

INTERACTION ENTRE L'ATOME DE SILICIUM ET LE NOYAU AROMATIQUE

III. ÉTUDE PAR RMN DES EFFETS TRANSANNULAIRES DANS LES PHÉNYLTRIMÉTHYLSILANES

J. M. ANGELELLI, J. C. MAIRE ET Y. VIGNOLLET

Laboratoire des Organométalliques, Département de Chimie Organique, Faculté des Sciences de Marseille-Saint Jérôme, 13-Marseille (13e) (France)

(Reçu le 4 décembre 1969)

SUMMARY

The interaction between the SiMe_3 group and the phenyl ring in the series $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Z}$ has been studied by PMR spectroscopy. The values obtained for $\sigma(\text{SiMe}_3)$ have evidenced large transannular effects and $p_\pi-d_\pi$ contribution to the carbon-silicon bond when Z is a strong electron donor.

RÉSUMÉ

L'interaction entre le groupe Me_3Si et le noyau aromatique dans des dérivés du type $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Z}$ a été étudiée par RMN. Les valeurs obtenues pour $\sigma(\text{SiMe}_3)$ montrent l'importance des effets transannulaires et l'existence d'une liaison $p_\pi \rightarrow d_\pi$ quand Z est fortement donneur d'électrons.

INTRODUCTION

Les liaisons que donnent le carbone et le silicium avec un même groupement R présentent certaines analogies qui ont fait l'objet de nombreux travaux. L'absence d'une véritable double liaison $p_\pi-p_\pi$ carbon-silicium a suscité des recherches en vue de mettre en évidence une liaison $p_\pi(\text{C}_{sp^2})-d_\pi(\text{Si}_{sp^3d})$, utilisant les orbitales 3d vacantes de l'atome de silicium. Il semble bien que dans certains cas il puisse exister des interactions par conjugaison qui s'interprètent correctement par la participation de structures présentant de telles liaisons. Il est cependant difficile de se prononcer d'une façon définitive parce que l'atome de silicium présente simultanément un effet inductif électroattracteur (+I) qui peut masquer l'effet mésomère (-M) du type $p_\pi-d_\pi$. C'est tout particulièrement le cas lorsque l'atome de silicium est lié à un noyau aromatique. Il semble alors que l'effet global soit très faible et que par conséquent il soit dans une large mesure influencé par la présence d'autres substituants, en position convenable, *ortho* ou *para*. Un substituant donneur d'électrons (+M) favorisera l'effet (-M) et par conséquent la liaison ($p_\pi-d_\pi$).

Ce type d'interaction à caractère structural se reflète sur les paramètres de

réactivité du type Hammett et sur les propriétés physico-chimiques. Il a ainsi été possible de mettre en évidence des relations entre les diverses constantes σ et certaines données spectroscopiques telles que : les spectres ultraviolet ou la fréquence de la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ des benzophénones^{1,2}, le déplacement chimique des protons méthyliques dans les phényltriméthylsilanes substitués³, l'intensité de la bande ν_{16} du spectre infrarouge des benzènes monosubstitués⁴, ou $\delta(\text{NH})$ et $\delta(\text{CH}_3)$ dans les acétanilides *para* substitués⁵. Les effets des solvants permettent également d'étudier l'influence exercée par un ou plusieurs substituants sur la répartition des électrons d'un système aromatique. Il existe dans des séries homogènes $\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{H}$ où l'atome X est constant, des relations entre les constantes σ_p de Y et l'effet de solvant observé pour H. C'est ainsi qu'ont été étudiés les composés suivants : $\text{X} = -\text{O}-\text{CH}_2-$ ⁶⁻⁸, $\text{X} = -\text{CH}_2-$ ⁹ et $\text{X} = -\text{NH}-$ ^{10,11}. Nous avons préparé les dérivés correspondants où $\text{Y} = \text{SiMe}_3$ et utilisé les corrélations données dans la littérature pour étudier σ_p de $-\text{SiMe}_3$.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

(a). $\text{X} = -\text{O}-\text{CH}_2-$. Effet de solvant du benzène dans les anisoles *para*-substitués

