

SPECTRES DE MASSE D'HÉTÉROCYCLES DES ÉLÉMENTS DU GROUPE IV

III*. SILACYCLOPENTANOLS

C. LAGEOT, J. C. MAIRE,

Laboratoire des organométalliques, Université de Provence, 13397 Marseille, Cedex 4 (France)

P. MAZEROLLES et G. MANUEL

Laboratoire des Organométalliques, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31 Toulouse (France)

(Reçu le 4 février 1973)

SUMMARY

Similarities between thermolysis and mass spectrometric fragmentation of cyclic silicon compounds have been already pointed out. The main features of the mass spectra of silacyclopentanol derivatives are hydrogen transfer, hydroxyl α -elimination and expulsion of C(2)-C(3) and C(4)-C(5) carbons with their substituents.

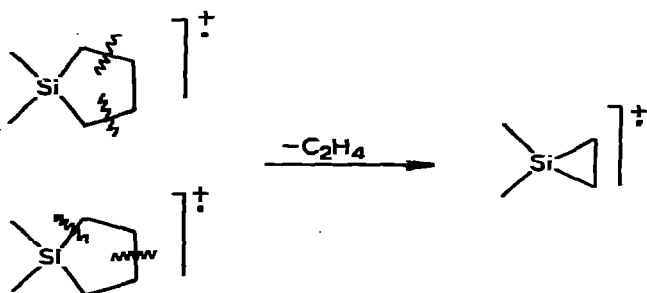
RÉSUMÉ

De nombreuses analogies entre la fragmentation de cycles siliciés par thermolyse et par bombardement électronique nous ont conduits à étudier en spectrométrie de masse une série de silacyclopentanol. Nous avons pu mettre en évidence le transfert d'hydrogène en α de l'hétéroatome, la migration du radical hydroxyle ainsi que l'expulsion des carbones C(2)-C(3) et C(4)-C(5) avec leurs substituants.

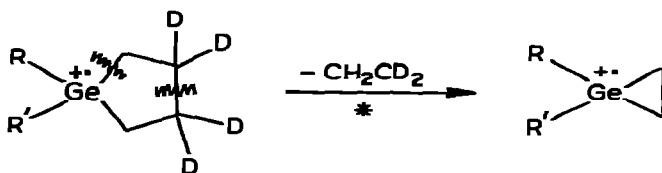
INTRODUCTION

Ce travail fait suite à des essais de thermolyse de silanes qui avaient pour but la fixation de silylènes sur des groupements insaturés. Nous y avons été amenés car de nombreuses analogies ont été relevées entre les produits de la thermolyse et ceux de la décomposition par impact électronique¹ de composés siliciés. Certains ions relevés en spectrométrie de masse sont de même nature que les entités intermédiaires intervenant en thermolyse. Nous avons constaté que très peu d'études ont été consacrées aux silacyclopentanes. Les principales²⁻³ mettaient en évidence, outre la migration et la perte d'hydrogène, le départ d'éthylène qui pouvait s'interpréter de la manière suivante :

* Pour les articles I et II, voir les réf. 9 et 19.

