

Analyse structurale par RMN du silicium-29

IV *. Cas des silyl bicyclo[*n*,1,0]alcanes et alcènes

M. Grignon-Dubois, M. Ahra

Laboratoire de Chimie organique et organométallique (U.A. 35 CNRS) Université de Bordeaux I 351, Cours de la Libération 33405 Talence Cédex (France)

et M. Laguerre

Laboratoire de Chimie analytique (UA 605 CNRS) Université de Bordeaux II, Faculté de Pharmacie 3, Place de la Victoire 33000 Bordeaux (France)

(Reçu le 5 janvier 1988)

Abstract

18 new bicyclo[*n*,1,0]alkanes or alkenes, mono- or di-silylated have been studied by ^{29}Si NMR, by use of the selective polarization transfer technique (SPT). This indicated the influence of the stereochemistry of the molecule had upon NMR data, especially the ^{29}Si ^1H coupling constants. Thus we found that 3J depends on the Me_3Si group position and $^2J'$ reflects directly the steric hindrance between the silicon and the ring: equal to zero with the *exo* derivatives, it varies according to the bicyclic ring strain for the *endo* ones. Furthermore, the perfect selectivity of SPT permits the assignments of the SiMe_3 signals in ^1H NMR

Résumé

18 bicyclo[*n*,1,0]alcanes ou alcènes, mono- ou di-siliciés originaux ont été étudiés par RMN du silicium-29 en utilisant la technique du transfert sélectif de polarisation (SPT).

Les déplacements chimiques et les constantes de couplage ^{29}Si ^1H ont été systématiquement mesurés et nous avons recherché l'influence de la géométrie de la molécule sur ces valeurs.

Nous avons ainsi montré que: 3J est régi par une loi de type Karplus et permet de déterminer la stéréochimie; $^2J'$ reflète les déformations angulaires; elle est nulle avec les dérivés "*exo*" où il n'intervient pas de contrainte stérique et varie comme la tension du système bicyclique dans le cas des dérivés "*endo*".

En outre, la sélectivité de l'irradiation a permis d'attribuer les signaux SiMe_3 dans le spectre proton des dérivés disiliciés.

* Partie III, voir réf. 3.

L'utilisation des dérivés organosiliciés en synthèse organique n'a cessé de se généraliser au cours de ces vingt dernières années [1], succès essentiellement dû au fait qu'ils permettent des fonctionnalisations régio- et parfois stéréo-spécifiques.

Mais une bonne utilisation de ces nouveaux synthons implique une parfaite connaissance de la stéréochimie au voisinage du silicium [2] ce qui, dans le cas des liquides, est souvent difficile. En particulier la RMN ^1H ou ^{13}C est généralement inefficace: la gamme de déplacement chimique des atomes liés au silicium étant très réduite. Par contre, nous avons récemment montré [3] que la RMN du ^{29}Si était particulièrement bien adaptée à l'étude structurale de ces molécules.

Nous rapportons ici nos résultats relatifs à une série de dix-huit dérivés bicycliques mono- ou di-siliciés saturés ou insaturés. Ils présentent tous un groupe silyle en position *exo* et/ou *endo* et permettent donc d'étudier l'influence de la stéréochimie sur les déplacements chimiques du silicium et sur les constantes de couplage ^{29}Si , ^1H .

De plus, les dérivés insaturés constituent d'excellents modèles pour rechercher d'éventuelles: (a) interaction électrons π -silicium à travers l'espace qui devrait se traduire par des différences entre les glissements chimiques des silicium "*endo*" et "*exo*"; et (b) conjugaison entre la double liaison et le cycle à 3 chaînons qui devrait entraîner une dissymétrie au niveau des couplages $^3J(^1\text{H}-^{29}\text{Si})$.

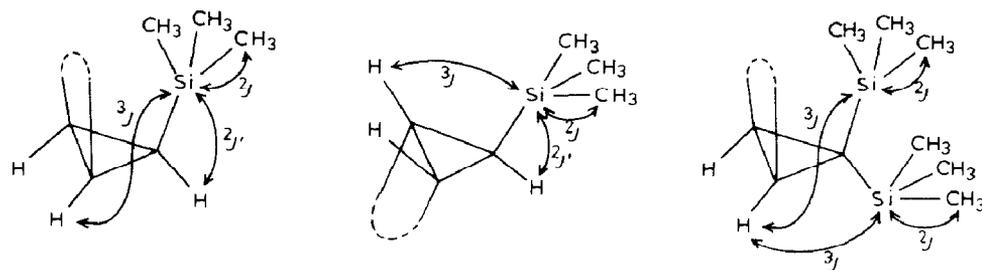
I. Résultats et discussion

Les constantes de couplage ^{29}Si , ^1H et les déplacements chimiques mesurés sont rapportés dans les Tableaux 1 et 2. Nous les avons comparés aux valeurs obtenues avec les dérivés saturés que nous avons précédemment étudiés [3a].