Bowie et coll.⁶ ont établi une relation linéaire entre σ_p ¹² de Y et le déplacement $\Delta(\text{ppm}) = \delta[\text{CH}_3(\text{CCl}_4)] - \delta[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_6)]$ du signal du groupe CH_3 des anisoles substitués en *para* quand on passe du milieu tétrachlorure au milieu benzène. Nous avons utilisé les données numériques publiées pour déterminer par la méthode des moindres carrés les paramètres de la droite correspondante :

$$\sigma_p = -1.15 + 2.34 \Delta \quad (1)$$

Pour $\text{Y} = \text{SiMe}_3$ on observe $\Delta = 0.40$ ppm. L'équation (1) nous donnerait $\sigma_p = -0.21$. Cependant, en examinant de plus près les résultats de Bowie, on note que la corrélation n'est vraiment bonne qu'entre $\sigma_p = -0.3$ et $\sigma_p = 0.40$. Si on se limite à cette région, on détermine graphiquement $\sigma_p(\text{SiMe}_3) = -0.11$. Nous verrons dans la discussion que cette dernière valeur est à retenir.

(b). $\text{X} = -\text{CH}_2-$. Effet de solvant du benzène dans les toluènes *para*-substitués

Nakagawa et coll.⁹ ont étudié les toluènes *para*-substitués et relié $\Delta(\text{ppm}) = \delta[\text{CH}_3(\text{CCl}_4)] - \delta[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_6)]$ à la constante σ_p ¹² de Y. δ était mesuré par rapport au cyclohexane comme référence interne, l'effet de solvant sur cet étalon étant supposé constant. Nous avons utilisé les valeurs de Δ données par Nakagawa et les σ_p de la référence 12 pour établir numériquement la relation suivante :

$$\sigma_p = -0.63 + 2.53 \Delta \quad (2)$$

Pour $\text{Y} = \text{SiMe}_3$, on observe $\Delta = 0.10$ ppm, ce qui conduit par l'équation (2) à $\sigma_p(\text{SiMe}_3) = -0.37$. Cette valeur qui, peut paraître, en valeur absolue très grande, sera justifiée dans la discussion.

(c). $\text{X} = -\text{NH}-$. Déplacement chimique des protons du groupe NH_2 en milieu CCl_4

Dyall¹⁰ et Suhr¹¹ ont trouvé une relation linéaire entre le déplacement chimiques des protons amino et la constante σ du groupe Y dans les anilines *méta* et *para*-substituées $\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$. En milieu CCl_4 , une seule corrélation convient pour

les deux cas :

$$\sigma = 0.0314 (\delta - \delta_0) + 0.043 \quad (3)$$

où δ et δ_0 représentent les déplacements chimiques en Hz par rapport au TMS des protons amino dans l'aniline substituée et dans l'aniline elle-même ($\delta_0 = 198$ Hz).

Nous avons mesuré pour $Y = p\text{-SiMe}_3$, $\delta = 210$ Hz, et pour $Y = m\text{-SiMe}_3$, $\delta = 206$ Hz. Ce qui donnerait respectivement $\sigma_p = +0.42$ et $\sigma_m = +0.29$. Nous trouvons donc que dans ce cas le groupe SiMe_3 se comporte comme un électron-accepteur ($-M$).

(d). $X = -O-CH_2-$. Effet d'un solvant protonant sur le spectre de RMN des anisoles *para*-substitués

Wilson et Williams⁷ ont étudié l'influence d'un solvant protonant, l'acide trifluoroacétique (TFA), sur la résonance des protons du groupe méthoxy des anisoles *para*-substitués $Y-C_6H_4-OCH_3$. Ils ont trouvé une relation linéaire entre $\Delta = \delta[CH_3(CCl_4)] - \delta[CH_3(TFA)]$ et la constante σ_p de Y. Δ est évidemment toujours négatif car la protonation ne peut provoquer qu'un déplacement vers les champs faibles, de plus Δ diminue lorsque le groupe Y est électron attracteur. En traitant les résultats numériques publiés, par la méthode des moindres carrés, on trouve :

$$\sigma_p = 1.46 + 6.43 \Delta \quad (4)$$

Si $Y = \text{SiMe}_3$, on détermine $\Delta = -0.25$, ce qui donne $\sigma_p = -0.15$ classant ainsi le groupe SiMe_3 parmi les électron-donneurs ($+M$).

Les différentes valeurs obtenues pour $\sigma(\text{SiMe}_3)$ sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU 1

Méthode utilisée	$\sigma(\text{SiMe}_3)$ dans $\text{Me}_3\text{Si}-C_6H_4-Z$	Z	σ_Z^c
a	-0.21; -0.11 ^a	-OCH ₃	-0.25
b	-0.37	-CH ₃	-0.17
c	+0.42; +0.29 ^b	-NH ₂	-0.38
d	-0.15	$\begin{array}{c} + \\ -O-CH_3 \\ \\ H \end{array}$	

^a Voir (a). ^b Respectivement σ_p et σ_m . ^c Voir réf. 12.

