

Journal of Organometallic Chemistry, 90 (1975) 279–284
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

INTERACTION ENTRE LE NOYAU PHENYLE ET L'ATOME DE SILICIUM

VI. COUPLAGES A LONGUE DISTANCE DANS LES DERIVES AROMATIQUES FLUORES

J.-P. BREMOND, M. DONNIER et Y. LIMOUZIN

Laboratoire des Organométalliques, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille, 13397 Marseille Cédex 4 (France)

(Reçu le 7 septembre 1974)

Summary

p_{π} – d_{π} conjugation effects have been estimated by measuring the long range fluorine–proton coupling constants in organometallic Group IV derivatives of fluoro- and pentafluoro-benzene.

Résumé

L'étude des couplages fluor–proton à longue distance dans des dérivés du fluoro- et du pentafluorobenzène a permis de mettre en évidence des effets de conjugaison de type p_{π} – d_{π} quand le substituant comporte un élément du Groupe IV.

Ce n'est que dans des circonstances particulières qu'un couplage proton–proton à travers plus de trois liaisons peut être observé. Par contre, il est courant d'observer des couplages fluor–proton à travers quatre liaisons. Les couplages fluor–proton à travers cinq liaisons atteignent des valeurs non négligeables dans des systèmes où des effets de conjugaison ou de proximité interviennent. De ce fait, la discussion n'est pas close sur l'origine des couplages F–H à longue distance.

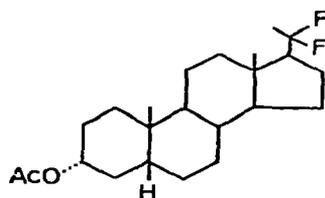
En faveur d'un couplage transmis à travers des liaisons conjuguées, on peut citer le cas du fluorobenzène [1], où entre le fluor et le proton en *para* existe un couplage ${}^5J(\text{F–H})$ de 3 Hz, celui du *para*-fluorobenzaldéhyde [2] où le signal du proton aldéhydique fait apparaître un couplage ${}^6J(\text{F–H})$ de 0.50 Hz.

Dans ces exemples la distance fluor–proton est très grande et la conjugaison

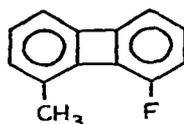
est importante. Mais il existe des molécules, dans lesquelles aucun effet de conjugaison notable n'intervient, où il apparaît pourtant un couplage fluor—proton à longue distance. Un couplage dit "à travers l'espace" est alors invoqué, qui n'exige plus des noyaux une proximité en termes de nombre de liaisons, donc une possibilité de transmission d'effets électroniques, mais une proximité géométrique. C'est ainsi que pour I le signal du groupe méthyle en position 13 est un triplet ($J = 2$ Hz) par couplage 5J avec les deux atomes de fluor en position 20 [3].

La distance minimale pour qu'un tel couplage se manifeste a pu dans certains cas être évaluée. C'est ainsi qu'elle a pu être estimée à deux fois le rayon de Van der Waals dans le cas des couplages fluor—fluor [4].

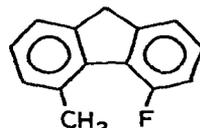
Ce facteur distance est également important dans les molécules II et III tirées des travaux de Crible et coll. [5].



(I)



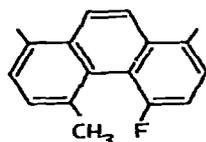
(II)



(III)

Myhre et coll. [6] ont observé que dans les di-*t*-butyl-2,6 fluorobenzènes, diversement substitués en position 4, les groupes méthyles présentait un couplage $^5J(F-H)$ compris entre 0.93 et 1.15 Hz. Cependant, nous verrons que dans le *t*-butyl-2 fluorobenzène ce couplage n'existe pas.

Les couplages observés dans la série des 3-trifluorométhylquinoxalines substituées en 2 et de leurs oxides conduisent à attribuer le rôle principal à la proximité des noyaux impliqués [7]. Les dérivés du phénantrène ont été utilisés comme modèles de molécules présentant à la fois les deux effets. C'est ainsi que dans IV on observe un couplage $^6J(F-H)$ de 11.9 Hz [8] et que si on sature la double liaison C(9)—C(10), ce couplage n'est plus que de 7.7 Hz.