1. Constantes de couplage

Elles sont mesurées à partir des spectres obtenus par la technique du transfert sélectif de polarisation [3,4] (S.P.T.) appliquée aux 9 protons équivalents du ou d'un des groupes triméthylsilyles. Leur analyse a été réalisée grâce à un programme informatique que nous avons mis au point [5] qui permet de déterminer les constantes de couplage avec une précision de 0.2 Hz.

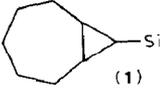
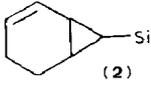
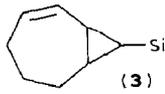
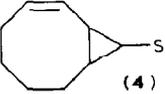
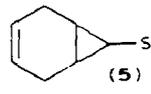
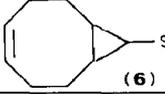
Il intervient généralement trois types de couplage que nous appellerons 2J , $^2J'$ et 3J :



Cas de 2J

Il concerne le couplage entre le silicium et les 9 protons équivalents des groupes méthyles. L'examen des Tableaux 1 et 2 montre que 2J varie peu et reste voisin de

Tableau 1
RMN ^{29}Si b des dérivés monosiliciés

Produits a	δ (ppm)	2J (9H)	$^2J'$ (1H)	$^3J_{cis}$ (2H)	$^3J_{trans}$ (2H)
 (1)	<i>exo</i> 0.09 <i>endo</i> 0.58	6.3 6.1	0 2.8	5.6 -	- 2.3
 (2)	<i>exo</i> 0.7 <i>endo</i> 0.35	6.3 6.3	0 2.6	6.0	2.6
 (3)	<i>exo</i> 0.84 <i>endo</i> 2.35	6.35 6.4	0 2.4 ou 1.9 d	5.4 c -	- 1.9 ou 2.4 d
 (4)	<i>exo</i> 1.07 <i>endo</i> 0	6.3 6.3	< 0.5 2.3	5.8	3.3
 (5)	<i>exo</i> 1.33 <i>endo</i> 0.53	6.3 6.5	0 2.4	6.0	2.9
 (6)	<i>exo</i> 0.48 <i>endo</i> 0.35	6.5 6.3	0.5 2.6	5.5	3

a Le symbole Si représente ici le groupe SiMe_3 . b Les constantes de couplages sont exprimées en Hz (valeurs absolues) ($n\text{H}$): nombre de protons intervenant dans le couplage. c En fait, vraisemblablement 2 valeurs différentes mais très proches et non discernables. d Les valeurs 2.4 et 1.9 peuvent être interchangées.

6.3 Hz, valeur que nous avons observée pour tous les dérivés cyclopropaniques précédemment étudiés [3].

Cas de $^2J'$

Ce couplage ne concerne que les dérivés monosiliciés et a été déterminé sans ambiguïté par découplage sélectif des protons du groupe silyle (Fig. 1).

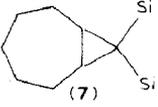
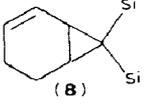
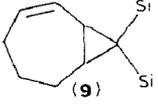
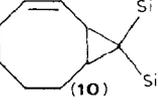
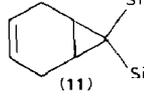
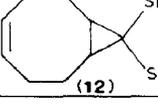
Il prend une valeur nulle ou proche de zéro quand le silicium est en *exo*, ce qui pourrait signifier que l'angle H-C-Si y est voisin de 114° comme dans un cyclopropane stériquement non contraint [3b,6], pour lequel on n'observe pas de constante $^2J'$.

Par contre, dans tous les composés *endo*, $^2J'$ prend une valeur comprise entre 2.3 et 2.6 Hz. Ceci pourrait indiquer une distorsion de l'angle H-C-Si ayant pour origine les contraintes stériques importantes entre le groupe silyle et la chaîne carbonée du grand cycle.

Ces résultats sont comparables à ceux précédemment rapportés [3b] avec les dérivés saturés comportant un cycle à 5 ou 8 chaînons. Par contre, le norcarane