Le fait, pour un groupement quelconque fixé sur un noyau aromatique, d'être donneur ou accepteur d'électrons n'est pas une propriété intrinsèque d'un substituant. Tout dépend de la présence, sur ce même noyau, d'autres substituants. Lorsqu'on a, en position *para*, deux substituants Y et Z donneurs, il y a diminution réciproque de l'effet mésomère [$+M$] normal par interaction transannulaire. Si maintenant, on oppose un substituant donneur Z à un substituant accepteur Y, les déplacements d'électrons vont être considérablement augmentés par rapport à ce qu'ils sont dans les dérivés mono-substitués.

Si on mesure l'interaction noyau substituant par une constante σ de Hammett :

(i). Si Y et Z sont donneurs, on mesurera pour Y un σ en valeur absolue trop petit.

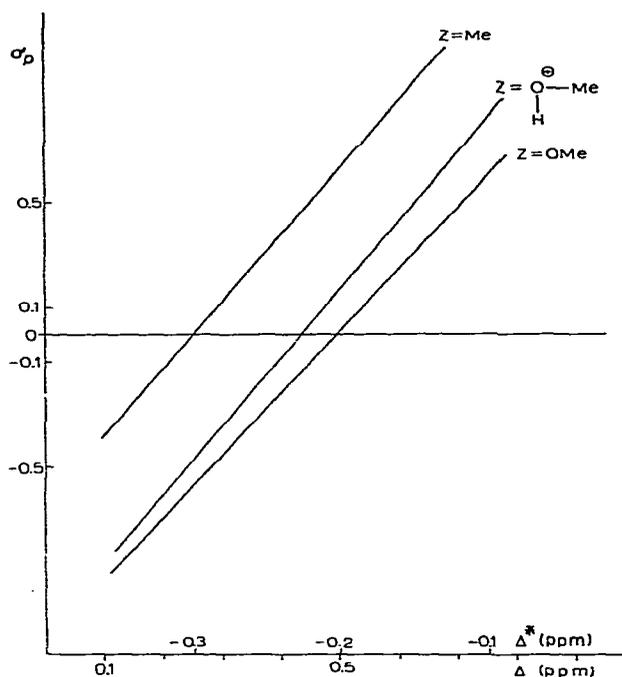
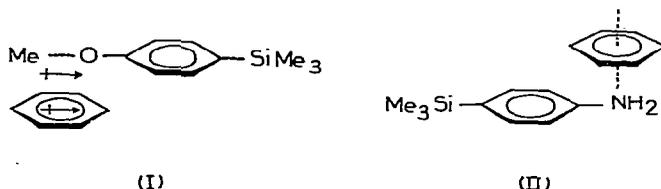


Fig. 1. Droites calculées. $\Delta = f(\sigma)$.

(ii). Si Y est électron accepteur et Z électron donneur, on obtiendra pour Z une valeur de σ , positive, particulièrement grande.

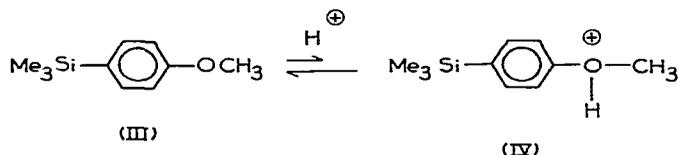
Dans nos composés $Y = \text{SiMe}_3$, les substituents Z sont par ordre de pouvoir donneur croissant : CH_3 , OCH_3 , NH_2 . Les valeurs trouvées pour $\sigma(\text{SiMe}_3)$ doivent donc diminuer dans le même ordre. Avant de continuer, il faut critiquer les valeurs obtenues. Trois valeurs sont déduites des effets de solvant, mais ceux-ci sont de deux types différents. En (a) et (b), il s'agit du *déplacement induit par un solvant aromatique*. Celui-ci peut être interprété¹³, soit comme une interaction du type dipôle-dipôle induit conduisant à une orientation partielle soluté-solvant (I), soit comme résultat



