

Structure cristalline et fragmentation par impact électronique du 7,8-dibromo-2,3-dihydro-2H-1,5-benzodioxépine

F. Ammari^a, T. Ben Chaabane^b, F. Meganem^{a*}

^a Laboratoire de Physico-Chimie Organique, Faculté des Sciences de Bizerte, 7021 Jarzouna, Tunisie

^b Laboratoire de Chimie Inorganique et Structurale, Faculté des Sciences de Bizerte, 7021 Jarzouna, Tunisie

(Reçu le 28 Juin 2002, accepté le 26 Mai 2003)

ABSTRACT: The 7,8-dibromo-2,3-dihydro-2H-1,5-benzodioxepin ($C_9H_8Br_2O_2$) (**I**) was synthesized. This product was studied by electronic impact at 70 eV. Identification of different obtained ions permitted the proposal of a molecular fragmentation schema. The identification of halogenated acetylenic fragments from benzenic cycle was done. Its homologue bromonitrile (**III**) was synthesized and its impact electronic fragmentation was compared to that of (**I**). Crystal structure of (**I**) was determined. It crystallizes in the orthorhombic space group Pbc_a with $a = 8.287$ (2), $b = 20.262$ (3), $c = 11.584$ (3) Å, $Z = 8$ and $V = 1944.9$ (7) Å³. The molecules of (**I**) are in chair conformation and are connected by Vander Waals interactions.

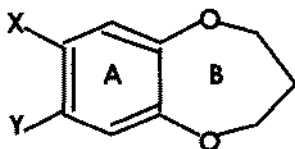
Key words : Heterocycle, Crystal structure, Mass spectrometry.

RESUME: Le 7,8-dibromo-2,3-dihydro-2H-1,5-benzodioxépine ($C_9H_8Br_2O_2$) (**I**) a été synthétisé. Il a été soumis à l'impact électronique sous 70 eV. L'étude des différents ions obtenus a conduit à la proposition d'un schéma de fragmentation de la molécule et à l'identification de fragments halogénés acétyléniques issus du cycle benzénique. Son homologue bromonitrile (**III**) a été synthétisé et sa fragmentation par impact électronique a été comparée à celle de (**I**). La structure cristalline de (**I**) a été résolue. Il cristallise dans le groupe spatial orthorhombique Pbc_a avec $a = 8,287$ (2), $b = 20,262$ (3), $c = 11,584$ (3) Å, $Z=8$ et $V = 1944,9$ (7). Å³. Les molécules de (**I**) adoptent la conformation chaise et sont connectées par des interactions de Vander Waals.

Mots clefs : Hétérocycle, Structure cristalline, Spectrométrie de masse.

INTRODUCTION

Les synthèses des composés macrocycliques conduisent très souvent à l'obtention de polymères et de petits cycles comme sous-produits [1]. Nos recherches sur la valorisation de l'un de ces sous-produits ; la 2,3-dihydrobenzo-1,5-dioxépine [2](**IV**) ; nous ont conduits à la synthèse de son dérivé de dibromation : le 7,8-dibromo-2,3-dihydro-2H-1,5-benzodioxépine [3] représenté par la structure (**I**) ainsi que le bromonitrile (**III**).



- (I) X = Y = Br
- (II) X = Y = CN
- (III) X = Br Y = CN
- (IV) X=Y=H

Dans un travail antérieur [4], nous avons traité de la synthèse et de la structure cristalline du dinitrile (**II**). Le présent travail concerne, la résolution de la structure cristalline et l'étude de la fragmentation par impact électronique des dérivés : le dibromé (**I**) et le bromonitrile (**III**). Le bromonitrile (**III**), non reporté dans la littérature, soumis à l'impact électronique, a permis de vérifier le schéma proposé pour la fragmentation.

* correspondant : e-mail : Faouzi.Meganem@fsb.rnu.tn



RESULTATS ET DISCUSSION

Le dérivé dibromé (**I**) a été synthétisé selon la méthode de Archer et ses collaborateurs [3]. Une cristallisation dans de l'éthanol, suivie d'une recristallisation lente, dans de l'acétate d'éthyle a fourni des monocristaux de dimensions acceptables pour une étude structurale par diffraction des rayons X.