Tableau 2

RMN ^{29}Si des dérivés disiliciés

Produits ^a	δ (ppm)	2J (9H) ^b	$^3J_{exo}(nH)$ ^b	$^3J_{endo}(nH)$ ^b
 (7)	<i>exo</i> 4.87 <i>endo</i> 0	<i>exo</i> 6.4 <i>endo</i> 6.3	<i>exo</i> 7.0 (2H) –	– <i>endo</i> 3.85 (2H)
 (8)	<i>exo</i> 5.3 <i>endo</i> -0.1	<i>exo</i> 6.3 <i>endo</i> 6.3	<i>exo</i> 7.0 (2H) –	– <i>endo</i> 3.6 (2H)
 (9)	<i>exo</i> 5.73 <i>endo</i> 0.09	<i>exo</i> 6.5 <i>endo</i> 6.4	<i>exo</i> 7.5 (1H) et 6.9 (1H) –	– <i>endo</i> 4.5 (1H) et 3.7 (1H)
 (10)	<i>exo</i> 5.95 <i>endo</i> 0.05	<i>exo</i> 6.3 <i>endo</i> 6.3	<i>exo</i> 7.1 (2H) –	– <i>endo</i> 4.6 (2H)
 (11)	<i>exo</i> 6.95 <i>endo</i> -1.17	<i>exo</i> 6.3 <i>endo</i> 6.4	<i>exo</i> 7.3 (2H) –	– <i>endo</i> 4.15 (2H)
 (12)	<i>exo</i> 5.38 <i>endo</i> 0.10	<i>exo</i> 6.3 <i>endo</i> 6.3	<i>exo</i> 7.1 (2H) –	– <i>endo</i> 4.4 (2H)

^a Le symbole Si représente ici le groupe SiMe_3 . ^b Les constantes de couplages sont exprimées en Hz (valeurs absolues) (nH): nombre de protons intervenant dans le couplage.

silicié *endo* pour lequel nous n'avions pas pu faire de découplage du groupe silyle a été réexaminé * et nous trouvons $^2J'$ 2.6 Hz.

L'ensemble de ces résultats permet de mettre en évidence l'influence de la taille du cycle sur la valeur de $^2J'$ dans les composés *endo* saturés: la Fig. 2 montre que $^2J'$ varie dans le même sens que la tension du système bicyclique [7]. Par contre, en série insaturée, $^2J'$ varie peu. L'introduction d'une double liaison aplatit la molécule et les contraintes stériques doivent alors être moins importantes.

Cas de 3J :

Dérivés monosiliciés. On observe dans tous les cas $^3J_{exo} > ^3J_{endo}$ (Tableau 1, Fig. 3). Ces résultats montrent qu'il existe une relation entre 3J et la géométrie de la molécule et confirment l'intervention d'une relation de type Karplus telle que nous l'avions précédemment proposée [3].

* Les valeurs des couplages sont telles que l'on obtient des simulations pratiquement identiques avec $^2J'$ 0 ou ~ 3 Hz.

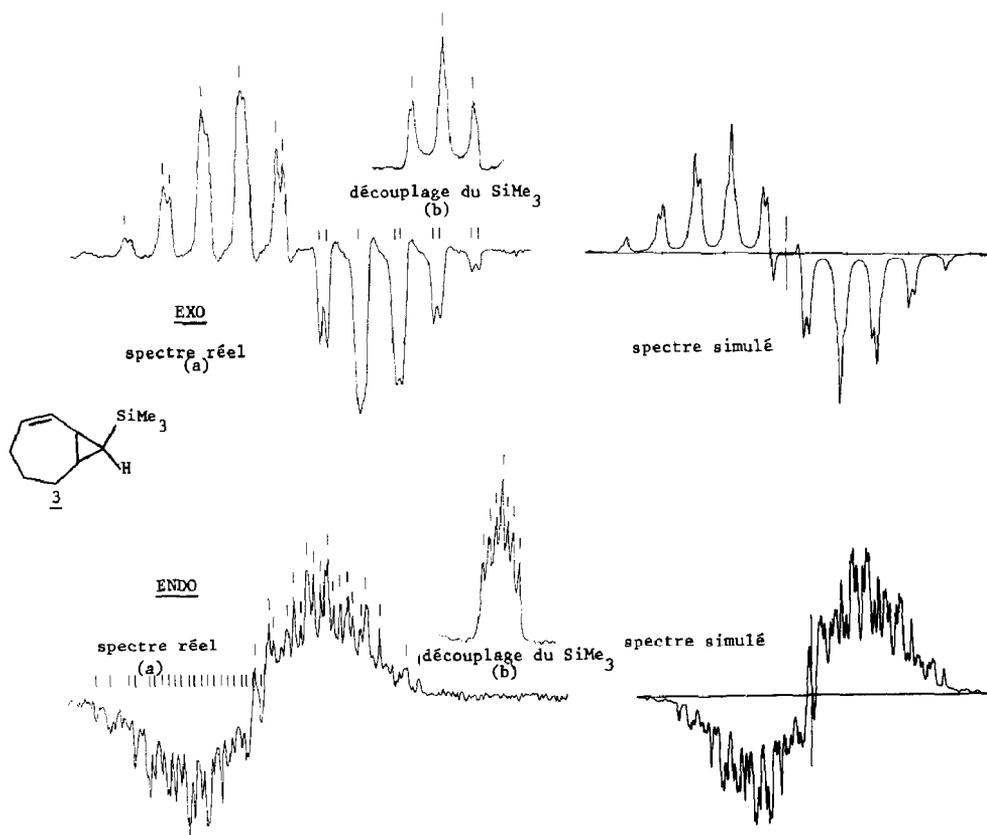


Fig. 1. Spectres SPT de 3 avec irradiation sélective du SiMe₃ et simulation d'un couple *endo/exo*. (a) transfert de polarisation effectué sur les protons du groupe SiMe₃; (b) spectre du silicium après découplage des protons du groupe SiMe₃.

