

DÉTERMINATION DE STRUCTURES AU MOYEN DE LA RMN DU ^{29}Si : TRANSFERT SÉLECTIF DE POPULATION AVEC LES MÉTHYLCHLORODISILYLMÉTHANES

G. DÉLÉRIS, M. BIROT, J. DUNOGUÈS,

*Laboratoire de Chimie Organique du Silicium et de l'Étain associé au CNRS No. 35,
Université de Bordeaux I, 33405 Talence (France)*

B. BARBE, M. PETRAUD,

C.E.S.A.M.O., Université de Bordeaux I, 33405 Talence (France)

et M. LEFORT

Rhône-Poulenc Recherches, BP 62, 69190 Saint-Fons (France)

(Reçu le 9 décembre 1983)

Summary

The selective population transfer (SPT) technique has been applied to ^{29}Si NMR of the complete series of methylchlorodisilylmethanes, several of which are new compounds. A great enhancement of the signals was observed and unambiguous assignments based on the determination of $^2J(\text{Si-H})$ coupling constants could be made. The first example of this type is presented.

Résumé

La technique du transfert sélectif de population en RMN du ^{29}Si a été appliquée à l'étude de la série complète des méthylchlorodisilylméthanés, dont certains n'avaient pas été précédemment synthétisés. Cette technique permet une augmentation très importante de la sensibilité de la RMN et une attribution sans équivoque des signaux, fondée sur l'étude des couplages $^2J(\text{Si-H})$. Il s'agit ici du premier exemple de ce type d'attribution.

1. Introduction

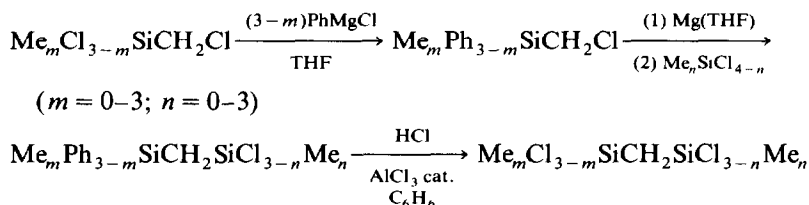
Les résidus lourds constituent une part non négligeable des produits dans la synthèse industrielle du diméthylchlorosilane. De nombreux travaux ont été réalisés pour les valoriser [1], dans le contexte d'études concernant l'épargne d'énergie et de matières premières [2]. Dans un stade ultérieur, nous avons entrepris une étude

analytique de ces résidus afin de comprendre (et éventuellement limiter) leur formation. A côté des disilanes chlorés figurent, en faible proportion, les méthylchlorodisilylméthanés, qui possèdent l'enchaînement des carbo-silanes dont on connaît l'intérêt comme précurseurs pour les matériaux SiC.

Comme les méthodes analytiques courantes sont de mise en oeuvre délicate avec ces composés sensibles, en particulier, à l'hydrolyse, nous avons pensé que la RMN du ^{29}Si apporterait des informations intéressantes. Tous les composés modèles, dont certains n'étaient pas connus, ont été préparés et étudiés, et des mélanges analysés.

2. Synthèse des méthylchlorodisilylméthanés

Les composés de départ ont été les méthylchlorométhylchlorosilanes $\text{Me}_m\text{Cl}_{3-m}\text{SiCH}_2\text{Cl}$ ($m = 0-3$) et les méthylchlorosilanes $\text{Me}_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($n = 0-3$). Le processus mis en oeuvre a été le suivant:



Bien que ce type de réaction conduise théoriquement à des mélanges, la réactivité relativement faible du magnésien $\text{Me}_m\text{Ph}_{3-m}\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ permet une sélectivité convenable de la monosubstitution du méthylchlorosilane et donc l'obtention de tous les produits désirés. Les résultats sont rapportés dans le Tableau 1.

3. Étude RMN ^{29}Si

Seuls les dérivés chlorés, qui sont les modèles de produits présents dans les résidus, sont envisagés.

