

ETUDE SPECTROSCOPIQUE ET THEORIQUE DE DERIVES AROMATIQUES DU SILICIUM, DU GERMANIUM ET DE L'ETAIN

I. ELECTRONEGATIVITES DES GROUPEMENTS $\text{MEt}_n\text{Cl}_{3-n}$ (M = Si, Ge, Sn)

JEAN MARROT et JEAN-CLAUDE MAIRE

*Laboratoire des Organometalliques, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme,
 13397 Marseille Cédex 4 (France)*

(Reçu le 6 février 1978)

Summary

The nature of the bond between an aromatic ring and a Group IV atom M in the series $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{MEt}_n\text{Cl}_{3-n}$ (X = H, OCH₃) has been investigated by two different methods: spectroscopically and theoretically. In a first simple approach, $\text{MEt}_n\text{Cl}_{3-n}$ group electronegativities have been calculated using three different methods to obtain electronegativity of the MXYZ group from M, X, Y, Z atom electronegativities. The results are discussed.

Résumé

La nature de la liaison entre un cycle aromatique et un atome M (M = Si, Ge, Sn) dans les séries de molécules $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{MEt}_n\text{Cl}_{3-n}$ (X = H, OCH₃) sera étudiée de façon indépendante par une méthode spectroscopique et par une méthode théorique. Dans une approche simplifiée de ce problème, nous avons calculé les électronégativités des groupements $\text{MEt}_n\text{Cl}_{3-n}$. Trois méthodes de principes différents ont été utilisées pour obtenir l'électronégativité d'un groupe MXYZ à partir des électronégativités des atomes M, X, Y et Z. Les résultats obtenus sont comparés et critiqués.

Introduction

A. Concept d'électronégativité

On peut dire de façon générale que l'électronégativité est une mesure du pouvoir d'un atome chimiquement lié d'attirer vers lui des électrons. L'électronégativité fut, à l'origine, considérée comme une propriété intrinsèque d'un atome et la première échelle de valeurs fixes fut établie par Pauling [1] en comparant l'énergie d'une liaison hétéronucléaire A—B avec la moyenne arithmé-

tique [2] ou géométrique [3] des énergies de la liaison homonucléaire des molécules A—A et B—B. Cette échelle est assez peu précise par suite des incertitudes attachées aux données thermo-chimiques. Par la suite, plusieurs échelles d'électronégativités fixes ont été proposées, basées sur diverses propriétés observables des molécules en liaison avec la distribution électronique. Ces propriétés sont les moments dipolaires [4], les constantes de force [5] et les fréquences de résonance quadripolaire nucléaire [6]. Citons encore les échelles proposées par Bellugue et Daudel [7] et par Sanderson [8]. Mais l'expression théorique la plus conforme à la définition générale fut donnée par Mulliken [9] qui écrit que l'électronégativité de A est proportionnelle à la quantité:

$$\chi^A = I_V^A + A_V^A$$

où I_V^A et A_V^A sont respectivement le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique de l'état de valence approprié V [10]. Une revue détaillée des principales échelles fixes d'électronégativité a été faite par Pritchard et Skinner [11].

Dans le Tableau 1 figurent les valeurs proposées par différents auteurs pour l'électronégativité des atomes de carbone, silicium, germanium, étain et plomb.

De nombreux auteurs ont essayé de cerner le concept d'électronégativité en précisant à la fois ses bases théoriques et ses modalités d'emploi. Pour Sanderson [22], l'électronégativité d'un élément est fonction de son degré d'oxydation. Walsh [23] a montré que l'électronégativité de l'atome de carbone dépend de l'état d'hybridation de celui-ci. De même Wilmhurst [24] déduit des fréquences de RQN que l'électronégativité des halogènes croît avec l'augmentation du caractère s dans son orbitale liante. Iczkowski et Margrave [25] définissent l'électronégativité comme étant la dérivée de l'énergie d'ionisation par rapport à la charge N portée par l'atome en question, pour $N = 0$. Reprenant cette idée, Jaffe et al. [26,27] introduisent enfin l'idée d'électronégativité d'orbitale. L'électronégativité n'est plus une propriété de l'atome isolé mais de l'atome dans les conditions où on le trouve dans une molécule. Elle dépend donc de la nature de l'orbitale considérée et de son occupation électronique. Ces auteurs [25—27] suggèrent que, lors de la formation d'une liaison covalente entre deux atomes,