Etude cristallographique

Le composé (**I**) cristallise dans une maille orthorhombique de paramètres $a = 8,287(2) \text{ \AA}$, $b = 20,262(3) \text{ \AA}$ et $c = 11,584(3) \text{ \AA}$, avec le groupement formulaire $Z = 8$ et avec le volume $V = 1944,9(7) \text{ \AA}^3$. La collecte des intensités a été déterminée à l'aide d'un diffractomètre Enraf Nonius CAD4 opérant avec la radiation $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$) à 293K. Les 2829 réflexions indépendantes ont été mesurées avec un balayage $\omega/2\theta$ et seules 1075 réflexions telles que $F_o > 4\sigma(F_o)$ sont considérées pour l'analyse de la structure pour 135 paramètres affinés. Le programme SHEL1, XS-97 [5] a permis l'élaboration d'un modèle de solution par les méthodes directes dans le groupe spatial Pbc_a. L'affinement de la solution est effectué à l'aide du programme SHELXL-97 [6]. Les coordonnées des atomes de brome, de carbone et d'oxygène ont été affinées; les positions des atomes d'hydrogène ont été placées à l'aide de l'option AFIX de SHELXL-97 (Tableau I). Les facteurs de fiabilité finaux $R = 9,8\%$ et $R_w = 26\%$ reflètent la valeur élevée du facteur de consistance interne $R_{int} = 41\%$ en relation avec la qualité moyenne du monocristal (voir partie expérimentale). Certaines caractéristiques géométriques de la molécule (**I**) sont regroupées dans le (Tableau II).

Tableau I : Coordonnées atomiques de (**I**).

Atome	x	y	z	$U_{eq}^{\#}$
Br(1)	0.1507(2)	0.31055(7)	0.5176(1)	0.0558(6)
Br(2)	0.3788(2)	0.29204(6)	0.2754(1)	0.0621(7)
O(1)	0.195(1)	0.5615(4)	0.4538(8)	0.046(2)
O(2)	0.389(1)	0.5458(4)	0.2469(9)	0.043(2)
C(1)	0.226(1)	0.3841(6)	0.432(1)	0.038(3)
C(2)	0.314(2)	0.3753(5)	0.3300(9)	0.033(3)
C(3)	0.374(1)	0.4301(6)	0.2720(9)	0.036(3)
C(4)	0.338(1)	0.4929(6)	0.313(1)	0.037(3)
C(5)	0.242(1)	0.5009(5)	0.4101(9)	0.031(2)
C(6)	0.186(1)	0.4458(5)	0.471(1)	0.035(2)
C(7)	0.323(2)	0.6084(7)	0.482(1)	0.049(3)
C(8)	0.403(2)	0.6416(6)	0.377(1)	0.044(3)
C(9)	0.491(2)	0.5927(7)	0.300(1)	0.050(3)
*H(3)	0.4358	0.4249	0.2060	0.04211
H(6)	0.1255	0.4513	0.5372	0.04066
H(7)A	0.4053	0.5846	0.5250	0.05597
H(7)B	0.2781	0.6414	0.5328	0.05597
H(8)A	0.3197	0.6651	0.3369	0.05543
H(8)B	0.4755	0.6745	0.4097	0.05543



H(9)A	0.5469	0.6181	0.2419	0.06443
H(9)B	0.5714	0.5699	0.3461	0.06443

$$\# U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

* Les coordonnées des atomes H sont fixées.

Tableau II : Caractéristiques géométriques de la molécule (I).

Liaison	Distances (Å)	Nature de l'angle	Angles (°)
Br(1)-C(1)	1.89(1)	C(5)-O(1)-C(7)	117(1)
Br(2)-C(2)	1.881(9)	C(4)-O(2)-C(9)	117(1)
O(1)-C(5)	1.38(1)	C(6)-C(1)-C(2)	121(1)
O(1)-C(7)	1.45(1)	C(6)-C(1)-Br(1)	117.9(9)
O(2)-C(4)	1.38(1)	C(2)-C(1)-Br(1)	120.8(8)
O(2)-C(9)	1.41(1)	C(3)-C(2)-C(1)	119.6(9)
C(1)-C(6)	1.36(2)	C(3)-C(2)-Br(2)	116.8(9)
C(1)-C(2)	1.40(2)	O(2)-C(4)-C(3)	117(1)
C(2)-C(3)	1.39(2)	C(1)-C(2)-Br(2)	123.1(8)
C(3)-C(4)	1.39(2)	C(2)-C(3)-C(4)	119(1)
C(4)-C(5)	1.38(2)	C(5)-C(4)-O(2)	122(1)
C(5)-C(6)	1.40(1)	C(5)-C(4)-C(3)	120(1)
C(7)-C(8)	1.54(2)	O(1)-C(5)-C(6)	115(1)
C(8)-C(9)	1.52(2)	C(1)-C(6)-C(5)	118(1)

