

INTERACTION ENTRE L'ATOME DE SILICIUM ET LE NOYAU PHÉNYL IV. ÉTUDE DU SPECTRE DE MASSE DE LA *p*-(TRIMÉTHYLSILYL)- ACÉTANILIDE

C. LAGEOT, Y. LIMOUZIN et J. C. MAIRE

Université de Provence, Laboratoire des Organométalliques, 13-Marseille (13^o) (France)

(Reçu le 15 novembre 1971)

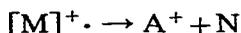
SUMMARY

The mass spectra of some *para*-substituted acetanilides have been examined. Substituent effects have been used to provide information about the interaction between the silicon atom and the phenyl ring in *p*-trimethylsilyl acetanilide.

RÉSUMÉ

Les spectres de masse de quelques acétanilides *para*-substituées ont été enregistrés. L'influence du substituant sur la fragmentation a été utilisée pour préciser les interactions entre le cycle aromatique et l'atome de silicium dans le *p*-triméthylsilyl-acétanilide.

De nombreux essais¹⁻⁵ ont été tentés pour estimer en spectrographie de masse les vitesses relatives des fragmentations d'ions organiques. Pour ce faire on étudie le plus souvent l'influence des substituants sur les abondances relatives de l'ion parent et des ions fragments. Dans cette méthode, développée par McLafferty et Bursey¹, le rapport de l'abondance de l'ion fragment $[A]^+$ (par rapport au pic principal) et de l'abondance de l'ion moléculaire $[M]^+$ est considéré comme une mesure de la vitesse de la réaction :



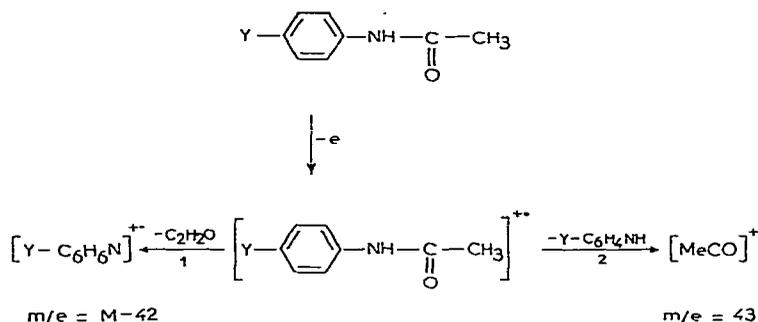
Si on pose $[A]^+/[M]^+ = Z$ pour un composé aromatique substitué, et si Z_0 est la valeur correspondante de ce même rapport pour le dérivé non substitué pris comme référence, Z/Z_0 mesure la vitesse relative de la réaction $[M]^+ \rightarrow [A]^+$ pour un dérivé substitué, par rapport à la vitesse de la même réaction pour le dérivé non substitué.

L'équation de Hammett $\log k/k_0 = \sigma\rho$ permet de relier l'influence des substituants en *mé*ta et *para* sur le cycle benzénique avec les constantes de vitesse ou d'équilibre des réactions. C'est pourquoi de nombreux auteurs ont étudié la fonction $\log Z/Z_0 = f(\sigma \text{ ou } \sigma^+)$ et ont trouvé souvent des relations linéaires⁶ qui permettent des comparaisons avec les valeurs σ_p de Hammett déterminées en solution⁷.

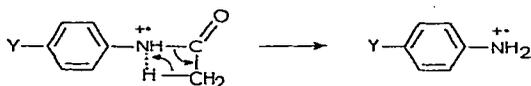
Il semble maintenant certain, que ces corrélations montrent que les structures

des ions moléculaires qui subissent la fragmentation peuvent être directement reliées aux structures des molécules avant l'ionisation (Principe de Franck-Condom).