Ici encore on constate que les variations de 3J en fonction de la taille du cycle sont plus faibles en série insaturée qu'en série saturée (Fig. 3), ceci doit traduire des déformations angulaires moins importantes du fait de l'aplatissement du squelette lié à la présence de la double liaison.

Dérivés disiliciés. L'analyse des spectres conduit dans chaque cas à des constantes 3J de l'ordre de 7.2 et 4 Hz. On en conclut que le silicium associé à la plus

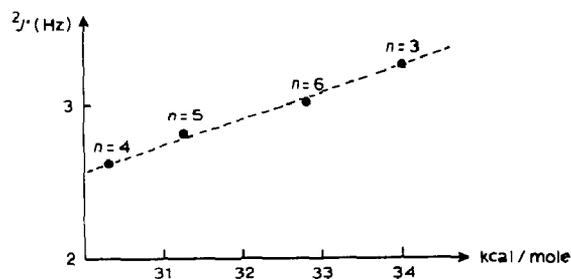


Fig. 2. Variation de $^2J'$ en fonction de la tension du système bicyclicque $\text{>CC(CH}_2\text{)}_n\text{C}$.

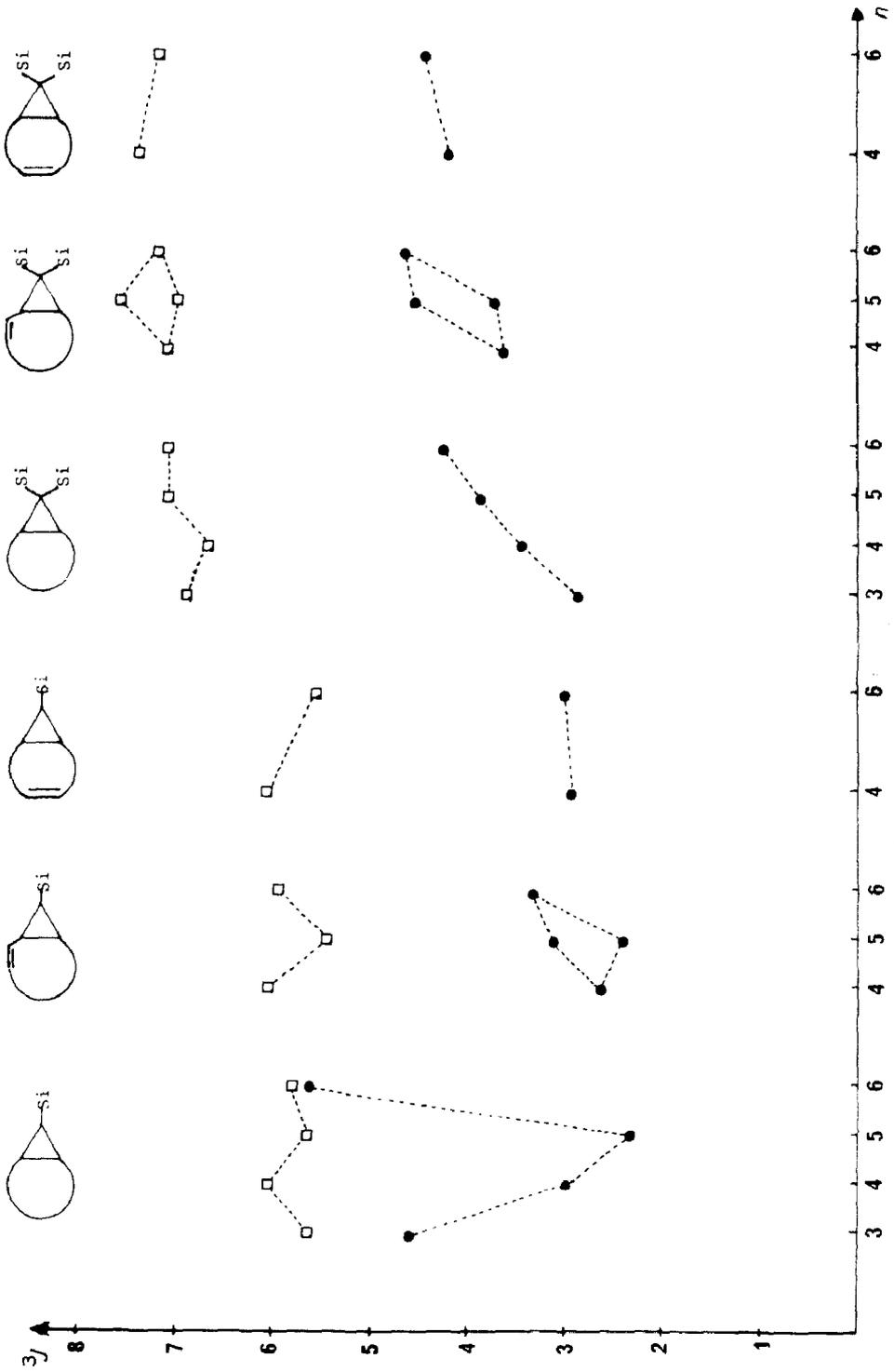


Fig. 3. Variation de 3J en fonction de la taille du grand cycle. \square , *exo*; \bullet , *endo*.

grand de ces valeurs est celui en position *exo* et à la plus petite l'*endo*. Ces valeurs sont supérieures à celles observées avec les analogues saturés (Fig. 3).

Remarque: dans toute cette série, on constate que $^3J_{exo}$ est toujours inférieur à 2J en série monosiliciée alors que c'est l'inverse en série disiliciée (Fig. 3).

Avec les dérivés α -vinyliques tels que **2**, **4**, **8** et **10**, l'inéquivalence structurale des protons "têtes de pont" ne se traduit pas par l'apparition de 2 constantes de couplage 3J différentes. Il semble donc qu'il n'intervienne pas de conjugaison entre la double liaison et le cycle à 3 chaînons.

Par contre, dans le cas des dérivés à 7 chaînons **3a**, **3b** et **9** on observe une inéquivalence dans le couplage 3J : peu marquée pour **3a**, elle est plus importante avec **3b** et **9**. Notons que l'étude Raman de cette même série avait également mis en évidence un comportement particulier des dérivés à 7 chaînons [8].

2. Déplacements chimiques