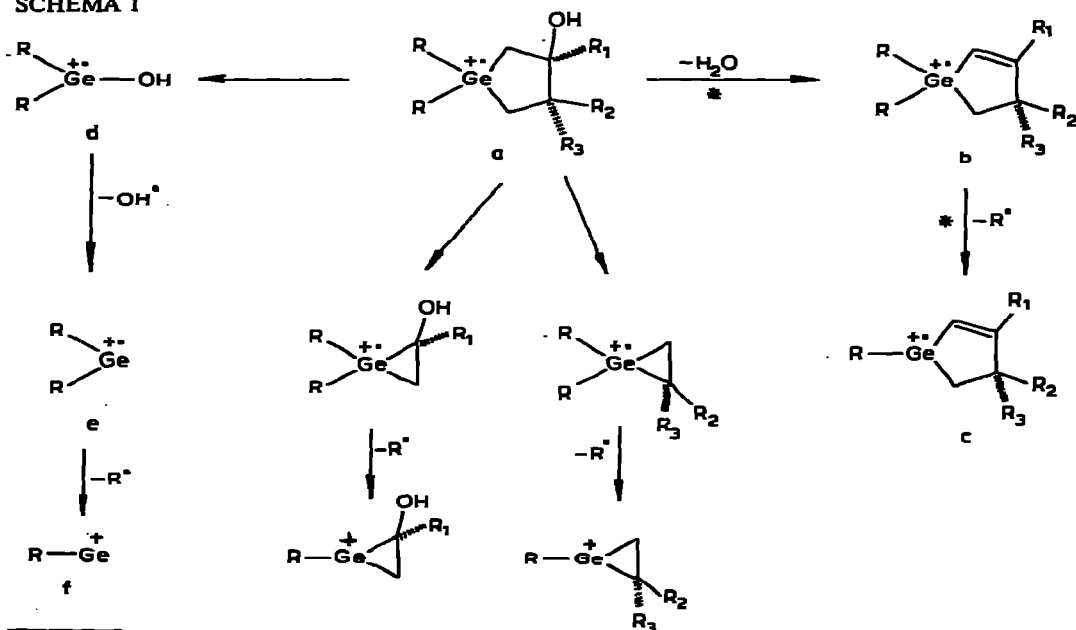


Cette extrusion d'éthylène est un phénomène très courant dans les hétérocycles pentagonaux^{4,7}. Il met en jeu le départ des atomes de carbone C(2) et C(3) comme on a pu le montrer en étudiant des germacyclopentanes deutériés^{8*}:



Si l'on se propose des comparaisons avec les familles voisines, une seule étude a été consacrée en spectrométrie de masse aux germacyclopentanols⁹. Les résultats en sont résumés dans le schéma 1. Nous remarquons sur ce schéma le départ d'eau. Cette

SCHÉMA 1



* Les transitions métastables sont notées par un astérisque.

expulsion est très faible et donne naissance aux ions b qui peuvent eux mêmes perdre un radical R pour donner les ions c. Un autre mécanisme important est la migration du radical hydroxyle en β , vers le germanium pour donner les ions d. Les ions e (dialkylgermylènes) sont les plus abondants. Il y a là une analogie très nette avec la thermolyse¹⁰⁻¹¹. Nous nous sommes proposés d'étudier le comportement sous

TABLEAU 1

FORMULES DES COMPOSÉS I-III

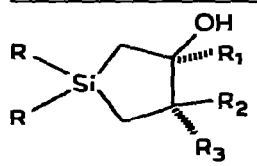
	Composé	R	R ₁	R ₂	R ₃
	I	Me	H	H	H
II	Me	Me	H	H	Me
III	Ph	H	H	H	H

TABLEAU 2

COMPORTEMENT SOUS BOMBARDEMENT ÉLECTRONIQUE DU COMPOSÉ I

<i>m/e</i>	<i>I</i> (%)	<i>m/e</i>	<i>I</i> (%)	<i>m/e</i>	<i>I</i> (%)
131	1	86	62	59	7
130	8	78	2	58	6
113	3	77	32	54	4
112	3	76	9	47	6
103	9	75	100	45	15
102	11	74	2	44	3
101	5	72	2	43	14
97	3	71	2	42	2
89	2	61	12	39	2
87	6	60	14		