L'étude cristallographique montre que la molécule (I) est formée par deux cycles, l'un est hexagonal (A) alors que le deuxième (B) est heptagonal (Figure 1). L'arrangement cristallin du composé (I) est illustré sur la figure 2 ; les molécules sont connectées de façon tridimensionnelle par des liaisons O...H de type Vander-Waals variant de 2.53 à 2.88 Å (Figure 2). Le cycle benzénique (A) est plan, alors que le cycle (B) contenant trois carbones sp^3 adopte une conformation chaise (Figure 3). Pour le cycle (A) les longueurs des liaisons C-C varient de 1,36 (2) à 1,40 (2) Å soit une valeur moyenne de 1,38 (2) Å valeur très proche de celle observée dans le benzène idéal (1,39 Å) Les angles du cycle benzénique varient entre 118° (1) et 121° (1) et montrent ainsi que le cycle benzénique est légèrement déformé. On peut noter que les distances C_{sp^3} -O sont de 1,54 (2) et 1,52 (2) Å et sont légèrement supérieures à celles de C_{sp^2} -O. Des valeurs comparables ont été déterminées pour des composés similaires [7, 8] Nous avons relevé que Archer et ses collaborateurs [3] avaient étudié les conformations de la dihydrobenzodioxépine (IV) à partir de son spectre d'absorption dans l'Ultra-Violet. Ils étaient arrivés à conclure à l'existence de deux conformations chaise et gauche en solution pour le cycle (B). Une autre étude [4] faite sur la 3,4-dihydro-7,8-dicarbonitrile-2H-1,5-benzodioxépine (II) nous a permis de



montrer que le cycle (**B**) adopte une seule conformation stabilisée par la rigidité de l'état cristallin ainsi que par huit interactions de Vander-Waals qui lient la molécule à ses voisines. Dans la présente étude, la substitution du groupement nitrile par le brome favorise la deuxième conformation déjà signalée par Archer [3] qui est la conformation chaise (Figure 3).

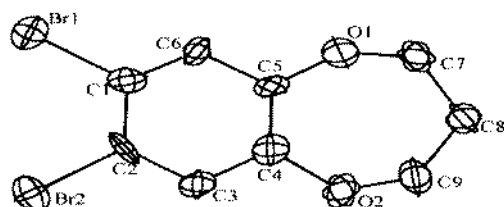


Figure 1 : Représentation de la molécule (**I**).
Les ellipsoïdes d'agitation ont 50% de probabilité

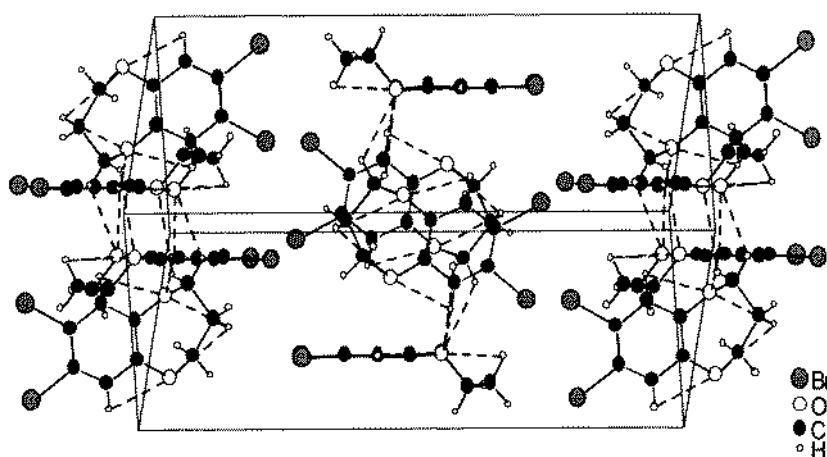


Figure 2 : Représentation de la structure cristalline de (**I**); les traits discontinus représentent des liaisons de Vander-Waals.

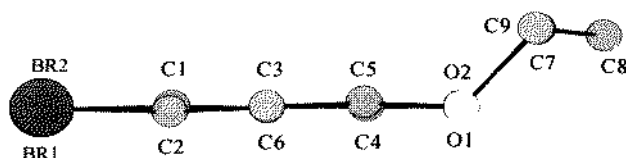


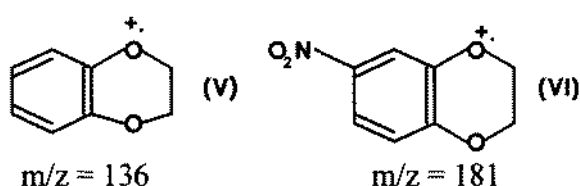
Figure 3 : Représentation de la molécule (**I**) en vue de profil.

Spectrométrie de masse

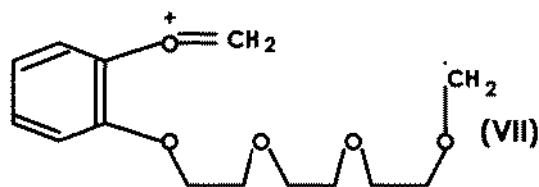
Nous proposons ci-dessous un schéma de fragmentation par impact électronique pour les composés (I) et (III), basé sur l'identification des différents pics et sur des études publiées [9, 10, 11] concernant des molécules ayant des structures proches.