(IV)

Les travaux que nous avons antérieurement publiés sur les effets $p_\pi-d_\pi$, dans les dérivés aromatiques des éléments du Groupe IV, font apparaître qu'une conjugaison importante peut se manifester entre les orbitales d vacantes de l'hétéroatome et le système π , pour peu que les conditions soient favorables c'est-à-dire que sur le noyau aromatique se trouve un substituant électron-donneur judicieusement placé, ou que l'atome métallique porte des groupes électron-attracteurs ou que la taille de l'atome métallique ne soit pas trop supérieure à celle d'un atome de carbone. L'étude de dérivés fluorés organométalliques

devait nous permettre de vérifier les conclusions précédentes et, peut-être, d'éclairer la question du mécanisme des couplages fluor—proton à longue distance.

Nous avons donc synthétisé des dérivés, du fluorobenzène, substitués en *ortho*, et du pentafluorobenzène, présentant le motif F—C—C—X—CH₃, où les deux atomes de carbone appartiennent à un système aromatique, et nous avons mesuré le couplage fluor—protons méthyliques.

Résultats

Les couplages $^5J(\text{F—H})$ ont été mesurés sur des spectres de RMN du proton obtenus à l'aide d'un spectromètre Jeol C60H. La résolution de l'appareil fait que le plus petit couplage observable est de 0.3 Hz. Dans le Tableau 1, qui résume nos résultats, tout couplage inférieur à 0.3 Hz sera donc considéré comme nul. Tous les dérivés comportant le même motif structural inclus dans un cycle aromatique normal ou pentafluoré, nous les désignerons par 1-FX ou par 5-FX, en précisant dans le Tableau 1 la structure exacte de X lorsque X porte d'autres substituants que des groupes méthyles.

Discussion

Nous examinerons d'abord les composés du type 1-FX. Il est clair que si X est le carbone aucun couplage n'apparaît, même quand ce carbone est hybridé sp^2 . Il est par ailleurs surprenant de n'observer aucun couplage pour le fluoro-1 *t*-butyl-2 benzène, alors qu'il en a été observé un pour le di-*t*-butyl-1,3 fluoro-2 benzène [6]. Dans la série des organométalliques du Groupe IV, un couplage assez important existe pour les deux premiers. Il est cependant certain que la distance F—H est plus petite pour le dérivé *t*-butyle que pour le dérivé triméthyl-

TABLEAU 1

COUPLAGES $^5J(\text{F—CH}_3)$ DANS DES *p*-FLUORO- ET PENTAFLUOROBENZENES

X	$^5J(\text{F—H})$ dans 1-FX ^a	$^5J(\text{F—H})$ dans 5-FX ^a
C		
$sp^2(\text{C=O})$	0	1.7
$sp^2(\text{C=CH}_2)$	0	1
$sp^3(\text{Et})$	0	0
$sp^3(\text{t-Bu})$	0	0
$sp^3(\text{CH, MeOH})$	0	
Si	1.2	2
Ge	0.8	1.2
Sn	0	0.9
Pb		0.5 [16]
NMe ₂	0.8	1.9
NHMe	0	2.6 ^b
O	0	1.1 [19]
S		0.7 [17]
P		1.2 [18]

^a Voir texte. ^b En accord avec la valeur publiée par Brooke et coll. [11].

silyle, ce qui va à l'encontre d'un mécanisme à travers l'espace. Par contre, le silicium et le germanium sont ceux qui, de par leur taille [9] (rayons de covalence: C, 0.77 Å; Si, 1.17 Å; Ge, 1.22 Å; Sn, 1.40 Å), se prêtent le mieux à une conjugaison $p_{\pi}-d_{\pi}$, et on est tenté de penser que le mécanisme par les électrons π est prédominant, en accord avec les idées émises par Goldstein [10] à propos d'un couplage ${}^7J(F-H)$ dans le difluoro-4,4' biphenyle. Les deux composés azotés examinés tendent à confirmer cette idée [11].

Il est à noter que lorsque X est un atome de carbone hybridé sp^2 , il n'y a pas de couplage mesurable. Ceci est assez surprenant, car en pareil cas on observe fréquemment des couplages à longue distance proton-proton qui sont généralement interprétés en termes de conjugaison [12].