Dérivés monosiliciés. Les déplacements chimiques sont ici peu sensibles à la position du groupe silyle; les silicium "*exo*" sont généralement plus déblindés mais on peut observer des inversions et la différence $\delta_{exo} - \delta_{endo}$ reste toujours faible comme en série saturée (Tableau 3).

On constate en outre (Tableau 1) que l'introduction d'une double liaison dans le grand cycle n'affecte pas ou peu le glissement chimique des siliciums "*endo*" (Fig. 4). Il semble donc qu'il n'y ait pas dans ces composés d'interactions notables entre les électrons π et le silicium.

Dérivés disiliciés. Les glissements chimiques des deux siliciums sont par contre ici bien différenciés et caractéristiques de leur position: l'examen du Tableau 2 montre qu'un silicium *exo* résonne toujours à champ plus faible (5 à 8 ppm) qu'un silicium *endo* et que la double liaison n'a que peu d'influence sur ces valeurs.

L'écart observé (Tableau 4) est voisin de 5.5 ppm sauf dans le cas de **11** où il atteint 8.1 ppm. Ceci n'est pas dû à une interaction entre les électrons π de la double liaison et les orbitales *d* du silicium. En effet, une étude Raman effectuée sur cette série a montré que la vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ était tout à fait "normale" dans ce dérivé [8]. Il doit donc s'agir dans ce cas d'un effet d'anisotropie.

3. Utilisation de la RMN ^{29}Si pour l'attribution des signaux SiMe_3 en RMN ^1H

L'irradiation mise en jeu dans une séquence S.P.T. étant parfaitement sélective, la connaissance du signal irradié, associée à l'analyse du spectre ^{29}Si obtenu peut

Tableau 3

Ecart des déplacements chimiques du silicium en série monosiliciée

$\text{CC}(\text{CH}_2)_n\text{C}$	$\delta_{exo} - \delta_{endo}$ (ppm)	
	Dérivés saturés	Dérivés insaturés
$n = 4$	+ 0.68	2 : 0.35 5 : 0.80
$n = 5$	1 : -0.49	3 : 0.49
$n = 6$	+ 0.16	4 : 1.07 6 : 0.13