Van Gaever [9] avait étudié par ionisation chimique, la fragmentation d'éthers couronnes non benzéniques tels que la 16-couronne-4 et avait proposé un schéma de fragmentation avec ouverture du macrocycle et perte d'une molécule d'oxétane neutre. Ce processus de perte de molécule d'oxétane se répète avec contraction de la cavité de la couronne.

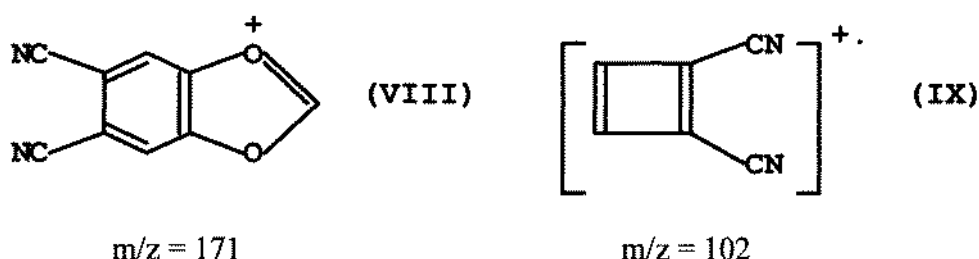
De Souza Gomes [10] avait étudié la fragmentation de la dibenzo-18-couronne-6 et de ses dérivés nitrés, induite par impact électronique. Il avait proposé des schémas concurrents de fragmentation avec contraction progressive de la cavité de la couronne. Il a notamment mis en évidence la présence des radicaux cations (V) et (VI) suivants :



Gleispach [11] avait examiné la fragmentation de la benzo-15-couronne-5 et de la benzo-18-couronne-6 par impact électronique et par ionisation chimique. Il avait proposé pour les couronnes monobenzéniques un mécanisme de fragmentation en α de l'oxygène le plus proche du cycle benzénique et il avait identifié entre autres l'entité (VII) suivante :



Les auteurs précédemment cités, ne se sont pas attachés à identifier les fragments les plus légers issus du cycle benzénique. Dans un travail antérieur [4] nous avons étudié la fragmentation par impact électronique du dinitrile (II). Le schéma proposé, basé sur le mécanisme de Gleispach ; nous avait permis d'identifier les ions (VIII) et (IX) suivants [4]:



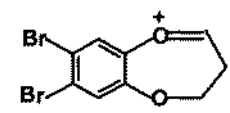
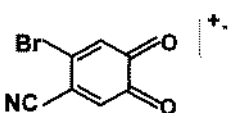
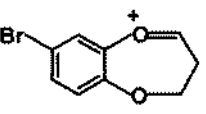
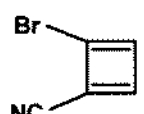

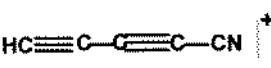

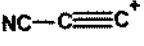
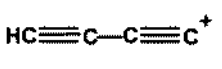

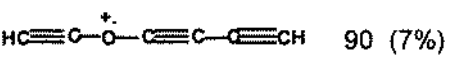
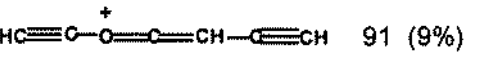
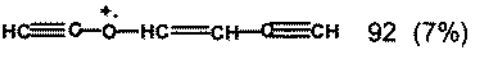
L'intermédiaire (IX) pouvant exister sous deux formules mésomères, va donner par fragmentation les deux radicaux cations acétyléniques (X) et (XI).





Le schéma que nous proposons pour les dérivés ; le dibromé (I) et le bromonitrile (III), suggère que ces derniers suivent le même type de processus de fragmentation que le dinitrile (II), pour aboutir aux radicaux cations acétyléniques **o** et **s** (Figure 4). Les produits hétérocycliques (I) et (III), dérivés disubstitués de la benzodioxépine, subissent en grande partie le même type de processus de fragmentation avec certaines différences montrées dans le tableau III.

Tableau III: Comparaison entre les ions de (I) et (III).