TABLEAU 1

VALEURS DES ELECTRONEGATIVITES DES ATOMES DU GROUPE IVB SUIVANT LA LITTERATURE

| C | Si | Ge | Sn | Pb | Réf. |
|---------|---------|---------|--------|------|------|
| 2.5 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 3 |
| 2.60 | 1.90 | 1.90 | 1.90 | | 12 |
| 2.47 | 1.74 | 2.31 | 2.02 | 2.01 | 13 |
| 2.46 | 1.87 | 1.71 | (1.59) | | 14 |
| (1.8) | 1.7 | 1.9 | 1.7 | 1.6 | 15 |
| 2.55 | 1.8 | 1.7 | 1.7 | 1.5 | 5 |
| 2.5 | 1.8 | | | | 11 |
| 2.5—2.6 | 1.8—1.9 | 1.8—1.9 | 1.8 | 1.7 | 16 |
| 2.57 | 1.90 | 2.02 | 2.47 | | 17 |
| 2.51 | 1.93 | 1.79 | 1.66 | 1.52 | 18 |
| 2.55 | 1.90 | 2.01 | 1.96 | 2.33 | 19 |
| 2.50 | 1.74 | 2.02 | 1.72 | 1.33 | 20 |
| 2.50 | 1.90 | 2.01 | 1.96 | 2.33 | 21 |

les électronégativités de ces atomes s'égalisent pour donner un minimum du potentiel d'ionisation I et de l'énergie d'affinité électronique A . Autrement dit, le minimum de la somme ($I + A$) pour une molécule diatomique doit avoir lieu quand la charge répartie sur chaque atome rend son électronégativité égale à celle de l'autre atome. Adoptant les notations de Huheey [28] nous écrivons, en prenant pour hypothèse que l'atome neutre a une énergie nulle:

$$E = a\delta + \frac{b}{2} \delta^2$$

où E est l'énergie de l'atome, δ est la charge partielle résultant d'une perte ou d'un gain d'électron et où:

$$a = \frac{I - A}{2} \quad (1)$$

$$b = I + A \quad (2)$$

La convention de signe employée pour I et A attribuée à l'enthalpie de la réaction $X \pm e^- \rightarrow X \mp$ un signe négatif quand elle est exothermique.

L'électronégativité d'orbitale devient donc:

$$\chi = \frac{dE}{d\delta} = a + b\delta \quad (3)$$

a représente l'électronégativité "intrinsèque" qui correspond approximativement aux électronégativités fixes répertoriées par les premiers auteurs (χ_P pour Pauling, χ_M pour Mulliken). b peut être appelé [28] le "coefficient de charge".

Ainsi l'estimation de la répartition des charges entre deux atomes liés consiste simplement à poser l'égalité de leurs deux fonctions d'électronégativité et à résoudre l'équation obtenue par rapport à δ .

B. Électronégativité de groupe.

Nous appellerons par définition électronégativité du groupe MXYZ l'électronégativité effective acquise par l'orbitale libre de l'atome central M déjà lié aux autres atomes XYZ.

De nombreux essais ont été tentés pour obtenir des électronégativités de groupes par des méthodes très variées se basant par exemple sur la relation de ces électronégativités avec les constantes de Taft [29] et sur des résultats expérimentaux de spectroscopie infra-rouge [30], de solubilité [31], de basicité et de potentiel de couplage [32], de RMN [33,34] et de thermochimie [35,36].

Le calcul de l'électronégativité des groupements qui nous intéressent à partir des électronégativités des atomes constituants sera fait par trois méthodes de principes différents.

B.1. Méthode "d'égalisation"

Jaffe et al., se basant sur le "principe d'égalisation", proposent une méthode cohérente de calcul par itération de l'électronégativité d'un groupement [27]. Cette méthode "SGOBE" a été précisée et utilisée par Whitehead et al. [37,38].

Le principe d'égalisation des électronégativités est devenu une méthode générale de calcul dont les bases théoriques ont été établies [39-41], et qui a

reçu de nombreuses applications dans le calcul des distributions de charges [42—44], l'étude de la nature des liaisons [45] etc.

Huheey [28], sur le même principe, a suggéré un procédé de calcul plus approximatif mais séduisant par sa simplicité et qui a été pour cette raison largement utilisé par son auteur dans une série d'articles [46—50]. C'est ce procédé que nous avons également employé.