TABLEAU 3

COMPORTEMENT SOUS BOMBARDEMENT ÉLECTRONIQUE DU COMPOSÉ II

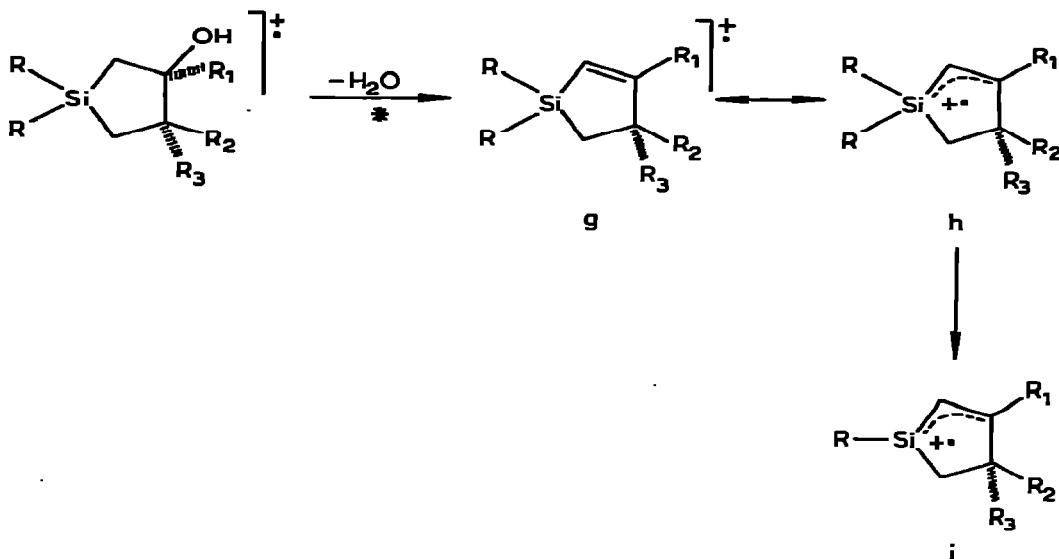
<i>m/e</i>	<i>I</i> (%)	<i>m/e</i>	<i>I</i> (%)	<i>m/e</i>	<i>I</i> (%)
158	1	100	19	72	11
143	9	99	4	69	3
141	1	97	2	61	17
140	4	87	6	60	4
127	2	86	4	59	24
126	1	85	38	58	13
125	17	83	4	47	8
117	4	77	4	46	15
116	28	76	8	45	5
115	42	75	100	43	20
103	4	74	4	41	9
102	9	73	8	39	5
101	77				

bombardement électronique de silacyclopentanols (Tableau 1) pour pouvoir le comparer à celui des cyclopentanols¹²⁻¹³ et germacyclopentanols⁹.

Les résultats sont donnés dans les Tableaux 2,3 et 4. Les conditions expérimentales étaient les suivantes : Appareil AEI MS 9; introduction directe; température source, 200°C; pression tube, $7 \cdot 10^{-5}$ mmHg.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Il est à noter tout d'abord une grande homogénéité de comportement entre les germacyclopentanols et les silacyclopentanols. Les grandes séquences de fragmentation et de réarrangement sont communs à ces deux séries de composés avec quelques variations dans l'abondance des ions formés. En premier lieu le départ d'eau est observé pour tous les composés :



Il est intéressant, à propos de cette expulsion, de comparer quantitativement les germacyclopentanols, les silacyclopentanols et les cyclopentanols correspondants. Pour cela le rapport intensité du pic correspondant à la perte d'eau sur intensité du courant ionique total nous donne une indication sur la facilité d'expulsion de H_2O ainsi que sur la stabilité de l'ion formé. Les résultats sont consignés sur le Tableau 5. Nous pouvons en déduire que le départ d'eau est plus important pour les hétérocycles que pour le cyclopentanol et que les ions formés à partir des silacyclopentanols et germacyclopentanols sont plus stables. La localisation de la charge ne présente pas d'ambiguïté. Elle se situe préférentiellement sur l'oxygène dans le cas du cyclopentanol et sur les éléments silicium et germanium dans les deux autres.

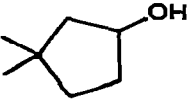
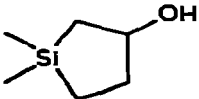
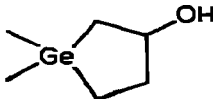
La stabilité de ces ions doit être expliquée par l'intervention des orbitales *d* du silicium et du germanium (ion h) de façon à augmenter l'étendue du domaine de conjugaison. Ces ions h perdent à leur tour le radical R (ion i). Nous retrouvons ensuite l'expulsion des carbones en C(2) et C(3) avec leurs substituants. L'ion j issu de cette fragmentation doit se réarranger pour donner un cycle propanique ou une