(I)	m/z	(III)	m/z
 a ₁ [*]	307 (77%)	 a ₃ [*]	212 (3%)
 b ₁ [*]	228 (2%)	 b ₃ [*]	156 (1%)
 c ₁ [*]	51 (14%)	 c ₃ [*]	75 (8,5%)
 d ₁ [*]	40 (10%)	 d ₃ [*]	50 (6%)
 e ₁ [*]	49 (15%)		
 f ₁ [*]	74 (8%)		
 g ₁ [*]	90 (7%)		
 h ₁ [*]	91 (9%)		
 i ₁ [*]	92 (7%)		

Les ions retrouvés pour les deux molécules sont désignés **a** et **s** sur le schéma de fragmentation (Figure 4). Les ions a₁^{*} et i₁^{*} n'existent que pour la molécule (I). Les ions a₃^{*} et d₃^{*} n'existent que pour la molécule (III). L'existence de l'ion b₁^{*} (m/z = 228) dont l'équivalent est absent pour la molécule (III) semble montrer que la molécule (I) peut perdre un atome de brome avant le début de contraction du cycle heptagonal. Au contraire, la molécule (III) ne semble perdre son atome de brome qu'au niveau de l'ion f (m/z = 146) après contraction de son cycle heptagonal. La présence des ions f pour les deux molécules (I) et (III) respectivement à m/z = 200 (9%) et à m/z = 146 (5%) où un atome d'hydrogène s'est substitué à l'atome de brome partant, indique que le solvant d'introduction de l'échantillon (acétone non déshydratée) a pu fournir ce proton dans la

chambre d'ionisation du spectromètre. La présence des ions diacétyléniques particuliers à la molécule (I), e^*_1 et g^*_1 ainsi que c^*_3 de la molécule (III) où le brome est absent, montre le caractère plus labile du brome par rapport au groupement nitrile.