Pour les éléments considérés, nous prendrons pour a et b (éq. 3) les valeurs de Huheey [28] directement déduites par les éq. 1 et 2 des valeurs de I_v et A_v fournies par Jaffe [26]. Les électronégativités χ_M seront ainsi exprimées en unités de l'échelle de Mulliken.

Dans le Tableau 2 qui regroupe les valeurs de a et b utilisées, figurent également a_P et b_P qui représentent les valeurs de a et de b converties en unités de l'échelle de Pauling par les relations [51]:

$$a_P = 0.336 (a_M - 0.615) \quad (4)$$

$$b_P = 0.336 b_M \quad (5)$$

B.2. Méthode par itération tournante

Cette méthode mise au point par Gallais et al. [52,53] ne s'inspire pas du principe d'égalisation. Elle utilise pour électronégativités atomiques (A) les valeurs de l'échelle de Gordy [6]. La variation de l'électronégativité χ de l'atome de numéro atomique Z , en fonction de la charge formelle q de cet atome est assurée par la relation:

$$\chi = A + Bq \quad (6)$$

dans laquelle B est déterminé de la façon suivante:

$$B_{(+)} = \frac{2}{3} (\chi_{Z+1} - \chi_Z) \quad \text{si } q > 0 \quad (7)$$

$$B_{(-)} = \frac{2}{3} (\chi_Z - \chi_{Z-1}) \quad \text{si } q < 0 \quad (8)$$

La charge formelle est elle-même évaluée par la formule de Pauling:

$$q_{(e)} = 1 - e^{-0.18(\chi_1 - \chi_2)^2} \quad (9)$$

où χ_1 et χ_2 sont les électronégativités des deux atomes liés.

TABLEAU 2

VALEURS DE I_v , A_v ET a ET b UTILISÉS DANS LA METHODE D'EGALISATION

| Eléments | Hybridation | Orbitale | I_v | A_v | a_M^a | b_M^a | a_P^b | b_P^b |
|------------|-------------|----------|-------|-------|---------|---------|---------|---------|
| C | sp^3 | σ | 14.61 | 1.34 | 7.98 | 13.27 | 2.47 | 4.46 |
| C | sp^2 | σ | 15.62 | 1.95 | 8.79 | 13.67 | 2.75 | 4.59 |
| Si | sp^3 | σ | 11.82 | 2.78 | 7.30 | 9.04 | 2.25 | 3.04 |
| Ge | sp^3 | σ | 11.48 | 4.66 | 8.07 | 6.82 | 2.50 | 2.29 |
| Sn | sp^3 | σ | 10.40 | 5.39 | 7.90 | 5.01 | 2.44 | 1.68 |
| Cl | p | p | 15.03 | 3.73 | 9.38 | 11.30 | 2.95 | 3.80 |
| CH_2CH_3 | sp^3 | σ | | | 7.40 | 1.85 | 2.28 | 0.62 |
| C_6H_5 | sp^2 | σ | | | 8.03 | 1.21 | 2.49 | 0.41 |

^a Selon l'échelle de Mulliken. ^b Selon l'échelle de Pauling.

Une méthode itérative, que nous préciserons plus loin, permet à partir des deux formules 6 et 9 de calculer l'électronégativité effective d'un groupement $M(XYZ)$. Nous prendrons pour électronégativités initiales des atomes neutres supposés non liés les valeurs proposées par Labarre [54] pour Si, Ge et Sn et celles estimées les "meilleures" par Pritchard et Skinner [11] pour les autres atomes concernés. Ces valeurs sont réunies dans le Tableau 3 où figurent également les différentes valeurs de B calculées par 7 et 8 à partir des électronégativités suivantes:

| | |
|---------|---------|
| B 1.90 | N 3.00 |
| Al 1.50 | P 2.2 |
| Ga 1.80 | As 2.20 |
| In 1.50 | Sb 1.90 |

Pour chaque élément M , les groupements étudiés passent de MEt_3 à MCl_3 . Nous avons préalablement calculé l'électronégativité du groupe éthyle, c'est-à-dire l'électronégativité du carbone de liaison $C(sp^3)$ de C_2H_5 , 2.52, peu différente de celle du carbone isolé: 2.50; le groupement éthyle est assimilé à ce premier atome de liaison.