TABLEAU 4

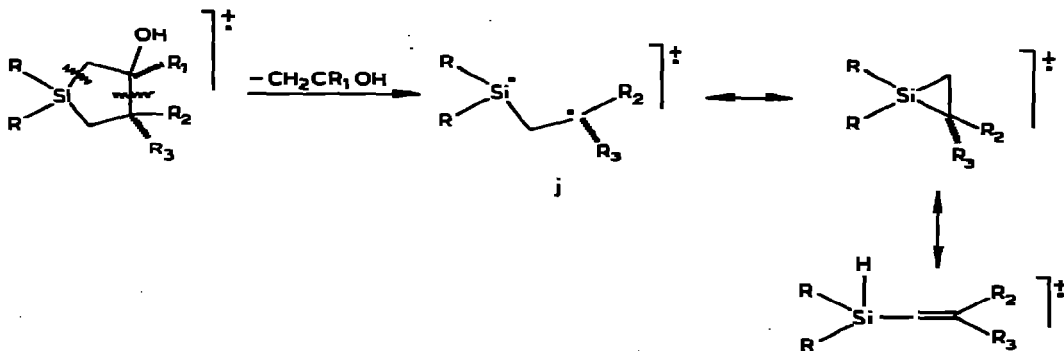
COMPORTEMENT SOUS BOMBARDEMENT ÉLECTRONIQUE DU COMPOSÉ III

<i>m/e</i>	<i>I</i> (%)	<i>m/e</i>	<i>I</i> (%)	<i>m/e</i>	<i>I</i> (%)
254	3	171	3	95	4
240	2	170	11	94	5
239	16	161	10	93	5
238	75	160	23	92	4
237	14	159	23	91	5
236	65	158	28	84	18
211	5	157	4	83	6
210	24	136	4	82	17
209	9	135	20	81	5
208	20	133	5	79	16
207	7	132	15	78	9
200	4	131	9	77	9
199	25	130	8	57	5
184	8	129	8	55	10
183	39	107	18	53	27
182	100	106	12	45	23
181	92	105	97	44	22
180	22	104	9	42	11
179	13	103	7		

TABLEAU 5

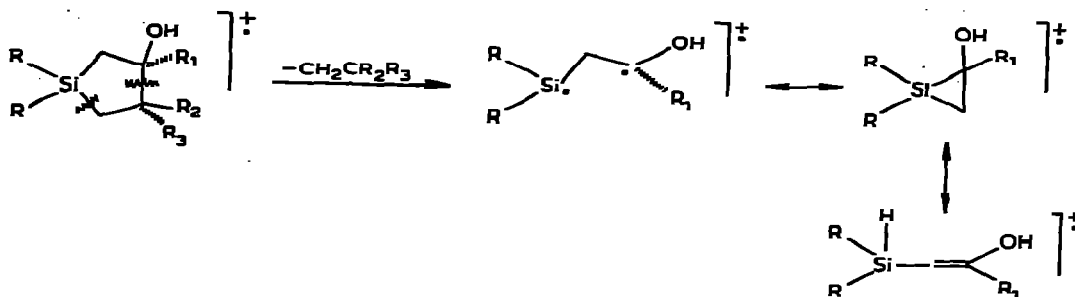
			
$\frac{I_{M-H_2O}}{I_{total}} (\%)$	0.9	1.36	1.38

chaîne insaturée. Nous préférons retenir la deuxième solution qui se rapproche des travaux d'une équipe de chercheurs russes¹:

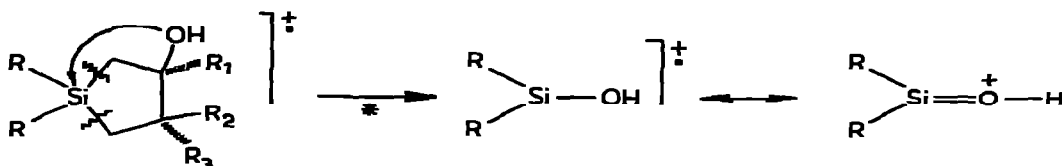


Cette deuxième solution nécessite la migration sur le silicium d'un atome d'hydrogène initialement fixé sur le carbone C(2). Ce genre de migration est très fréquente pour les

