

La RMN du ^{29}Si : un nouvel outil pour le chimiste organicien

M. Grignon-Dubois ¹

(Conférence présentée, le 18 avril 1983, à un séminaire de chimie organique de l'Université Paris VI.)

Si pendant de longues années la chimie des composés organosiliciés n'a été l'affaire que de quelques spécialistes, il n'en est pas de même aujourd'hui et on assiste, actuellement, à un spectaculaire engouement pour ces composés comme en témoigne l'évolution du nombre de publications en ce domaine (environ une dizaine par an en 1960; plus de 2 000/an en 1982). En effet, le caractère particulier de la liaison Si-C confère aux organosiliciés une réactivité originale qui fait que ces composés sont de plus en plus utilisés par le chimiste organicien. Ils donnent lieu, le plus souvent, à des réactions stéréospécifiques et il est donc important de bien connaître la stéréochimie de ces synthons. Or, de par la faible gamme de déplacement chimique, la RMN du ^1H et du ^{13}C est mal adaptée à l'analyse structurale de ces composés. En revanche, la RMN du ^{29}Si constitue, dans ce cas, un outil de choix comme nous allons le voir sur quelques exemples.

Le silicium naturel se compose de 3 isotopes (^{28}Si , ^{29}Si et ^{30}Si) dont l'un, le ^{29}Si , possède un spin de 1/2 et un moment magnétique $\mu = -0,961$ magnéton nucléaire. Il peut donc donner lieu à des études par RMN. Bien que 4 fois plus abondant que le ^{13}C , il est cependant beaucoup moins sensible vis-à-vis de la RMN comme le montre le tableau ci-dessous :

	Abondance %	Sensibilité relative
^1H	100	1
^{13}C	1,1	0,016
^{29}Si	4,7	0,0078

Ceci a longtemps freiné le développement de la RMN du ^{29}Si et les études en ce domaine se sont le plus souvent limitées au seul examen des déplacements chimiques. Toutefois, ces valeurs suffisent dans certains cas à l'analyse structurale. Ainsi :

● La RMN du ^{29}Si a connu ses premiers succès dans l'étude des silicones où elle se révèle très supérieure à la RMN du ^1H ou du ^{13}C : la grande gamme des déplacements chimiques permet en effet

de distinguer aisément les motifs $\begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---Si---O, O---Si---O,} \\ | \\ \text{---} \end{array}$

---SiO_3 et SiO_4 , ce qui rend possible une analyse précise des séquences de polymères ¹.

● Avec les silacycloalcanes, le déplacement chimique évolue vers les champs faibles, lorsque la taille du cycle diminue et est caractéristique de celle-ci (1, 2).

● Le déplacement chimique du silicium varie en fonction de l'état

d'hybridation du carbone auquel il est lié. Ainsi, avec les dérivés du type R---SiMe_3 , on trouve les valeurs suivantes (3, 5) qui sont représentatives de ces familles de composés :

	R = vinyl	R = éthynyl	R = cyclopropyl	n = alkyl
$\delta\text{ppm/TMS}$	-6 à -12	-17 à -19	0 à 4	~ 0

Cependant, pour comparer entre eux les éléments d'une même série l'examen du déplacement chimique se révèle insuffisant et les valeurs obtenues deviennent parfois difficiles à rationaliser. Pour obtenir des informations d'ordre structural, il est alors nécessaire d'examiner les constantes de couplage entre le ^{29}Si et les protons avoisinants. La littérature contient peu de données relatives à ce type de couplage, ceci étant essentiellement dû aux difficultés rencontrées jusqu'alors pour accéder à ces valeurs. Des techniques récentes de transfert de polarisation (INEPT, DEPT, ISP) (6, 8) se sont développées ces dernières années et permettent de tourner ces difficultés puisqu'elles entraînent un accroissement de l'intensité du signal RMN (ce qui permet de compenser la faible sensibilité du silicium).