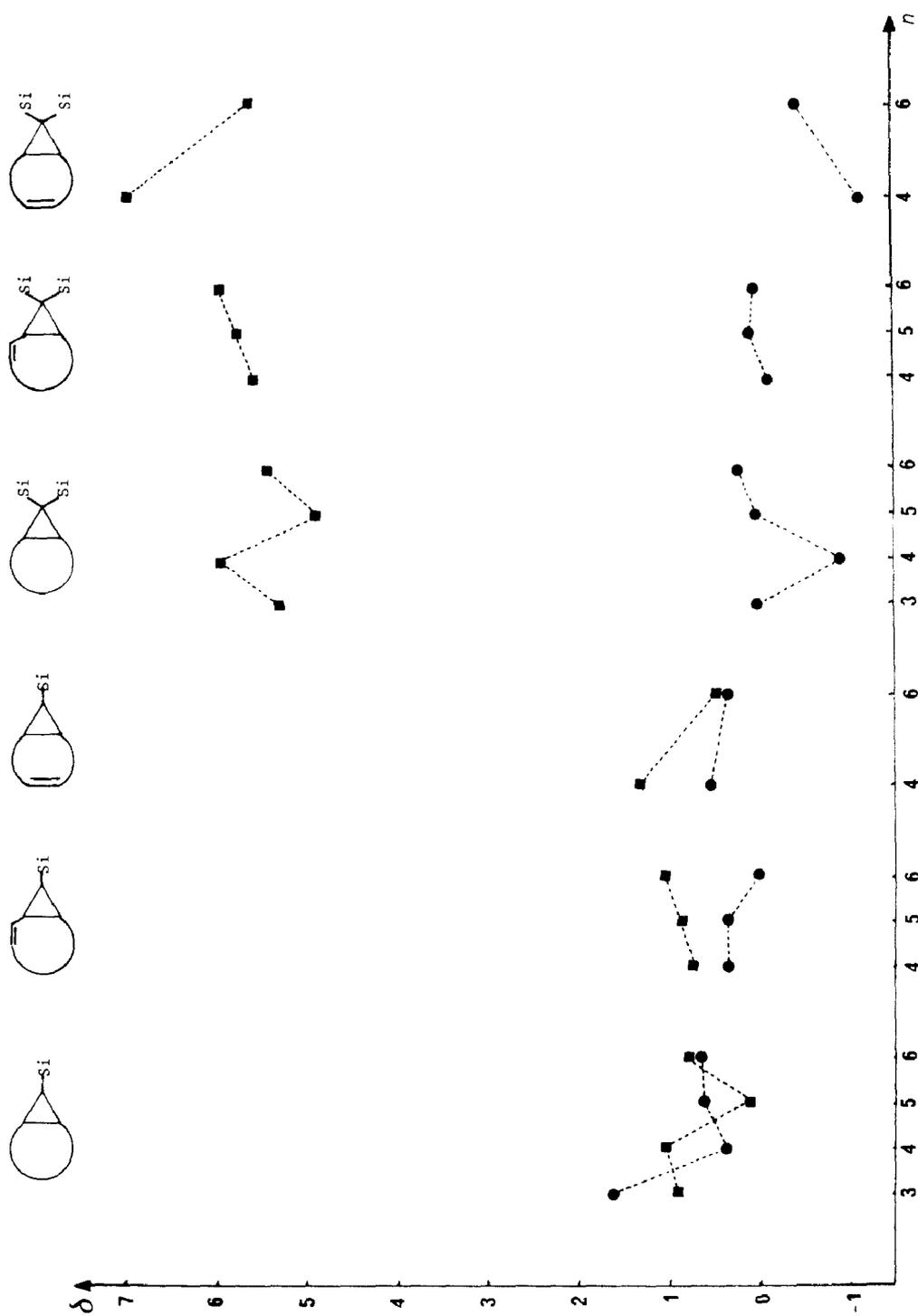
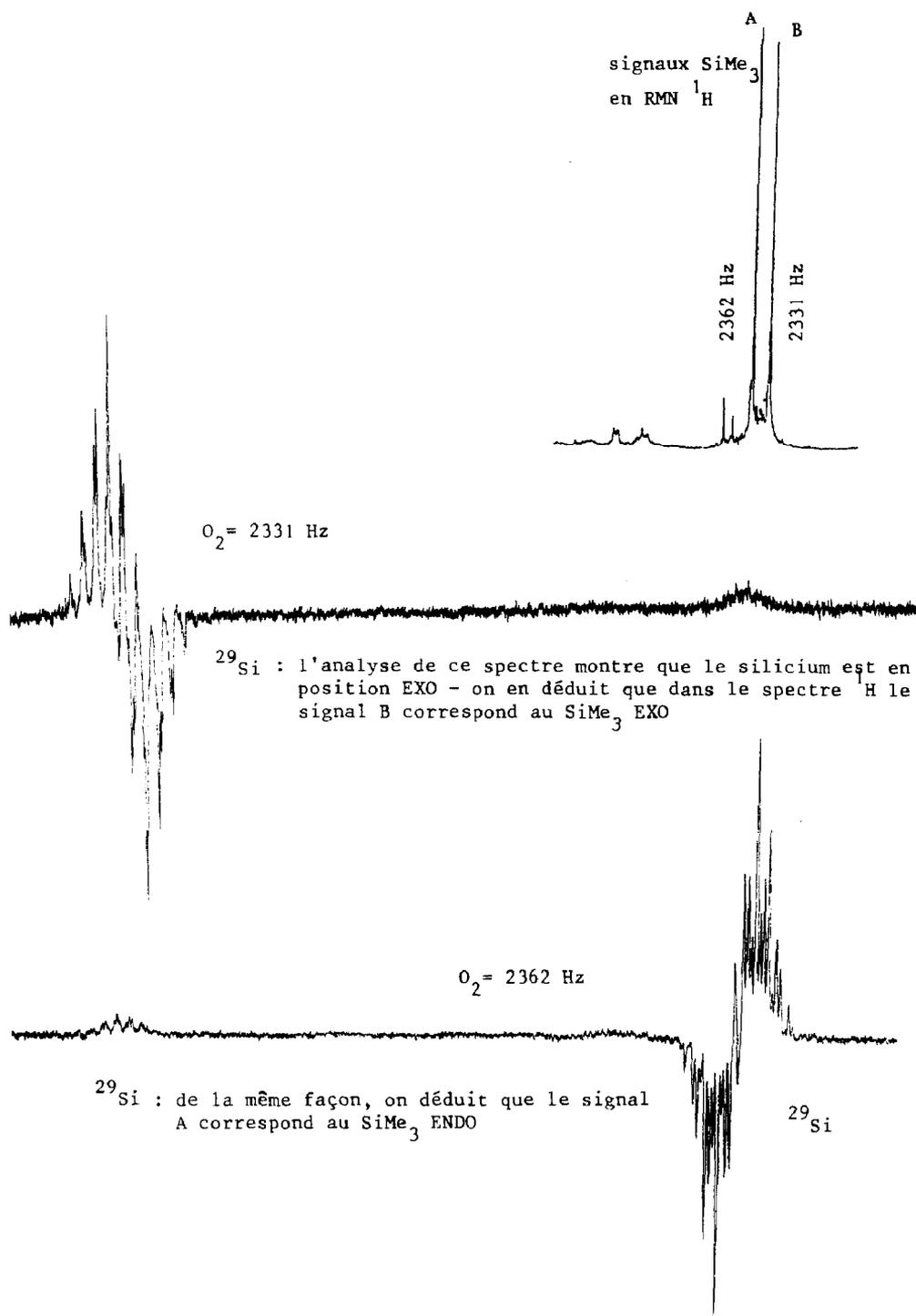