TABLEAU 1

SYNTHÈSE DES MÉTHYLCHLORODISILYLMÉTHANES $\text{Me}_m\text{Cl}_{3-m}\text{SiCH}_2\text{SiCl}_{3-n}\text{Me}_n$

m	n	$\text{Me}_m\text{Ph}_{3-m}\text{SiCH}_2\text{SiCl}_{3-n}\text{Me}_n$		$\text{Me}_m\text{Cl}_{3-m}\text{SiCH}_2\text{SiCl}_{3-n}\text{Me}_n$	
		Rdt. (%) ^c	Eb. (°C/mmHg)	Rdt. (%) ^c	Eb. (°C/mmHg)
3	3			50	132/740
3	2	73 ^a	120/20	66	163/760
3	1	—		63	164-166/760
3	0	—		71	167/738
2	2	54 ^b	117/10	79	175/760
2	1	64 ^b		63	186/760
2	0	81	146/20	83 ^b	
1	1	56 ^b		64	190/760
1	0	84 ^b		78 ^b	184/746
0	0	90 ^b		48	183/745

^a La présence d'un rendement pour un produit phénylé s'explique par un mode opératoire différent: on a ici condensé PhMe_2SiCl sur $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$. ^b Composés nouveaux. ^c Les rendements indiqués ont été calculés après distillation.

TABLEAU 2

RMN ^{29}Si (17.87 MHz) DES MÉTHYLCHLORODISILYLMÉTHANES SYMÉTRIQUES

	δ (ppm)	$W_{1/2}$ (Hz)	$^2J(\text{SiCH}_2)$	$^2J(\text{SiCH}_3)$
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	0.34	0.9	8.64	7.25
$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	28.43	1.3	9.1	6.8
$\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$	26.37	2.2	10.3	7.7
$\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{SiCl}_3$	3.29	2.9	12.2	

Pour situer le problème, il faut préciser que, si la RMN du ^{29}Si présente l'avantage d'une échelle étendue pour les déplacements chimiques, elle souffre des limitations dues à une faible sensibilité, à un rapport gyromagnétique négatif et à des temps de relaxation élevés [3]. C'est la raison pour laquelle nous avons pensé utiliser la technique du transfert sélectif de population (selective population transfer) (SPT) décrite par Pachler et Wessels [4]. Cette technique consiste en l'application sélective d'un faible champ d'irradiation secondaire H_2 , pendant un temps, très court, à l'une des transitions du proton au niveau de l'un des satellites $^1\text{H} \cdots ^{29}\text{Si}$ (la fréquence de la transition ayant été préalablement repérée ou seulement établie d'après la position du signal principal). L'irradiation provoque une inversion complète des populations des niveaux énergétiques correspondants.

Le noyau ^{29}Si est immédiatement ensuite excité par une forte impulsion H_1 non sélective et la décroissance de l'induction libre enregistrée.

L'amplification enregistrée pour les signaux est fonction du rapport $|\gamma\text{H}|/|\gamma\text{Si}| = 5$ comme rapporté par Jakobsen et al. [5].

Les dérivés organosiliciés paraissent tout-à-fait indiqués pour l'application de la technique SPT parce que: (1°) le temps de relaxation des protons des groupes méthyles est suffisamment long, (2°) le temps de relaxation des noyaux Si est assez long pour permettre l'observation du phénomène, (3°) les autres couplages proton-proton susceptibles d'interférer sont rares.

Il faut souligner que la technique SPT avait été décrite [5] et utilisée une seule fois par Gladysz et al. [6] uniquement pour augmenter la sensibilité de la RMN du ^{29}Si mais sans aucun but d'attribution structurale. De plus, peu de constantes de couplage $^2J(\text{SiH})$ avaient été déterminées auparavant [7].

Les résultats sont rapportés dans les Tableaux 2 et 3.

Ces résultats appellent les commentaires suivants:

(i) La technique SPT permet une attribution non ambiguë des signaux, qui ne serait pas possible par simple comparaison des déplacements chimiques. * En effet, les déplacements chimiques des composés symétriques di- et tétrachlorés, 28.4 et 26.4 ppm respectivement, peuvent laisser supposer une attribution pour le dérivé trichloré dissymétrique, qui comporte deux signaux à 28.7 et 26.8 ppm. Une simulation du signal correspondant à Si(A) (du dérivé trichloré dissymétrique), avec les constantes $^2J(\text{Si}-\text{H}(\text{CH}_2))$ 8.8 et $^2J(\text{Si}-\text{H}(\text{CH}_3))$ 7.1 Hz, conduit à un spectrogramme en parfait accord avec le spectre du signal sortant à 26.8 ppm, à l'inverse de ce

* La technique SPT s'avère donc ici plus performante que l'INEPT [11] (Insensitive nuclear enhancement by polarisation transfer) dont l'irradiation secondaire H_2 , non sélective, ne permettrait pas une attribution précise des signaux en RMN du ^{29}Si .