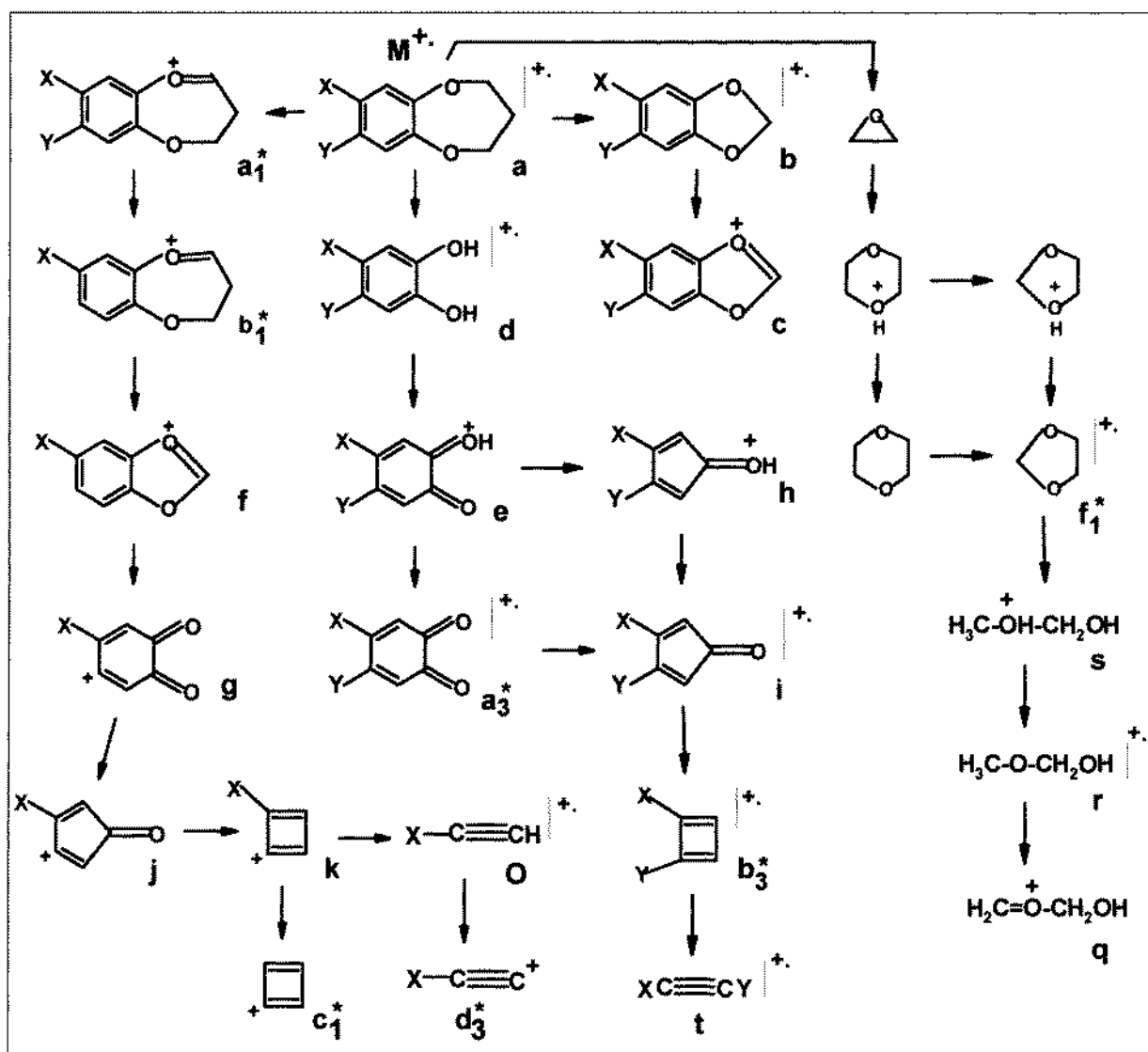


Figure 4: Fragmentation de (I) ($X = Y = \text{Br}$) et (III) ($Y = \text{Br}$ et $X = \text{CN}$).

PARTIE EXPERIMENTALE

7,8-dibromo-2,3-dihydro-2H-1,5-benzodioxépine (I)

Le dérivé dibromé (I) est obtenu selon la méthode de Archer [3], à l'état de poudre de couleur brune. Cristallisé dans de l'éthanol absolu, il fournit des écailles de couleur blanche. Ces dernières sont par la suite recristallisées dans de l'acétate d'éthyle par évaporation lente du solvant à 298 K pour fournir des cristaux incolores de forme prismatique. Des tentatives d'amélioration de la qualité des monocristaux par recristallisation dans d'autres solvants (acétone, méthanol, chloroforme) n'ont pas abouti. Le point de fusion de (I) égal à 420K est conforme à la valeur trouvée dans la littérature [3]. Le spectre de RMN du proton ; réalisé dans CDCl_3 sur un appareil Bruker AC-300 ; a donné les signaux attendus : (q ; 2,19 ; 2H ; $J = 5,7$ Hz) ; (t ; 4,19 ; 4H ; $J = 5,7$ Hz) et (s ; 7,22 ; 2H). L'analyse par spectrométrie de masse a été effectuée à l'aide d'un appareil Nermag R10-10C. Le composé (I) est analysé en introduction directe dans de l'acétone comme solvant. Le mode d'ionisation utilisé est l'impact électronique sous 70 eV. Le pic moléculaire à $m/z = 308$ (Figure 5a) est conforme à la formule moléculaire $\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_2$.