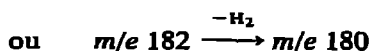
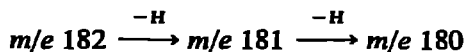
composés cycliques siliciés^{14,19}. Une autre fragmentation importante commune aux cycles pentagonaux, est l'expulsion des carbones en C(4) et C(5):



Nous retrouvons comme ci-dessus la migration d'hydrogène lors du réarrangement de l'ion initial. Une autre migration beaucoup plus importante est celle du groupement hydroxyle sur l'atome de silicium :

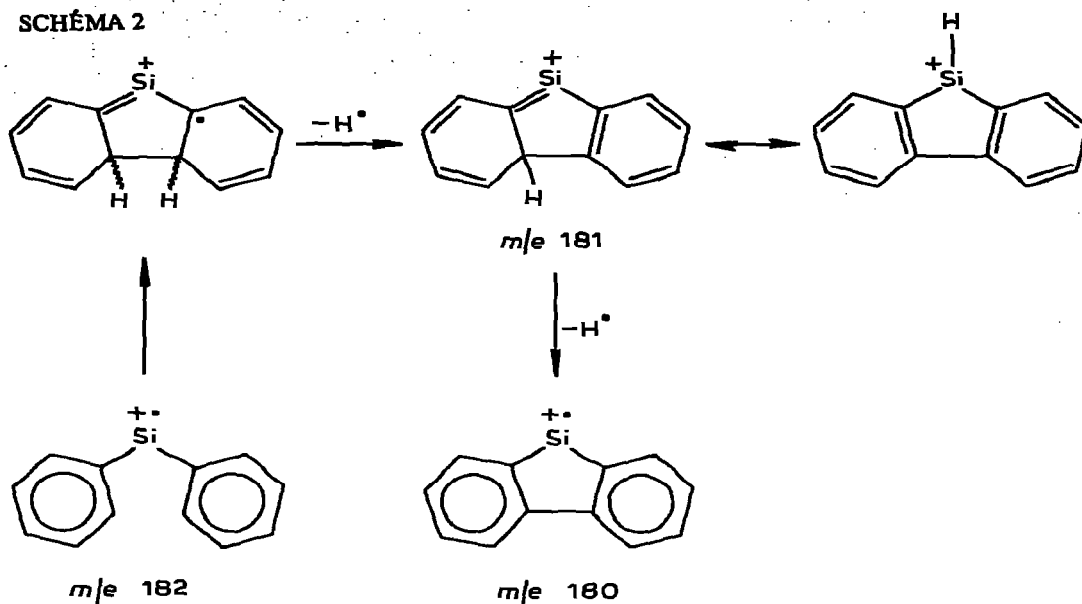


L'ion oxonium qui pourrait ainsi se former présenterait une double liaison silicium-oxygène. La formation de ces doubles liaisons est souvent évoquée en série siliciée pour expliquer la grande stabilité de certains ions^{20,22}. Cette stabilité est cependant analogue à celle des ions germylés correspondants. Il faut pourtant noter une différence de comportement assez réelle entre les cycles siliciés et germylés. Celle-ci réside dans la formation des ions R_2Si et R_2Ge . Dans les composés germylés cette formation est relativement aisée quelque soient les substituants R. Dans le cas des composés siliciés l'intensité des pics dûs aux ions Me_2Si est négligeable alors qu'elle est importante pour les ions Ph_2Si . Là encore il faut expliquer cette différence de stabilité par l'intervention des orbitales d du silicium, donc par interaction p_x-d_x ²³ qui dans le cas de l'ion Ph_2Si stabilise celui-ci. Ces ions Ph_2Si sont d'ailleurs très couramment observés en spectrométrie de masse^{14,24-26}. Nous assistons aussi à l'expulsion d'hydrogène à partir de ces ions (voir le Schéma en haut de la page suivante). Ce schéma réactionnel ressemble à celui établi par Bishop²⁷ lors de l'étude de réactions péricycliques dans un spectromètre de masse. Nous voudrions signaler que nous n'avons pas observé de pics métastables correspondants aux transitions suivantes :