TABLEAU 3

RMN ^{29}Si (17.87 MHz) DES MÉTHYLCHLORODISILYLMÉTHANES DISSYMÉTRIQUES

A	B	δ (ppm)		A		B	
		A	B	$2J$ - (SiCH ₂)	$2J$ - (SiCH ₃)	$2J$ - (SiCH ₂)	$2J$ - (SiCH ₃)
Cl(CH ₃) ₂ Si-CH ₂ -Si(CH ₃)Cl ₂		26.8	28.7	8.8	7.1	10.9	7.9
Cl ₂ (CH ₃)Si-CH ₂ -SiCl ₃		24.0	5.6	10.1	7.8	12.3	
Cl(CH ₃) ₂ Si-CH ₂ -SiCl ₃		25.3	8	8.8	7.0	12.4	
(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -SiCl ₃		0.09	10.7	7.8	6.7	12.2	
(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -Si(CH ₃)Cl ₂		0	31.15	7.9	6.5	10.3	7.6
(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -Si(CH ₃) ₂ Cl		-0.1	28.9	8.2	6.3	9.4	6.7

qu'auraient pu laisser supposer les valeurs des déplacements chimiques des composés symétriques (Fig. 1). De même, une étude similaire, a conduit à attribuer à Si(B) (du dérivé trichloré dissymétrique), le signal à 28.7 ppm.

Cette attribution est corroborée par le fait que l'irradiation H_2 a été effectuée sur l'un des satellites du signal SiMe résonnant à champ le plus fort (SiMe₂Cl) qui conduit à l'exaltation du seul signal à 26.8 ppm.

(ii) La largeur des signaux à mi-hauteur augmente avec le nombre d'atomes de chlore [6] et conforte le résultat observé ci-avant.

(iii) La variation des déplacement chimiques ^{29}Si en fonction du nombre d'atomes de chlore est comparable à celle observée avec les méthylchloromonosilanes [3] et à celle de quelques bis(chlorométhylsilyl)dichlorométhanes [8] (Fig. 2).

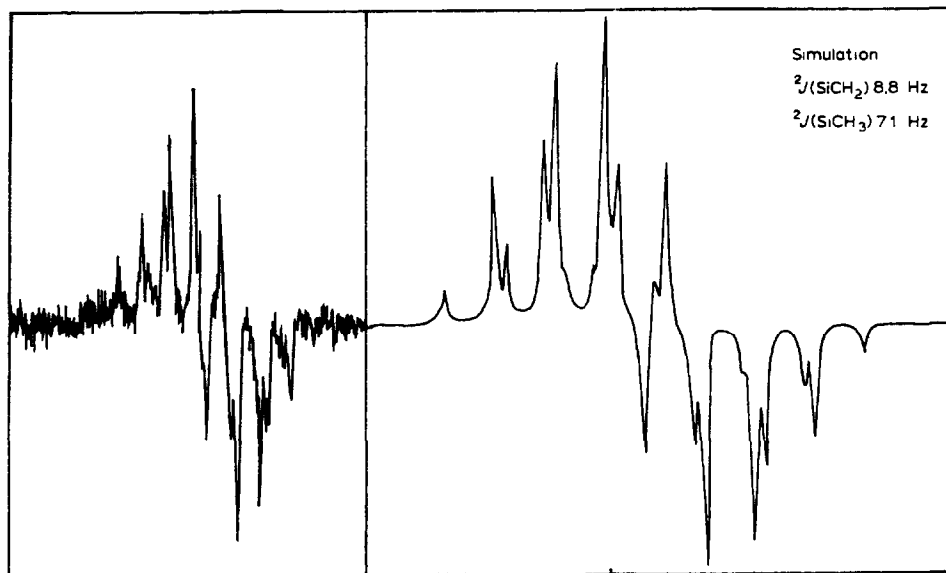


Fig. 1. Signal SPT de SiMe₂Cl dans Cl₂MeSiCH₂SiMe₂Cl (SPT effectuée sur les deux groupes méthyles).