B.3. Méthode de Chandra modifiée

Electronégativité de Gordy. La méthode a pour base la définition de Gordy [55] selon laquelle: "L'électronégativité d'un atome neutre dans une molécule est représentée par le potentiel dû à la charge nucléaire effective Z^* de cet atome lié et agissant sur un électron de liaison situé à une distance du noyau égale au rayon de covalence r ".

$$\chi = \frac{Z^*}{r} \quad (10)$$

A partir de cette définition générale, Gordy, puis Wilmshurst [24,56] ont proposé pour l'électronégativité d'un atome non lié différentes expressions du type:

$$\chi = a \frac{Z^*}{r} + b \quad (11)$$

Gordy a simplifié le calcul de Z^* en posant:

$$Z^* = n - \sigma (n - 1) \quad (12)$$

dans laquelle n est le nombre d'électrons de valence et σ la constante d'écran prise égale à 0.5. Autrement dit, Gordy suppose que tous les électrons des couches internes ont un effet d'écran complet ($\sigma = 1$) et que la constante d'écran entre deux électrons de valence est égale à 0.5.

Modification de Pritchard et Skinner. Ces auteurs [11] font remarquer que l'expression 11 reliant l'électronégativité au potentiel de surface reste valable quand la charge nucléaire effective Z^* est calculée de façon plus rationnelle par les règles de Slater [57].

Dans ce cas, les constantes empiriques a et b de l'expression 11 ne sont plus fixes pour tous les éléments mais varient d'une ligne à l'autre de la classification périodique (Tableau 4).

TABLEAU 3

ELECTRONEGATIVITES INITIALES UTILISEES DANS LA METHODE PAR ITERATION TOURNANTE

| Éléments | A | B+ | B- |
|--|------|------|------|
| C(sp ³) (C ₂ H ₅) | 2.52 | 0.30 | 0.43 |
| C(sp ²) | 2.75 | 0.17 | 0.57 |
| Si | 2.0 | 0.13 | 0.33 |
| Ge | 2.10 | 0.07 | 0.20 |
| Sn | 1.80 | 0.07 | 0.20 |
| Cl | 3.00 | 0.29 | 0.29 |

Electronégativités de groupes selon Chandra. Chandra [58] utilise les expressions 11 et 12 de Gordy pour évaluer l'électronégativité d'un radical —AB qui est, par définition, l'électronégativité de l'atome liant A perturbé par ses liaisons chimiques avec B.

Cette perturbation se traduit par une valeur "effective" n^* du nombre des électrons de valence faisant écran: $n^* \neq n$. Selon cet auteur:

$$n^* = n - m + 2m \frac{\chi_A}{\chi_A + \chi_B} + p \frac{\chi_A}{\chi_A + \chi_B} \quad (13)$$

expression dans laquelle n représente le nombre des électrons de valence de l'atome A libre, m le nombre de liaisons déjà engagées par A dans le radical —AB, p le nombre des atomes déjà liés à A et pouvant contribuer à l'existence de formes de résonance A⁻—B⁺, χ_A et χ_B les électronégativités des atomes considérés, supposés non liés.

A partir de cette hypothèse, Chandra a calculé les électronégativités d'un certain nombre de groupements par les expressions:

$$\chi = 0.31 \frac{Z^*}{r} + 0.50$$

avec

$$Z^* = n - s(n^* - 1) \quad \text{avec} \quad s = 0.5$$

La méthode reprend donc l'estimation très approximative de Z^* proposée par Gordy.

Méthode de Chandra modifiée. Nous avons modifié la méthode ci-dessus de la façon suivante:

TABLEAU 4

VALEURS DES CONSTANTES a ET b DE L'EQ. 11 SELON PRITCHARD ET SKINNER [11]

| | a | b |
|------------|-------|-------|
| 1ère ligne | 0.478 | 0.50 |
| 2ème ligne | 0.44 | 0.28 |
| 3ème ligne | 0.42 | -0.07 |
| 4ème ligne | 0.46 | -0.12 |

TABLEAU 5

PARAMETRES DE DEPART UTILISES DANS LA METHODE DE CHANDRA MODIFIEE

| | x | r _A ⁰ | c | a | b |
|----|------|-----------------------------|------|------|-------|
| C | 2.50 | | | | |
| Si | 1.80 | 1.17 | 5.20 | 0.44 | 0.28 |
| Ge | 1.90 | 1.22 | 6.70 | 0.42 | -0.07 |
| Sn | 1.70 | 1.40 | 6.70 | 0.46 | -0.12 |
| Cl | 3.0 | | | | |

Nous avons suivi Chandra dans son évaluation de n^* qui traduit l'environnement effectif de l'atome lié (expression 13).