Il a été prouvé qu'un atome de fluor, placé en position *para* par rapport à un système pouvant jouer le rôle d'accepteur d'électrons π , pouvait jouer le rôle de donneur par résonance (effet $+M$) [13]. C'est pour cette raison, et aussi parce que certains résultats avaient été publiés sur ces systèmes (Tableau 1) que nous avons étudié les dérivés pentafluorés homologues des dérivés *ortho*-fluorés examinés ci-dessus. Si les couplages observés pour les composés 1-FX s'interprètent correctement par un effet de conjugaison, nous devons observer un couplage encore plus grand, sous réserve que X soit susceptible de recevoir des électrons π , c'est-à-dire dispose d'une orbitale vide.

De l'examen des résultats, il ressort immédiatement que le couplage existe chaque fois que X peut participer à une structure conjuguée soit par un doublet

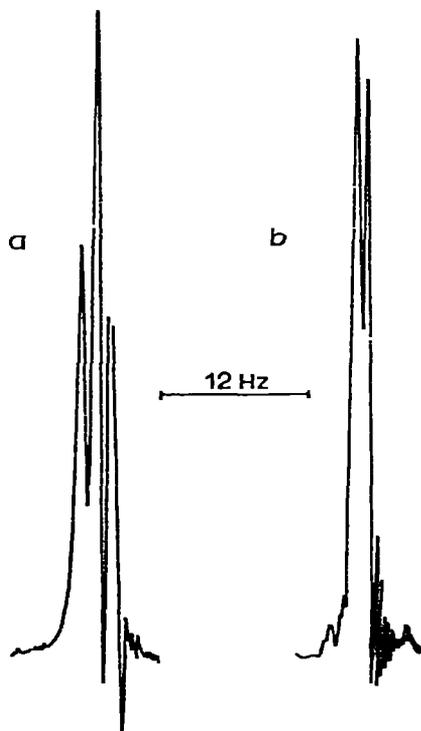


Fig. 1. Signal RMN des groupes méthyles dans le pentafluorophényltriméthylgermane (a) et l'*ortho*-fluorophényltriméthylgermane (b). $J(F-CH_3) = 1.2$ Hz (a) et 0.8 Hz (b).

électronique, soit par une orbitale vacante. Ce n'est que lorsque X est un atome de carbone dont l'hybridation est de type sp^3 qu'aucun couplage n'est observé. Dans tous les cas, où en série 1-FX le couplage était observable, il est nettement plus grand en série 5-FX. Expérimentalement, la présence des deux atomes de fluor, dans les deux positions *ortho* par rapport à X, fait que la figure de couplage est évidemment un triplet (Fig. 1). Si on examine la série dans laquelle X est un élément du Groupe IV, on s'aperçoit que c'est pour le dérivé silicié que $^3J(\text{F-H})$ est le plus grand. L'atome de silicium est aussi celui qui, de par sa taille, est le plus à même de donner lieu à une conjugaison $p_\pi-d_\pi$ avec un atome de carbone de type sp^2 . On peut évidemment arguer que c'est aussi celui pour lequel la distance F-H est la plus petite, mais s'il s'agissait d'un effet de proximité le couplage devrait être encore plus grand pour le dérivé t-butylique.

Les valeurs observées pour les anilines en série 1-FX et en série 5-FX sont difficiles à interpréter, les valeurs relatives observées pour les groupes NMe_2 et NHMe sont inversées. Ceci est probablement lié à des équilibres conformationnels où interviennent les tailles relatives de H, F, Me et du doublet de l'azote.

Conclusion

En rapprochant les deux séries de mesures, il est évident que la délocalisation des électrons π joue un rôle important dans l'apparition de couplages à longue distance fluor-hydrogène. Il apparaît également que les éléments du quatrième groupe peuvent servir de relai à cette délocalisation et favoriser un tel couplage. C'est le silicium qui, en ce domaine, s'avère le plus efficace, ce qui confirme les résultats que nous avons obtenus par d'autres méthodes physico-chimiques telles que la résonance quadripolaire nucléaire [12].

Partie expérimentale

(a) *Enregistrement des spectres.* Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Jeol C60H, en solution à 10% en masse dans le tétrachlorure de carbone à la température ordinaire.