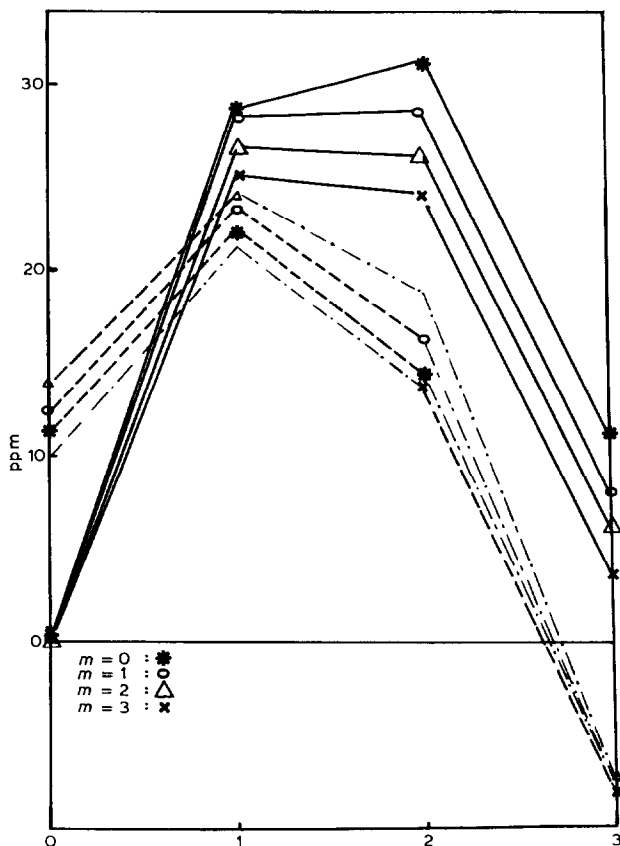


Fig. 2. Déplacements chimiques du ^{29}Si de $\text{Cl}_n\text{Me}_{3-n}\text{SiCR}_2\text{SiCl}_m\text{Me}_{3-m}$ ($\text{R} = \text{H}$, trait plein; $\text{R} = \text{Cl}$ trait pointillé; ref. 8).

(iv) La constante de couplage $^2J(\text{Si}(\text{A})-\text{H}(\text{CH}_2))$ dépend essentiellement de la substitution au niveau de $\text{Si}(\text{A})$ et pratiquement pas de celle de $\text{Si}(\text{B})$ (et vice-versa).

(v) L'augmentation de la sensibilité est manifeste lorsqu'on utilise la technique SPT (voir Fig. 3).

(vi) Afin de tester la validité de la RMN du ^{29}Si au niveau analytique, nous avons réalisé des mélanges de ces différents disilylméthane et observé que les déplacements chimiques paraissent peu affectés lorsque les produits sont en mélange et que les largeurs de raies à mi-hauteur permettent de confirmer, sans ambiguïté, les attributions.

4. Partie expérimentale

4.1. Synthèse des produits

Les composés du type $\text{Me}_m\text{Ph}_{3-m}\text{SiCH}_2\text{Cl}$ ont été synthétisés de façon classique par condensation de PhMgCl sur les $\text{Me}_m\text{Cl}_{3-m}\text{SiCH}_2\text{Cl}$ issus de la chloruration photochimique de $\text{Me}_{m+1}\text{SiCl}_{3-m}$.