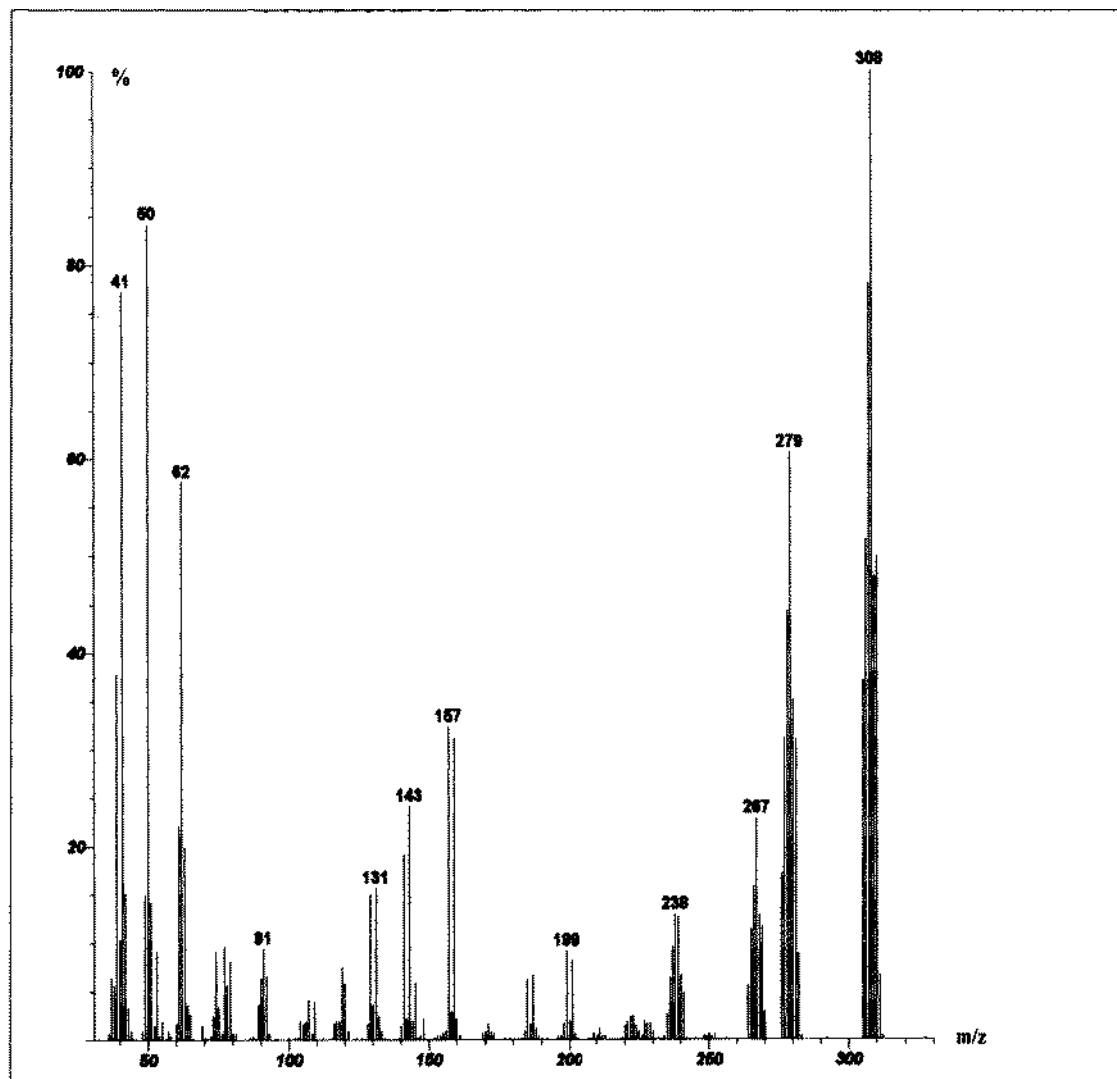


Figure 5a: Spectre de masse de (I)

7-bromo 8-cyano-2,3-dihydro-2H-1,5-benzodioxépine (III)

Dans un erlenmeyer de 100 ml à col rodé, muni d'un réfrigérant, d'un tube de garde contenant du chlorure de calcium, on introduit 3,06 g du dérivé dibromé (I) ; 1,8 g de cyanure cuivreux et 1 ml de pyridine dans 30 ml de DMF. On agite au reflux pendant 7 heures. On refroidit, puis on lave le résidu par une solution aqueuse d'ammoniaque à 20% (5x30 ml). On lave abondamment avec de l'eau distillée. On sèche le résidu, puis on le purifie par chromatographie sur colonne de gel de silice. L'éluant utilisé est le mélange : éther / hexane (3/2 : v/v). Après évaporation du solvant, on récupère une poudre que l'on recristallise dans du chloroforme pour obtenir des cristaux de couleur jaune-clair de point de fusion $F = 410\text{K}$ et un rendement de 45%. On relève sur le spectre de masse (Figure 5b) le pic moléculaire à $m/z = 254$ qui est conforme à la formule moléculaire $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrNO}_2$.

RMN ^1H ; CDCl_3 : δppm (q ; 2,25 ; 2H ; $J = 6,2$ Hz) ; (t ; 4,26 ; 2H ; $J = 6,2$ Hz) ; (t ; 4,34 ; 2H ; $J = 6,2$ Hz) ; (s ; 7,205 ; 1H) ; (s ; 7,226 ; 1H).

RMN ^{13}C ; CDCl_3 : δppm (C_{sp^3} : 30,4 ; 70,53) ; (Car. : 109,2 ; 116,9 ; 118,1 ; 125,9 ; 127,0 ; 150,0) ; (C_N : 155,4).

IR : $\nu_{\text{ar-Br}} = 528\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{CN}} = 2233\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{Car-O}} = 1126\text{ cm}^{-1}$.

UV : MeOH ; $\text{C} = 10^{-4}\text{ M}$; $\lambda_{\text{max}1} = 231\text{ nm}$; $\epsilon_1 = 2700$; $\lambda_{\text{max}2} = 268\text{ nm}$, $\epsilon_2 = 4800$; $\lambda_{\text{max}3} = 304\text{ nm}$, $\epsilon_3 = 1100$.