(b) *Préparation des produits.* Pratiquement tous les produits étudiés sont bien connus et ont été obtenus par des méthodes très classiques dont nous n'avons pas cherché à optimiser le rendement. Nous nous sommes contentés d'isoler par CPV préparative une quantité de produit suffisante pour effectuer les mesures. Le spectre de RMN permettait d'ailleurs de vérifier la pureté.

1. Dérivés du fluorobenzène

Les *ortho*-fluorobenzènes ont été préparés par une réaction de Friedel et Crafts en utilisant AlCl_3 comme catalyseur. La séparation des isomères *ortho* et *para* était effectuée par CPV sur carbowax/20M. L'*ortho*-fluoro α -méthylstyrène a été obtenu par synthèse magnésienne à partir de l'*ortho*-fluorobromobenzène et de l'acétone. L'alcool tertiaire se déshydrate spontanément si on essaie de le distiller. Ce styrène est purifié par CPV sur carbowax/20M.

L'*ortho*-fluorophényltriméthylgermane a été obtenu à partir de l'*ortho*-fluorobromobenzène et de Me_3GeCl en deux étapes et purifié sur SE 30/20M.

L'*ortho*-fluorophényltriméthylstannane est obtenu également par une synthèse magnésienne mais en une seule étape.

Les *ortho*-fluoro *N*-méthyl- et *N*-diméthylanilines ont été préparées par méthylation de l'*ortho*-fluoroaniline et purifiées en CPV sur SE 30/20M.

2. Dérivés du pentafluorobenzène

Les pentafluorophényltriméthyl-silane et -stannane ont été préparés suivant les données de la littérature [14, 15].

Le pentafluorophényltriméthylgermane n'avait pas été décrit, il a été obtenu par synthèse magnésienne en deux étapes. Rendement 55%. Eb. 70°C/15 mmHg. Analyse: Trouvé: C, 38.81; H, 3.53. C₉H₉F₅Ge calc.: C, 38; H, 3.16%.

Les autres dérivés ont été préparés comme les dérivés de l'*ortho*-fluorobenzène à partir, du pentafluorobenzène (X = Et, *t*-Bu) par une réaction de Friedel et Crafts, ou du pentafluorobromobenzène (X = C=CH₂, C=O) par voie magnésienne, ou de la pentafluoroaniline (X = NMe₂) par méthylation.

Bibliographie

- 1 S.S. Dharmati, M.M. Dhingra, G. Govil et C.L. Khetrapal, *Curr. Sci.* 31 (1962) 414.
- 2 T. Schaefer et J.S. Daniluck, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 4289.
- 3 A.D. Cross et P.W. Landis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 4005.
- 4 J. Jonas, L. Borowski et H.S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 2441.
- 5 G.W. Crible et J.R. Douglas, Private communication.
- 6 P.C. Myhre, J.W. Edmonds et J.D. Kruger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 2459.
- 7 E. Abushanab, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 6532.
- 8 K.L. Servis et F.R. Jerome, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1535.
- 9 C.F. Bell et K.A.K. Lott, *Modern Approach to Inorganic Chemistry*, Butterworth, London, 1963, p. 75.
- 10 J.H. Goldstein, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 421.
- 11 G.M. Brooke, J. Burdon, M. Stacey et J.E. Tatlow, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1768.
- 12 R.H. Cox, *J. Mol. Spectroscopy*, 33 (1970) 172.
- 13 Y. Limouzin, Thèse de Doctorat ès-Sciences, Marseille, 1972.
- 14 J.M. Birchall, W.N. Daniewski, R.N. Haszeldine et L.S. Holden, *J. Chem. Soc.*, (1965) 6702.
- 15 J.L.W. Polham, F.E. Brinckman, G. Tesi et R.E. Dondio, *Z. Naturforsch. B*, 20 (1965) 1.
- 16 K.W. Jolley et L.H. Sutcliffe, *Spectrochim. Acta A*, 24 (1968) 1191.
- 17 P. Robson, M. Stacey, R. Stephens et J.C. Tatlow, *J. Chem. Soc.*, (1960) 4754.
- 18 G. Brooke et M.A. Quasen, *Tetrahedron Lett.*, (1967) 2507.
- 19 L.J. Lawrenson et R.G. Jones, *J. Chem. Soc. B*, (1967) 797.