(Rappelons que Bishop²⁷ et Dougherty²⁸ ont remarqué que les transitions thermiquement "permises" d'après les règles de Woodward et Hoffmann présentaient des

SCHÉMA 2



métastables intenses). Nous ne tirerons donc aucune conclusion quant aux mécanismes impliqués car trop de facteurs nous sont inconnus, en particulier l'état vibrationnel des ions en présence et la cinétique de la décomposition de ces ions. Signalons aussi que des ions ayant des structures de ce type mais issus de composés différents ont déjà été envisagés dans différents travaux^{14,29}. Nous remarquons enfin que les ions R_2SiH quantitativement moins importants que les précédents nécessitent une migration d'hydrogène.

CONCLUSION

Il a été montré l'homogénéité du comportement sous bombardement électronique des silacyclopentanols et germacyclopentanols; quelques différences quantitatives ont été interprétées. Du point de vue de l'analogie spectrométrie de masse-thermolyse²⁹ il semble que les cycles siliciés pentagonaux dans lesquels le silicium porte des groupements phényles puissent être de bons générateurs de diphenylsilylène dans des conditions appropriées.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 V. Yu. Orlov, L. E. Gusebnikov, N. S. Nametkin et R. L. Ushakova, *Org. Mass. Spectrom.*, 6 (1972) 309.
- 2 A. M. Duffield, H. Budzikiewicz et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 2920.
- 3 J. Laane, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1144.
- 4 E. J. Gallegos et R. W. Kiser, *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 136.
- 5 J. H. Beynon, *Advan. Mass Spectrom.*, 1 (1959) 348.
- 6 M. Pailer, W. Oesterreicher et E. Simonitsch, *M. Chem.*, 96 (1965) 139.
- 7 A. M. Duffield, H. Budzikiewicz, D. H. Williams et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 810.
- 8 A. M. Duffield, C. Djerassi, P. Mazerolles, J. Dubac et G. Manuel, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 123.
- 9 C. Lageot et J. C. Maire, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.
- 10 M. Massol, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 270 (1970) 237.

- 11 M. Massol, J. Satge, P. Riviere et J. Barrau, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 259.
- 12 H. Budzikiewicz, C. Djerassi et D. H. Williams, *Mass spectrometry of Organic compounds*, Holden Day, New York, 1967, p. 107.
- 13 P. Natalis, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 69 (1960) 224.
- 14 T. H. Kinstle, I. Haiduc et H. Gilman, *Inorg. Chim. Acta*, 3 (1969) 373.
- 15 M. Kumada, résultats non publiés.
- 16 R. S. Gohlke et R. J. Robinson, *Org. Mass. Spectrom.*, 3 (1970) 967.
- 17 C. L. Frye, J. M. Klosowski et D. R. Weyenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 6579.
- 18 R. Maruca, M. Oertel et L. Roseman, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 253.
- 19 C. Lageot et J. C. Maire, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 239.
- 20 G. Markl et P. L. Merz, *Tetrahedron Lett.*, 17 (1971) 1303.
- 21 W. P. Weber et R. Laine, *Tetrahedron Lett.*, 48 (1970) 4169.
- 22 J. Bonham, E. McLeicter et P. Beak, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 639.
- 23 Y. Limousin, *Thèse Marseille*, 1972.
- 24 K. Kühlein et W. F. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 317.
- 25 P. Jutzi, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) P71.
- 26 J. Y. Corey, M. Dueber et B. Bichlmeir, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 167.
- 27 M. J. Bishop et I. Fleming, *J. Chem. Soc. C.*, 13 (1969) 1712.
- 28 R. C. Dougherty, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5780, 5788.
- 29 I. Granoth, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 11 (1972) 1503.
- 30 J. Tamas, K. Ujsszaszy et Gy. Bujtas, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 64 (1970) 305; *Chem. Abstr.*, 73 (1970) 92637w.