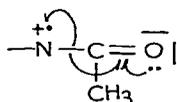
Dans le cas des acétanilides substitués en *para*, les deux principaux ions observés sur les spectres de masse sont les ions: $[M - C_2H_2O]^+$ ($m/e = M - 42$) et $[MeCO]^+$ ($m/e = 43$). Ils sont obtenus d'après le schéma suivant:



La perte du cétène C_2H_2O proviendrait d'un réarrangement:



L'obtention de $[MeCO]^+$ serait due à la rupture de la liaison entre l'azote et le carbonyle:



Gamble *et al.*⁶ ont ainsi étudié par spectrographie de masse des séries d'acétanilides *méta* et *para* substitués. Ils ont posé $Z_2 = [MeCO]^+ / [M]^+$ et obtenu une excellente corrélation linéaire entre $(1 + \log Z_2 / Z_0)$ et les constantes σ^{+8} pour des spectres de masse enregistrés à 50 eV. Rappelons que $[M]^+ = \text{Y} - \text{C}_6\text{H}_4 - \overset{+}{\text{N}}\text{H} - \text{CO} - \text{CH}_3$. Le choix de σ^+ est dicté par le fait que les fragments se forment à partir d'une espèce chimique (l'ion moléculaire) positivement chargée assez analogue aux intermédiaires cationiques qui interviennent dans la réaction de solvolysé qui sert de base à cette échelle. Il n'en demeure pas moins vrai que les effets électroniques ne sont pas seuls à intervenir et que des effets stériques s'opposant à la stabilisation du cation $[M]^+$ par conjugaison, peuvent en favoriser la fragmentation, ainsi que cela a été montré récemment dans le cas des acétanilides *ortho* substitués⁹.

Après avoir retracé (Fig. 1 et Tableau 2) la droite correspondant aux acétanilides *para* substitués comportant les groupes $\text{Y} = \text{CH}_3, \text{H}, \text{NO}_2$ pour permettre une comparaison avec les résultats antérieurs⁶, nous avons étudié le *p*-(triméthylsilyl)-acétanilide dont le spectre observé à 50 eV est décrit dans le Tableau 1.

On remarque, en dehors des pics à 207 (M), 165 ($M - 42$) et 43 correspondant

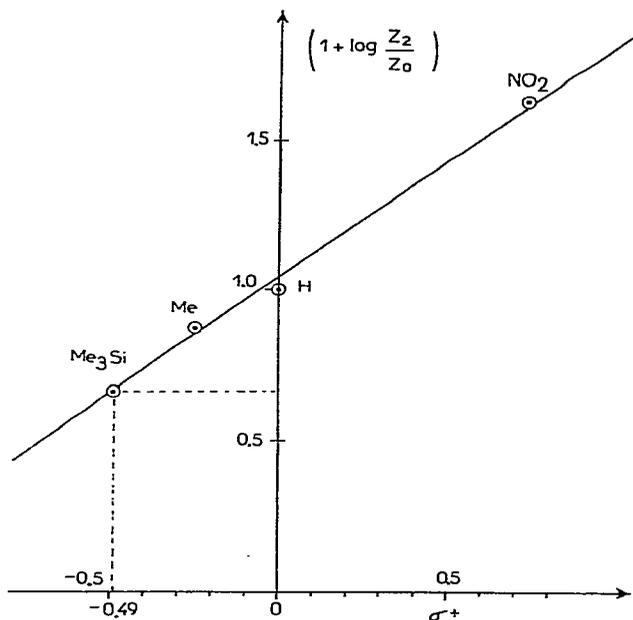


Fig. 1.

TABLEAU 1

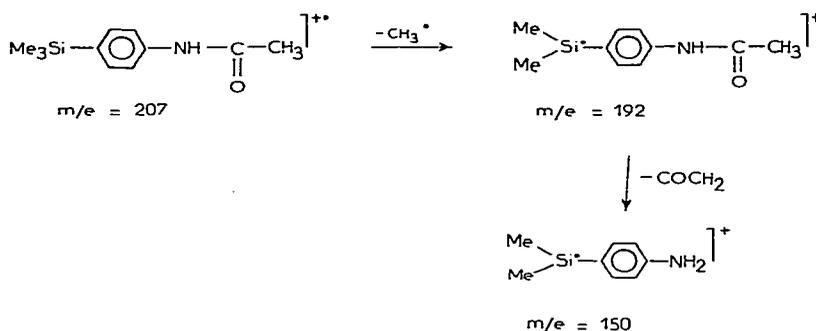
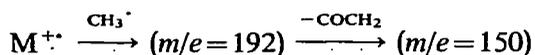
<i>m/e</i>	<i>I</i> (%)	<i>m/e</i>	<i>I</i> (%)	<i>m/e</i>	<i>I</i> (%)
209	1	151	8.2	91	3.1
208	6	150	35.1	74	2.1
207	100	142	1.9	73	6.2
194	4.1	107	1	45	3.9
193	15.9	106	5.9	44	2.9
192	96	105	0.7	43	13
165	2	93	1.4		
152	2	92	0.3		

TABLEAU 2

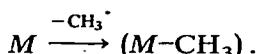
<i>Y</i>	Z_2	Z_0	Z_2/Z_0	$1 + \log Z_2/Z_0$	σ_p^+ ^a
Me	0.51		0.738	0.868	-0.256
NO ₂	2.25		3.260	1.513	+0.740
H		0.69		1	0
SiMe ₃	0.33		0.464	0.666	

^a Voir ref. 10.