Fig. 4. Variation de δ en fonction de la taille du grand cycle. \blacksquare , *exo*; \bullet , *endo*.



permettre l'attribution des signaux dans le spectre ^1H . Ainsi en particulier, on peut attribuer les signaux SiMe_3 des dérivés polysiliciés ou dans des mélanges d'isomères et ceci même lorsque les déplacements chimiques sont très proches. Une illustration

Tableau 4

Ecart des déplacements chimiques du silicium en série disiliciée

$\text{Si}_2\overline{\text{CC}(\text{CH}_2)_n\text{C}}$	$\delta_{exo} - \delta_{endo}$ (ppm)	
	Dérivés saturés	Dérivés insaturés
$n = 4$	6.8	8 : 5.4 11 : 8.1
$n = 5$	7: 4.8	9 : 5.6
$n = 6$	5.2	10 : 5.9 12 : 5.2

Tableau 5

Utilisation de la RMN ^{29}Si pour l'attribution des signaux SiMe_3 en RMN ^1H

Composé	$\delta(^{29}\text{Si})$ (ppm)	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)
7 , <i>endo</i>	0	0.18
7 , <i>exo</i>	4.87	-0.02
8 , <i>endo</i>	-0.1	0.12
8 , <i>exo</i>	5.3	-0.02
9 , <i>endo</i>	0.09	0.16
9 , <i>exo</i>	5.73	-0.04
10 , <i>endo</i>	0.05	0.12
10 , <i>exo</i>	5.95	-0.05
11 , <i>endo</i>	-1.17	0.08
11 , <i>exo</i>	6.95	-0.06
12 , <i>endo</i>	0.10	0.12
12 , <i>exo</i>	5.38	-0.04

en est donnée dans la Fig. 5 et nous avons pu ainsi corrélérer les $\delta(^{29}\text{Si})$ aux $\delta(^1\text{H})$ pour les dérivés disiliciés 7–12 (cf. Tableau 5). La S.P.T. appliquée au ^{29}Si est ici aussi efficace qu'une séquence de RMN 2D. Notons que ce type d'analyse n'est pas possible en INEPT. On constate ainsi que les protons du groupe SiMe_3 *exo* sont plus blindés que ceux de l'*endo*. Ces résultats sont à rapprocher de ce que nous avons observé avec les autres dérivés *gem*-disiliciés précédemment étudiés.

Conclusion

18 modèles bicycliques mono- ou di-siliciés, saturés ou insaturés originaux ont été examinés en RMN du ^{29}Si . Dans tous les cas les déplacements chimiques du silicium et l'ensemble des constantes de couplage avec les protons avoisinants ont été mesurés.