d'un transfert partiel de charge entre le benzène et les sites lacunaires de la molécule aromatique étudiée (II). Dans les deux cas, l'effet de solvant sera d'autant plus important que les charges seront plus séparées et localisées. Donc, si Y est un substituant donneur, l'effet de solvant sera accru si on oppose à Y un substituant Z accepteur, et diminué si Z est lui aussi donneur. Si pour $Z = -\text{OCH}_3$ on retient $\sigma(\text{SiMe}_3) = -0.11$, les valeurs obtenues en (a) et (b) sont cohérentes, dans les deux cas $-\text{SiMe}_3$ est donneur, mais OCH_3 étant plus donneur que CH_3 on trouve dans ce dernier cas ($Z = \text{CH}_3$)

une valeur de $\sigma(\text{SiMe}_3)$ plus petite: -0.37 . On peut se demander quelle est la signification physique de la pente et de l'ordonnée à l'origine des droites $\sigma_p = a \cdot \Delta + b$ ou $\Delta = a' \cdot \sigma_p + b'$ (fig. 1). b' est l'effet de solvant du produit de base, non substitué $\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Z}$, $\text{Z}=\text{H}$, et pourrait être considéré comme une mesure de la polarité de la liaison $\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4$, donc comme dépendant de l'électronégativité de Y. La pente dépend de la sensibilité de Δ à la variation de Z, elle doit donc être plutôt en rapport avec la polarisabilité de Y.

L'effet de solvant observé en milieu TFA relève d'un mécanisme tout à fait différent. Il s'agit d'une protonation, qui provoque un déplacement général des signaux vers les champs faibles (III), (IV).

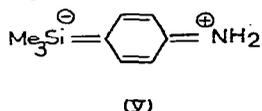


Il est clair que le groupe $-\text{OH}-\text{CH}_3^+$ est moins donneur que $-\text{OCH}_3$. On doit donc mesurer pour $-\text{SiMe}_3$ une constante σ plus petite qu'en (a) (SiMe_3 est plus donneur). C'est bien ce qu'on observe: -0.15 .

Le déblindage des protons aromatiques s'accompagne du resserrement des signaux, ce qui est en accord avec les $\sigma(\text{OMe} = -0.25$; $\text{SiMe}_3 = -0.15$ dans (IV) et -0.11 dans (III)) qui permettent de prévoir une répartition des charges dans le noyau plus symétrique dans (IV) que dans (III).

Nous observons donc, par l'étude des effets de solvant, trois valeurs de $\sigma(\text{SiMe}_3)$ qui se classent dans l'ordre que l'on pouvait attendre en tenant compte d'une interaction transannulaire entre les substituants en position *para*.

Dans l'expérience (c), il s'agit en principe d'une mesure directe de la densité électronique sur N, liée à la délocalisation plus ou moins grande du doublet de l'azote. Le groupe NH_2 est fortement donneur ($\sigma = -0.38$), suffisamment même pour obliger l'atome de silicium à utiliser ses orbitales vides $3d$, et à jouer le rôle d'un accepteur, on trouve $\sigma_p = +0.42$ avec participation probable de structures du type (V).



Nous avons déjà signalé, à plusieurs reprises¹⁴⁻¹⁶, que bien que le groupe SiMe_3 soit en général électron donneur, la présence d'un substituant très donneur tel que le fluor en position *para*, renverse cette tendance et fait de $-\text{SiMe}_3$ un électron accepteur par résonance avec apparition d'une liaison ($p_\pi-d_\pi$).

Une interaction de ce type a également été invoquée¹⁷ pour expliquer que l'effet désactivant d'un groupe N^+Me_3 , dans la protodimethylsilylation des dérivés du type $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SiMe}_3$, soit le même que N^+Me_3 soit en position *mé*ta ou en position *para*.

Les quatre valeurs obtenues pour $\sigma(\text{SiMe}_3)$ sont très différentes suivant la nature du substituant en *para*. Elles se classent dans l'ordre qu'on peut attendre d'une interaction transannulaire. Nous pouvons même signaler, bien que cela semble purement fortuit, que les valeurs de $\sigma(\text{SiMe}_3)$ obtenues ici, sont reliées linéairement

à σ_z . Nous pouvons donc conclure à l'influence réciproque des substituants en position *para* et surtout confirmer l'existence d'interactions $p_\pi-d_\pi$ entre l'atome de silicium et le noyau aromatique lorsque celui-ci porte en *para* un substituant très donneur.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

p-Tolyl- (I) et (*p*-méthoxyphényl)triméthylsilane (II)

Ces produits ont été obtenus par action du chlorotriméthylsilane sur le magnésien correspondant dans l'éther et purifiés par CPV [30% Carbowax 20 M sur chromosorb P45/60 AW, à 160° (I) et 170° (II), gaz vecteur : hydrogène]. (I) Eb. 80°/35 mm (Eb. 190°/760 mm¹⁸), (II) Eb. 80°/6 mm (Eb. 220.5°/760 mm¹⁸).

