *Monatsh.*, 95 (1964) 166.
- 7 H.E. Audier, M. Fetizon et J.C. Tabet, *Org. Mass. Spectrom.*, 10 (1975) 639.
- 8 N.Ya. Chernyak, R.A. Khmel'Nitiskii, T.V. D'Yakova et V.M. Vdovin, *Zh. Obshch. Khim.*, 35 (1965) 89.
- 9 K.R. Jennings, *J. Chem. Phys.*, 43 (1965) 4176.
- 10 B.E. Hunter et L.H. Reeves, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 1399.
- 11 R.L. School, G.E. Maciel et W.K. Musker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6376.
- 12 L.M. Jackman et S. Sternhell, *Applications of nuclear magnetic resonance spectroscopy in organic chemistry*, Pergamon Press, 1969, p. 88.