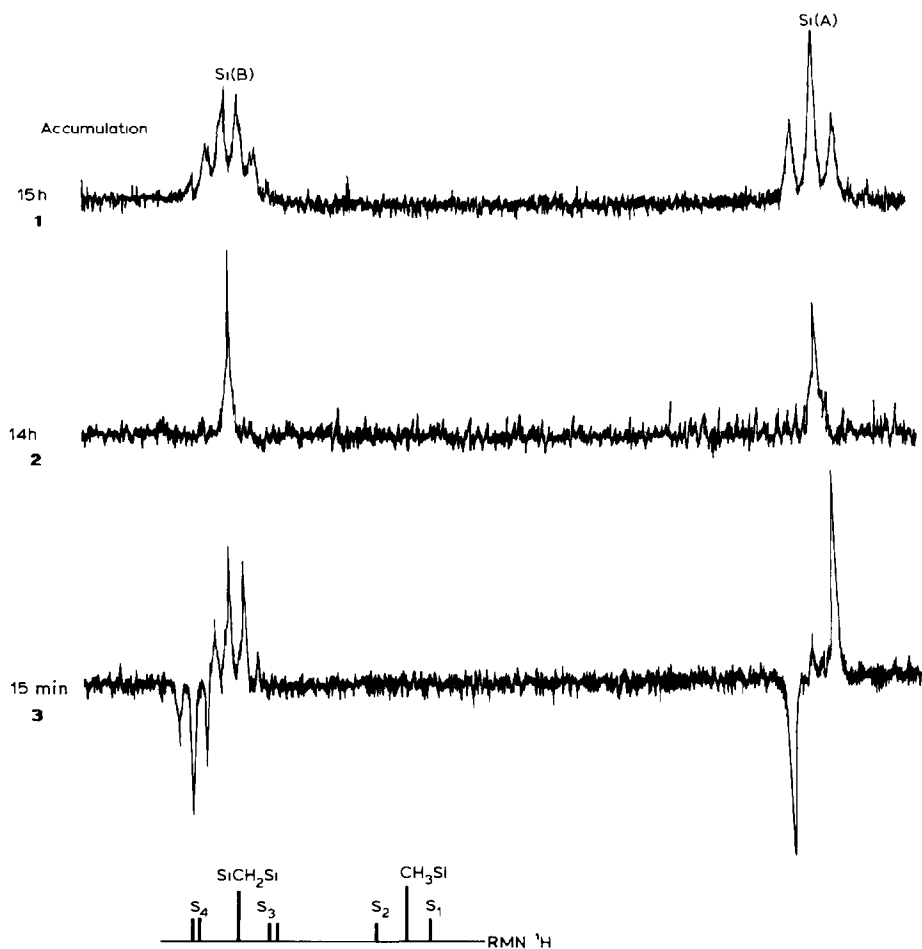


Fig. 3. Augmentation de sensibilité grâce à la technique SPT $\text{Cl}_3\text{Si}-\overset{\text{A}}{\text{CH}_2}-\overset{\text{B}}{\text{SiCl}_2}\text{CH}_3$ ($\delta(\text{Si}(\text{A}))$ 5.58 ppm; $\delta(\text{Si}(\text{B}))$ 24 ppm). 1, spectre non découplé; 2, spectre découplé large bande; effet NOE supprimé; 3, transfert sélectif de population; irradiation des satellite S_4 en RMN du ^1H .

La condensation permettant la transformation de $\text{>SiCH}_2\text{Cl}$ en $\text{>SiCH}_2\text{Si}<$ a été effectuée comme suit: dans un ballon de 1 l muni d'une agitation mécanique, d'une ampoule à brome, d'une gaine thermométrique, d'un réfrigérant ascendant suivi d'une colonne à CaCl_2 et d'une entrée de gaz inerte, on introduit 14 g (0.58 at.g.) de magnésium et 30 ml d'un mélange de 0.5 mole de chlorométhylsilane et 125 ml de THF sec. Puis on ajoute 1 ml de MeI; lorsque la réaction est amorcée, le reste du mélange est additionné en 1 h 30. Le reflux du THF dû à l'exothermicité de la réaction est maintenu pendant 1/2 heure après la fin de l'addition.

Le magnésien formé est ensuite additionné lentement avec agitation sur 1.5 mole de chlorosilane à une température de 60°C . On chauffe alors 4 h à 80°C puis l'on ajoute 250 ml de cyclohexane anhydre et l'on distille le THF libre. Après refroidissement l'on filtre et le produit est récupéré par distillation sous vide. La pureté des

produits a été contrôlée en CPV. L'identification des produits a été réalisée par spectrométrie de masse et RMN du proton.