La technique de l'inversion sélective de population (ISP) (8), relativement peu exploitée jusqu'ici, est particulièrement efficace pour l'étude des couplages silicium-proton : elle consiste à irradier une des transitions protoniques (que l'on repère sur le spectre satellite) ce qui a pour effet d'inverser les populations des niveaux énergétiques correspondants. On observe ensuite ce qui en résulte au niveau du spectre ^{29}Si . Les intensités des transitions étant proportionnelles aux écarts de populations entre les niveaux, on assiste à un accroissement de l'intensité des signaux qui est proportionnel à $\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{Si}} = 5^*$ (cf. figure 1); Cette technique est illustrée par la figure 2 : elle représente les spectres ^{29}Si (spectre classique et spectre avec ISP) de $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$. Les deux siliciums sont équivalents et couplés avec 9 protons; on observe donc un spectre à 10 raies :

● en l'absence d'ISP, l'intensité de ces raies est donnée par le triangle de Pascal classique;

● si l'on effectue une ISP, la multiplicité du signal n'est pas affectée, mais l'intensité est accrue et donnée par un nouveau triangle qui découle du précédent.

Nous avons largement utilisé l'ISP pour mener à bien une étude structurale de nos synthons organosiliciés par RMN du ^{29}Si . Elle

* γ = rapport gyromagnétique du noyau.

* Cette rubrique renferme des résumés de conférences ou de communications, traitant de sujets généraux, présentées lors de réunions scientifiques récentes.

¹ Laboratoire de chimie organique du silicium et de l'étain, associé au CNRS (LA 35), Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex.

(A = ^1H X = ^{29}Si)