L'analyse des spectres a montré qu'il intervenait au maximum trois types de couplage (2J , $^2J'$ et 3J).

L'influence de la structure sur ces valeurs a été recherchée et nous avons ainsi montré que:

3J est régi par une relation de type Karplus et permet de déterminer la position *endo* ou *exo* du silicium. Ces résultats confirment nos précédentes observations avec d'autres modèles.

$^2J'$ (couplage entre le silicium et le proton cyclopropanique en α) est toujours nulle pour les siliciums en position *exo* alors qu'elle est de l'ordre de 2.5 Hz pour les *endo*. La gêne stérique due à la proximité du groupe SiMe_3 et du grand cycle serait à l'origine de ce phénomène et nous avons montré qu'en série saturée $^2J'$ variait dans le même sens que la tension du système bicyclique. L'étude de ces constantes $^2J'$ en série cyclopropanique peut donc apporter des informations sur les déformations angulaires ayant pour origine les contraintes stériques.

Dans le cas des dérivés insaturés, les constantes de couplage sont plus grandes qu'avec les dérivés saturés mais il n'a pas été mis en évidence de conjugaison entre le cyclopropane et la double liaison, ni d'interaction à travers l'espace entre le silicium et l'insaturation.

De plus, dans le cas des dérivés disiliciés, nous avons pu établir des corrélations $\delta(^{29}\text{Si}) - \delta(^1\text{H})$. Nous avons ainsi montré qu'en RMN ^1H , les protons du groupe silyle *exo* résonnent toujours à champ plus fort (0.1 à 0.2 ppm) que ceux de l'*endo*.

L'ensemble de ces résultats confirment l'intérêt de la RMN du silicium 29 pour l'étude structurale des dérivés organosiliciés pour lesquels elle constitue l'outil de choix.

Partie expérimentale

Les dérivés 1–12 sont obtenus à partir des dérivés halogénés correspondants par silylation au moyen du système $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Li}/\text{THF}$ [9].

Les spectres ^{29}Si ont été enregistrés à 39.7 MHz (BRUKER AM-200) et 99.25 MHz (BRUKER WM 500) équipés de calculateur ASPEC 3000.

Les composés sont dissous 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 δ ppm.

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 de l'impulsion de radiofréquence est de 5.5 μs (α 45°) et le temps de répétition de 30 s.

Pour les spectres S.P.T., les enregistrements ont été effectués en utilisant la technique précédemment décrite dans la littérature [4]. Les paramètres suivants ont été utilisés: impulsion π pour la S.P.T.: 0.1 s, impulsion ^{29}Si 11 μs (α 90°) et le temps de répétition de 5 s.

Un accroissement de résolution peut être obtenu en utilisant la technique RE [11].

Les spectres théoriques ont été calculés sur un Micro Vax II de Digital et obtenus sur une table traçante digitale Tektronix 4662.

Remerciements

Nous remercions MM. B. Barbe et M. Pétraud (CESAMO-Université de Bordeaux I) pour l'enregistrement des spectres à 200 MHz et D. Davoust (Université de Paris VI) pour l'enregistrement des spectres à 500 MHz.

Bibliographie

- 1 J. Dunoguès, *l'Actualité chimique*, Mars 1986, p. 11; E.W. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, Londres, 1983; W.P. Weber, *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer Verlag, Berlin, 1983.
- 2 M. Grignon-Dubois, J. Dunoguès et R. Calas, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 2883; M. Grignon-Dubois et M. Ahra, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1985) 820.
- 3 M. Grignon-Dubois, M. Laguerre, B. Barbe et M. Petraud, *Organometallics*, 3 (1984) 359 et 1060; M. Grignon-Dubois et M. Laguerre, *ibid.*, à paraître.
- 4 S.A. Linde et H.J. Jakobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3219.
- 5 M. Grignon-Dubois et M. Laguerre, *Computer and Chemistry*, 9 (1985) 279.
- 6 T.M. Kuznetsova, N.N. Veniaminou et N.V. Alekneev, *J. Mol. Struct. Chem.*, 20 (1979) 454.
- 7 J.F. Liebman et A. Greenberg, *Chem. Rev.*, 76 (1976) 311.
- 8 A. Marchand, P. Gerval, M. Ahra et M. Grignon-Dubois, *Spectrochim. Acta*, sous presse.
- 9 M. Grignon-Dubois, J. Dunoguès et M. Ahra, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 107 (1988) 216.
- 10 R. Freeman, H.D.W. Hill et R. Kaptein, *J. Magn. Reson.*, 7 (1972) 327.
- 11 B. Clin, J. De Bony, P. Lalanne, J. Biais et B. Lemanceau, *J. Magn. Reson.*, 33 (1979) 457.