La substitution des groupes phényles par le chlore a été effectuée selon la méthode de Hengge et Kovar [9] modifiée en ce sens que le barbotage de HCl est effectué à 20°C, avant l'addition du disilylméthane phényle, puis poursuivi, en ajoutant lentement ce dernier à une température comprise entre 5 et 15°C.

4.2. Etude RMN

Les spectres ^{29}Si sont enregistrés à 17.87 MHz sur un appareil BRUKER WH 90, fonctionnant en transformée de Fourier et équipé d'un calculateur NICOLET BNC 12 et d'une sonde multinoyaux.

Les composés sont dissous à 40% dans C_6D_6 (tube de 10 mm). Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au tétraméthylsilane (TMS) utilisé en référence interne et exprimés en δppm .

Les constantes de couplage $J(^{29}\text{Si}-^1\text{H})$ sont mesurées à partir de spectres réalisés sur une échelle de 600 Hz, ce qui correspond à une résolution du spectre transformé de 0.14 Hz par point.

En ce qui concerne les spectres ^{29}Si découplés, les enregistrements sont effectués selon la technique "gated decoupling pulse modulated interrupted proton band decoupling" [10] afin de supprimer l'effet NOE. La durée d'impulsion de radiofréquence est de 5.5 μs (α 45°) et le temps de répétition de 30 s.

Les conditions expérimentales d'enregistrement des spectres ^{29}Si , selon la technique de transfert sélectif de population, sont préalablement déterminées sur un échantillon de TMS dissous dans C_6D_6 :

- Mesure précise de la fréquence de résonance ^1H du groupe $\text{CH}_3\text{-Si}$; (fréquence des satellites ± 3 Hz par rapport au signal principal.
- Détermination de la puissance de la fréquence d'irradiation H_2 provenant d'un découpleur homonucléaire ou d'un découpleur hétéronucléaire muni d'atténuateurs s'effectue en maintenant constante la durée de polarisation (0.1 s) et en cherchant un réglage de puissance qui permette d'obtenir un spectre ^{29}Si SPT d'allure la plus proche du spectre théorique [5].
- Réglage automatique de la phase du spectre obtenu: l'inversion sélective du satellite de $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ à basse fréquence doit se traduire par un spectre SPT possédant les transitions d'intensités négatives à basse fréquence.
- Détermination du temps de répétition entre deux impulsions afin d'obtenir un maximum de sensibilité compte-tenu des temps de relaxation des noyaux ^{29}Si et ^1H ; pour les méthylchlorodisilylméthanes, ce temps a été fixé à 5 s. Durée de l'impulsion de radiofréquence ^{29}Si : 11 μs (α 90°).

Remerciements

Les auteurs remercient M.B. Bennetau pour la réalisation du programme de simulation des spectres SPT du ^{29}Si .

Bibliographie

- 1 R. Calas, J. Dunoguès, G. Délérès et N. Duffaut, J. Organomet. Chem., 225 (1982) 117.
- 2 ATP du CNRS No. 2928 (1/5/1977-30/4/1979); Contrat Programme Silicones 1/3/1981-28/2/1983.

- 3 J. Schraml et M. Bellama, *Detn. of Org. Struct. by Phys. Meth.*, 5 (1976) 203.
- 4 K.G.R. Pachler et P.L. Wessels, *J. Magn. Res.*, 12 (1973) 337 et 28 (1977) 53.
- 5 S.A. Linde, H.J. Jakobsen et B.J. Kimber, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3219.
- 6 S. Li, D.L. Johnson, J.A. Gladysz et K.L. Servis, *J. Organomet. Chem.*, 166 (1979) 317.
- 7 H. Marsmann, *NMR Basic Principles and Progresses*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, 17 (1981) 65.
- 8 G. Fritz et W. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 448 (1979) 40 et 55.
- 9 E. Hengge et D. Kovar, *J. Organomet. Chem.*, 125 (1977) C29.
- 10 R. Freeman, H.D.W. Hill et R. Kaptein, *J. Magn. Resonance*, 7 (1972) 327.
- 11 B.J. Helmer et R. West, *Organometallics*, 1 (1982) 877.