(*p*-Aminophényl)- et (*m*-aminophényl)triméthylsilane (III)

Ont été préparés par hydrogénation des dérivés nitrés sur Nickel de Raney¹⁹. La purification a été effectuée par CPV (20% SE 30 sur chromosorb PW 60/80 à 175°, gaz vecteur : hydrogène).

Enregistrement des spectres de RMN

Les spectres ont été obtenus sur un spectromètre JEOL-C 60H à la température de 20°.

(a). Solutions à 2% en poids dans le benzène et dans CCl₄. TMS référence interne.

(b). Produit, solvant (CCl₄ ou C₆H₆), cyclohexane, dans les rapports molaires 1/3/0.5. Le cyclohexane servait de référence interne.

(c). 60 mg d'amine par ml de CCl₄. TMS référence interne.

(d). Solution à 2% en poids dans l'acide trifluoroacétique. TMS référence interne.

Dans ce cas, on observe un changement complet du spectre de RMN, au bout d'une vingtaine de minutes. Si on limite à cinq minutes le temps nécessaire à l'enregistrement du spectre, on vérifie que la liaison Si-C n'a pas été rompue par le TFA, en diluant largement la solution à l'eau. On extrait le produit par CCl₄ et on réenregistre le spectre qui s'avère identique au spectre initial.

Calculs numériques

Ils ont été effectués sur IBM 1130, au Centre de calcul numérique de la Faculté des Sciences. Nous tenons à remercier particulièrement M. Bouscasse.

REMERCIEMENTS

Nous remercions très vivement la Société Imperial Chemical Industries Limited qui nous a fourni gracieusement le chlorotriméthylsilane.

LITTÉRATURE

- 1 R. F. REKKER ET W. T. NANTA, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 80 (1961) 764.
- 2 A. M. DE ROOS, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 87 (1968) 1359.
- 3 J. F. R. JAGGARD ET A. PIDCOCK, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 324.

J. Organometal. Chem., 22 (1970) 313-319

- 4 R. T. C. BROWNLEE, P. E. J. HUTCHINSON, A. R. KATRITZKY, T. T. TIDWELL ET R. D. TOPSOM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1757.
- 5 J. BENNETT, M. DELMAS ET J. C. MAIRE, *Org. Magn. Resonance*, 1 (1969) 319.
- 6 J. H. BOWIE, J. RONAYNE ET D. H. WILLIAMS, *J. Chem. Soc., B*, (1966) 785.
- 7 R. G. WILSON ET D. H. WILLIAMS, *J. Chem. Soc., C*, (1968) 2475.
- 8 C. HEATHCOCK, *Can. J. Chem.*, 40 (1962) 1865.
- 9 N. NAKAGAWA ET S. FUJIWARA, *Bull. Soc. Chim. Jap.*, 34 (1961) 143.
- 10 L. K. DYALL, *Aust. J. Chem.*, 17 (1964) 419.
- 11 H. SUHR, *Z. Elektrochem.*, 66 (1962) 466.
- 12 D. H. MCDANIEL ET H. C. BROWN, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 420.
- 13 J. RONAYNE ET D. H. WILLIAMS, *Annual Review of NMR Spectroscopy*, Vol. 2, Academic Press, Londres, 1969, p. 83.
- 14 J. C. MAIRE, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 271.
- 15 Y. VIGNOLLET, J. C. MAIRE, A. D. BAKER, D. M. TURNER, *J. Organometal. Chem.*, 18 (1969) 349.
- 16 J. M. ANGELELLI, R. T. BROWNLEE, A. R. KATRITZKY, R. D. TOPSOM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4500.
- 17 C. EABORN ET J. F. JAGGARD, *J. Chem. Soc., B*, (1969) 892.
- 18 H. C. KAUFMANN, *Handbook of Organometallic Compounds*, Nostrand, Princeton, 1961, p. 316.
- 19 R. A. BENKESER ET P. E. BRUMFIELD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 253.

J. Organometal. Chem., 22 (1970) 313-319