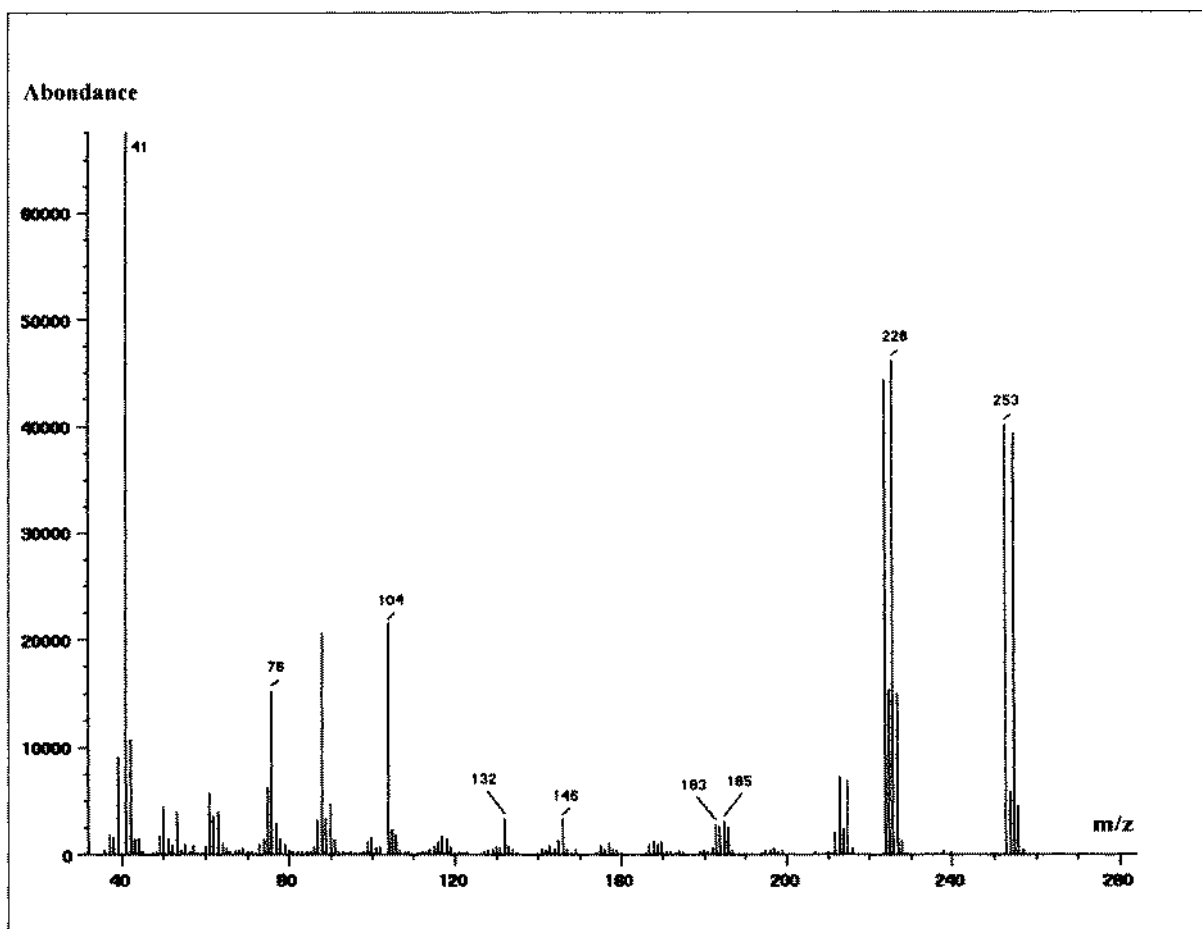


Figure 5b: Spectre de masse de (III)

Remerciement:

Nous remercions vivement madame M. Sellier responsable du service de spectrométrie de masse de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris pour l'enregistrement des spectres de masse.

REFERENCES

- [1] B. Dietrich, P. Viout et J.M. Lehn ; Aspects de la chimie des composés macrocycliques ; *Interéditions / Editions du C N R S*, France, 1991.
- [2] A. Ould Haddou ; Thèse de Doctorat ; *Université de Tunis II* ; 2000.
- [3] A.W. Archer, P. A. Claret et D. F. Hayman ; *J. Chem. Soc. (B)* ; 1971, 1231.
- [4] A. Ould Haddou , F. Hlel, G. Jaouen et F. Meganem ; *Rev. Roum. Chim.* ; 2000 ; 45 (12), 1071.
- [5] Sheldrick G.M. ShelXS-97, *Program for crystal structure solution*, University of Göttingen, Göttingen: Germany, 1986-1997.
- [6] Sheldrick G.M. ShelXS-97, *Program for crystal structure refinement*; University of Göttingen, Göttingen: Germany, 1997.
- [7] T. Ben Chaabane, A. Ould Haddou et F. Meganem ; *J. Chem. Crystallography*, 2000, 30, 7.
- [8] D.K. Magotra, V. K. Gupta, K. N. Goswani et R. K. Thappa, *Acta Crystallog.* , 1995 , C 51 , 2196.
- [9] F. V. Gaever, C. C. Van De Sande, M. Bucquoye et E. J. Goethals ; *Org. Mass. Spectrom.* , 1978, 13(8) , 486.
- [10] A. De Souza Gomes et C. M. Firemand Oliveira ; *Org. Mass. Spectrom.* ; 1977, 12 (6) , 407.
- [11] H. Gleispach et H. J. Leis ; *J. Incl. Phenom. Recogn. Chem.* ; 1996, 24 , 163.