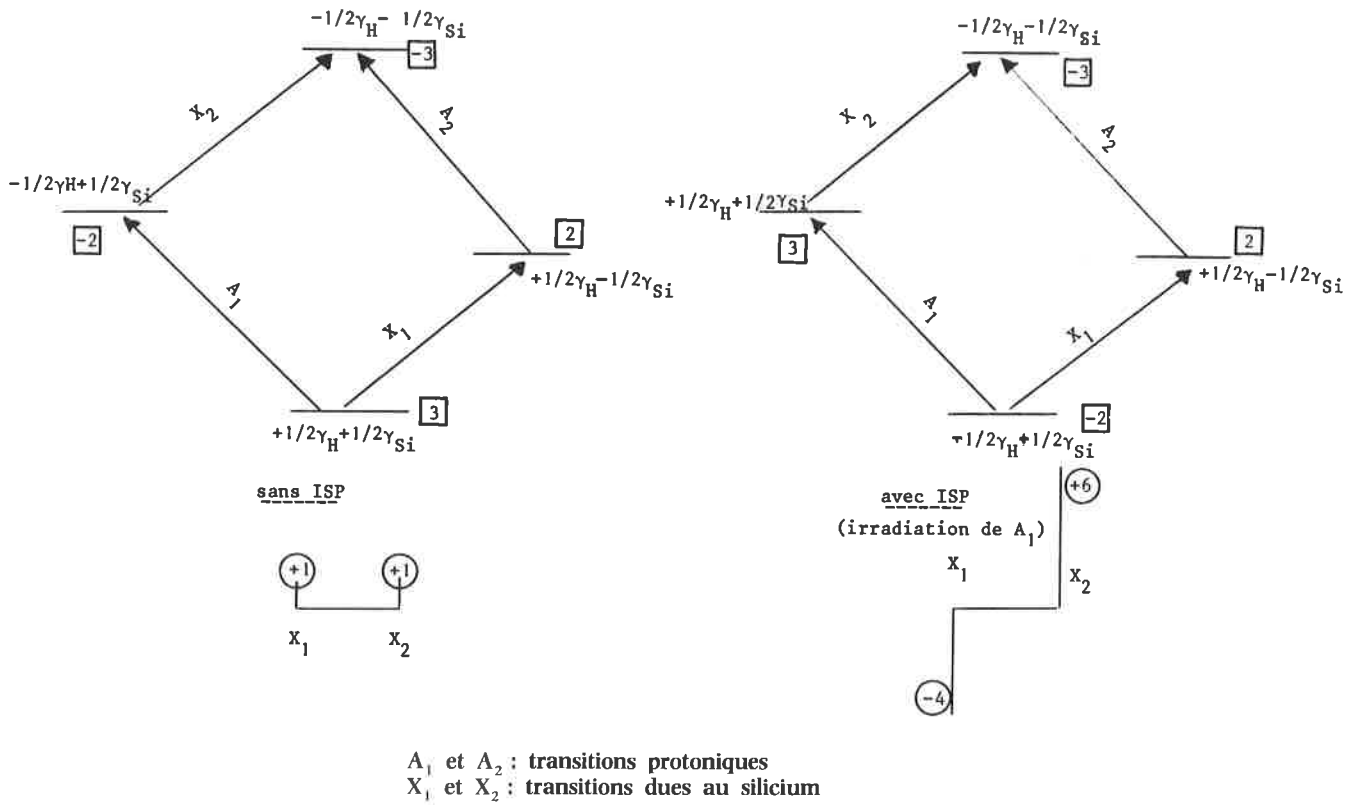


Figure 1. Effet de l'ISP sur les populations des niveaux d'énergie d'un système AX : intensité des radiations X_1 et X_2 .

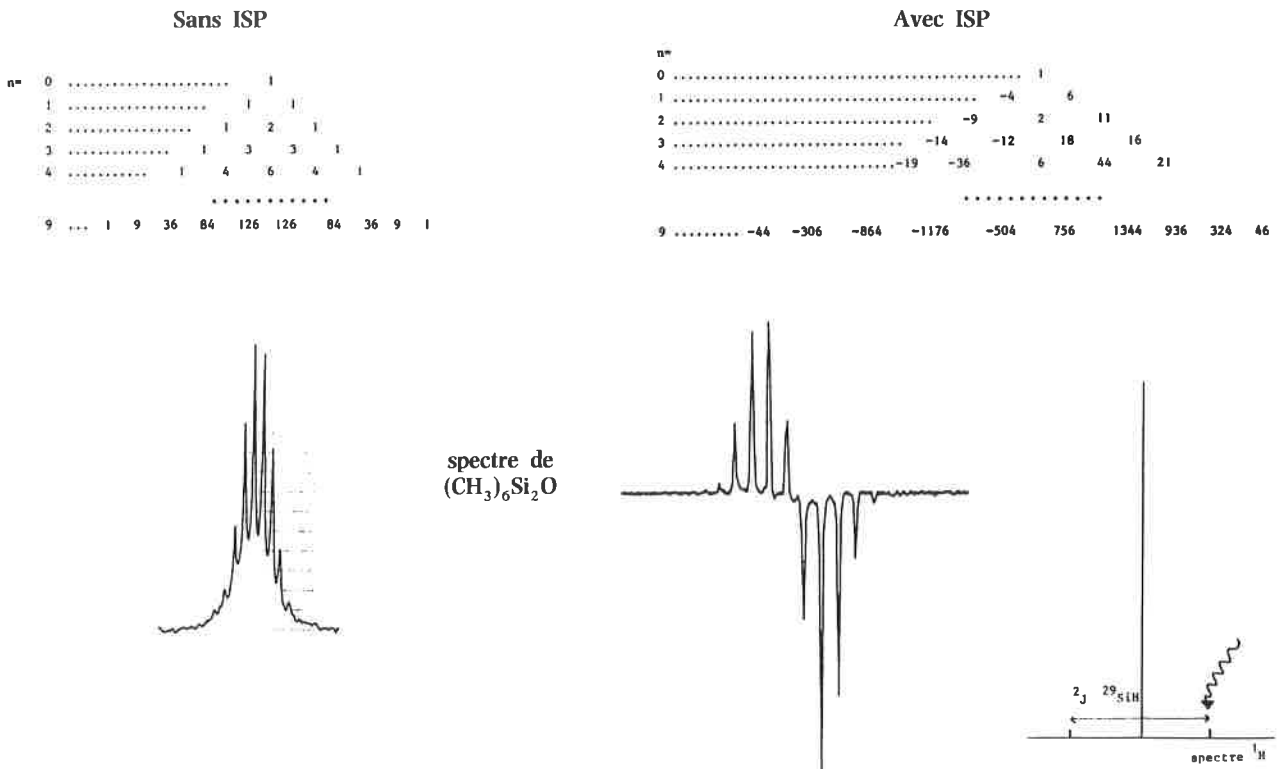
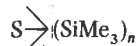


Figure 2. Couplages $^{29}\text{Si}\dots(\text{H})_n$: intensités relatives des raies.

nous a permis de mettre en évidence la relation entre les constantes de couplage $^{29}\text{Si}-\text{H}$ et la géométrie des molécules.