Par contre nous sommes revenus pour le calcul de Z^* à la méthode et aux coefficients classiques de Slater:

$$Z^* = Z - A - B - C$$

où:

$A = 0.35 \times$ (nombre des électrons de la couche externe -1);

$B = 0.85 \times$ (nombre des électrons de la première couche interne);

$C = 1.00 \times$ (nombre des électrons des couches plus internes).

Nous avons alors:

$$Z^* = (Z - B - C) - A = c - A$$

$$Z^* = c - 0.35 (n^* - 1) \quad (14)$$

valeur de Z^* utilisée dans l'expression 11 de l'électronégativité:

$$\chi = a \frac{Z^*}{r} + b$$

dans laquelle les coefficients a et b ont les valeurs rangées dans le Tableau 4.

Dans un but de cohérence, nous prenons pour valeurs initiales χ_A et χ_B des atomes A et B non liés les valeurs obtenues par la méthode de Gordy—Pritchard—Skinner [11]. Tous les paramètres de départ sont groupés dans le Tableau 5.

Calculs et résultats

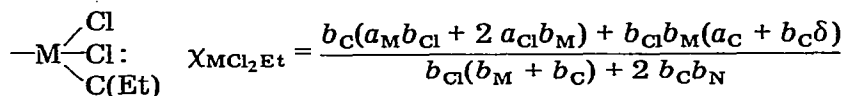
1. Méthode par "égalisation"

Pour tout groupement $G = \begin{array}{c} X \\ \diagdown \\ M \\ \diagup \\ Y \\ \diagdown \\ Z \end{array}$:

$$\chi_G = a_G + b_G \delta = \frac{a_M b_X b_Y b_Z + a_X b_M b_Y b_Z + a_Y b_M b_X b_Z + a_Z b_M b_X b_Y + b_M b_X b_Y b_Z \delta}{b_X b_Y b_M + b_X b_Z b_M + b_X b_Y b_Z + b_Y b_Z b_M}$$

et plus précisément pour les groupements qui nous intéressent:

$$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{M} \\ \diagup \\ \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} : \chi_{MCl_3} = \frac{a_M b_{Cl} + b_M (3 a_{Cl} + b_{Cl} \delta)}{3 b_M + b_{Cl}}$$



χ_{MEt_3} et χ_{MClEt_2} s'obtiennent respectivement à partir de χ_{MCl_3} et $\chi_{\text{MCl}_2\text{Et}}$ en permutant a_{Cl} et a_{C} et b_{Cl} et b_{C} .

Les résultats des calculs numériques sont groupés dans le Tableau 6 qui nous donne les valeurs a_{G} et b_{G} de a et b converties en unités de l'échelle de Pauling pour les groupements G étudiés supposés libres.

Dans notre travail, le groupement est lié à un noyau benzénique dont il modifie le spectre d'absorption UV. En appliquant le principe d'égalisation à la liaison entre l'atome central M du groupement et l'atome de carbone du phényle auquel il est rattaché, nous avons calculé le pourcentage ionique de cette liaison et l'électronégativité commune des deux atomes liés.

Ce calcul est effectué dans les deux hypothèses suivantes concernant le noyau aromatique:

(a) Nous prenons comme fonction électronégativité du carbone de liaison la fonction d'un atome C(sp^2) isolé, c'est-à-dire que nous réduisons l'influence du groupement phényle à celle du carbone de liaison:

$$\chi_{\text{C}} = \chi_{\text{C}(sp^2)} = 8.79 + 13.67 \delta \quad \text{en unités Mulliken}$$

ou

$$\chi_{\text{C}} = \chi_{\text{C}(sp^2)} = 2.75 + 4.59 \delta \quad \text{en unités Pauling}$$

(b) Nous adoptons pour fonction électronégativité du carbone de liaison celle du groupement phényle telle qu'elle a été calculée par Huheey et proposée dans son article sur les électronégativités de groupements insaturés [48].