à des fragments caractéristiques des acétanilides et discutés ci-dessous, deux pics métastables dus aux fragmentations suivantes :



Les acétanilides ne présentent pas de pic important correspondant à la fragmentation :



Il s'agit donc du départ d'un radical méthyle provenant du groupement $SiMe_3$.

D'après la droite $(1 + \log Z_2/Z_0) = f(\sigma^+)$ on détermine $\sigma_{p-(SiMe_3)}^+$, en reportant la valeur $Z_2 = 0.464$ pour l'acétanilide silié : on obtient $\sigma_{p-(SiMe_3)}^+ = -0.49$.

Pour permettre une comparaison avec les valeurs $\sigma_{p-(SiMe_3)}$ trouvées en solution⁶ par étude des effets de solvant en RMN dans les composés du type $p-(Me_3Si)-C_6H_4-Z$ avec en particulier $Z = -\overset{+}{O}(H)-CH_3$, nous avons calculé la valeur $\sigma_{p-(SiMe_3)}^+$ correspondant $\sigma_{p-(SiMe_3)}^+ = -0.49$ en utilisant la relation donnée par Swain *et al.*¹⁰ :

$$\sigma_p^+ = a\sigma_m + b\sigma_p + i$$

avec pour σ_m , a , b , i , les valeurs suivantes : $\sigma_{m-(SiMe_3)} = -0.040$, $a = -0.84 \pm 0.28$, $b = 1.81 \pm 0.20$, $i = -0.07 \pm 0.6$, (ref.10; Tableau 3).

Le calcul conduit à la valeur suivante : $\sigma_{p-(SiMe_3)} = -0.25$. Or nous avons trouvé $\sigma_{p-(SiMe_3)} = -0.15$ pour le dérivé $p-(Me_3Si)-C_6H_4-\overset{+}{O}(H)-CH_3$ [p -(triméthylsilyl)-anisole protoné par le TFA*]. Le groupe $-\overset{+}{O}(H)-CH_3$ se rapproche, par sa charge, de $-\overset{+}{N}H-CO-CH_3$, mais la comparaison des deux valeurs de σ_p montre que, quand $Z = -\overset{+}{N}H-CO-CH_3$ le groupe $SiMe_3$ est bien plus donneur que, quand $Z = -\overset{+}{O}(H)-CH_3$. Cela confirme ce que nous avons plusieurs fois constaté^{7,11} à savoir que l'interaction entre un atome de silicium et un noyau aromatique portant en *para* un substituant Z dépend très largement de la nature de Z .

* TFA = acide trifluoroacetic.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 F. W. McLafferty et M. M. Bursey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5299.
 - 2 M. M. Bursey, *Org. Mass Spectrosc.*, 1 (1968) 31.
 - 3 (a) R. Nicolletti et D. A. Lighter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 2997; *Tetrahedron Lett.*, (1968) 4553;
(b) P. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 2694, 4459 et 4461.
 - 4 F. W. McLafferty et M. M. Bursey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 529.
 - 5 H. E. Audier, G. Bouchoux et M. Fetizon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 858.
 - 6 A. A. Gamble, J. R. Gilbert et J. G. Tillet, *J. Chem. Soc. B*, (1970) 1231.
 - 7 J. M. Angelelli, J. C. Maire et Y. Vignollet, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 313.
 - 8 H. C. Brown et Y. Okamoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 4979.
 - 9 S. A. Benezra et M. M. Bursey, *J. Chem. Soc. B*, (1971) 1515.
 - 10 C. G. Swain et E. C. Lupton, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4328.
 - 11 Y. Vignollet, J. C. Maire, A. D. Baker et D. M. Turner, *J. Organometal. Chem.*, 18 (1968) 349.
- J. Organometal. Chem.*, 38 (1972)