Ainsi, par exemple, en série cyclopropanique, nous avons montré (2) que les constantes 3J s'exerçant à travers le noyau cyclopropanique sont régies par une relation de type Karplus et que l'analyse des spectres permet de déterminer la stéréochimie de ces molécules, ce qui n'est pas toujours possible en RMN du ^1H .

Le gain de temps important dû à l'accroissement du signal qui résulte de la mise en œuvre d'une séquence d'ISP n'est pas le seul avantage de cette technique. Un autre point particulièrement intéressant est en effet la grande sélectivité de l'irradiation mise en jeu. Ainsi, dans le cas de dérivés polysiliciés du type



où S est un substrat quelconque, il est possible d'exciter sélectivement chacun des siliciums : l'analyse des signaux obtenus en RMN du ^{29}Si permettant d'attribuer chacun d'eux, on peut en retour faire une attribution des signaux SiMe_3 dans le spectre proton, ce qui est rarement possible directement (3, 4). L'information ainsi obtenue s'avère souvent précieuse et peut être mise à profit pour étudier la réactivité des liaisons $\text{Si}-\text{C}$ de ces composés : il suffit alors de suivre l'évolution du milieu réactionnel en RMN du ^1H sur un spectromètre de routine, le signal qui disparaît indiquant le site de la réaction. Cette technique peut également permettre de déterminer la réactivité relative d'isomères.

La RMN du ^{29}Si permet donc l'analyse structurale des synthons organosiliciés. Le simple examen du déplacement chimique permet,

dans certains cas, de tirer des conclusions. Lorsqu'il se révèle insuffisant, l'étude des constantes de couplage donne accès à la géométrie des molécules. L'ISP est une technique particulièrement efficace pour atteindre ces valeurs. Facile de mise en œuvre, elle permet, en outre, de faire des attributions de signaux en RMN du proton. On peut penser que la RMN du ^{29}Si , de par les possibilités qu'elle offre au chimiste organicien, verra son utilisation se développer dans les années à venir.

Bibliographie

- (1) H. Marsmann, « N.M.R. Basic Principles and Progress 17 », P. Diehl, E. Fluck et R. Kosfeld, Eds; Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1981, 65.
- (2) M. L. Filleux-Blanchard, Nguyen-Dinh An et G. Manuel, *Org. Magn. Reson.* 1978, 11, 150.
- (3) M. Grignon-Dubois, M. Laguerre, B. Barbe et M. Petraud, *Organometallics*, soumis pour publication.
- (4) M. Laguerre, M. Grignon-Dubois, B. Barbe et M. Petraud, *Organometallics*, à paraître.
- (5) P. Babin, communication privée.
- (6) G. A. Morris et R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 763.
- (7) D. M. Doddrell, D. T. Pegg et M. R. Bendall, *J. Magn. Reson.* 1982, 48, 323.
- (8) S. A. Linde et H. J. Jakobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 3219.

Règles de nomenclature pour la chimie organique

Section D : Composés organiques contenant des éléments qui ne sont pas exclusivement le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, les halogènes, le soufre, le sélénium et le tellure.

Section E : Stéréochimie.

Adaptation française des règles élaborées par la Commission de nomenclature en chimie organique de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

Membres de la S.C.F. 70 F

Non membres de la S.C.F. 140 F

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (280.28 Paris), à l'ordre de la Société Chimique de France. Pour faciliter la tâche de la Trésorerie, éviter, si possible, la demande d'une facture.

Un livre édité par la Société Chimique de France