$$\chi_{\text{C}} = \chi_{\text{Phényle}} = 8.03 + 1.21 \delta \quad \text{en unités Mulliken}$$

ou

$$\chi_{\text{C}} = \chi_{\text{Phényle}} = 2.49 + 0.41 \delta \quad \text{en unités Pauling}$$

Remarquons que le résultat de Huheey ramène l'électronégativité intrinsèque

TABLEAU 6
RESULTATS DES CALCULS NUMERIQUES SELON LA METHODE PAR EGALISATION

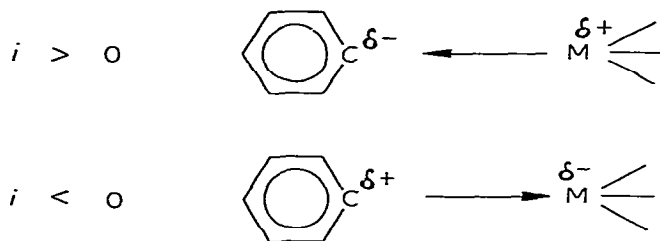
| Groupe- ment | $a_{\text{G}}(\text{P})$ | $b_{\text{G}}(\text{P})$ | $\chi_{\text{G}}^{\text{eq}}(a)$ | $\chi_{\text{G}}^{\text{eq}}(b)$ | $i\%(a)$ | $i\%(b)$ |
|----------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------|----------|
| SiCl ₃ | 2.74 | 0.89 | 2.74 | 2.57 | 0.2 | -19 |
| SiCl ₂ Et | 2.42 | 0.41 | 2.45 | 2.45 | 6.6 | 9 |
| SiClEt ₂ | 2.32 | 0.26 | 2.34 | 2.39 | 8.9 | 25 |
| SiEt ₃ | 2.28 | 0.20 | 2.30 | 2.35 | 9.8 | 34 |
| GeCl ₃ | 2.79 | 0.82 | 2.78 | 2.59 | -0.7 | -24 |
| GeCl ₂ Et | 2.45 | 0.39 | 2.47 | 2.47 | 6.0 | 5 |
| GeClEt ₂ | 2.35 | 0.25 | 2.37 | 2.40 | 8.3 | 21 |
| GeEt ₃ | 2.30 | 0.19 | 2.32 | 2.36 | 9.4 | 31 |
| SnCl ₃ | 2.73 | 0.72 | 2.73 | 2.58 | 0.4 | -21 |
| SnCl ₂ Et | 2.44 | 0.37 | 2.46 | 2.46 | 6.3 | 6 |
| SnClEt ₂ | 2.35 | 0.24 | 2.37 | 2.40 | 8.3 | 21 |
| SnEt ₃ | 2.30 | 0.18 | 2.32 | 2.36 | 9.4 | 32 |

du groupement phényle à une valeur (2.49) inférieure à celle du C(sp³) (2.50).

Le pourcentage ionique (*i*%) sera exprimé par le même nombre que la charge partielle positive δ_M sur l'atome métallique du groupement G:

$$\delta_M = i/100 = \frac{a_C - a_G}{b_C + b_G}$$

Une valeur négative pour *i* correspondra à une inversion dans le sens du dipole entre C et M due à une valeur de l'électronégativité du groupement supérieure à celle du C du phényle.



Connaissant δ on en déduit immédiatement l'électronégativité commune des deux atomes liés C et M (électronégativité d'équilibre) qui est en même temps l'électronégativité du groupement lié, χ_G^{eq} .

Les valeurs obtenues pour χ_G^{eq} (*a*), χ_G^{eq} (*b*), exprimées en unités de Pauling, et les valeurs de *i*% (*a*) et *i*% (*b*) sont également groupées dans le Tableau 6.

2. Par itération tournante

Pour les groupements M(XYZ) étudiés le calcul numérique a été fait sur l'ordinateur IBM 1130. Un programme d'itération a été mis au point à cet effet. Il nous donne après un nombre de tours convenable, une valeur asymptotique de l'électronégativité de l'atome central. Il est à remarquer que, contrairement à la méthode précédente, nous n'obtenons pas ici la fonction électronégativité du groupe $\chi_G = a_G + b_G \delta$, mais seulement une valeur constante qui est l'électronégativité intrinsèque du groupe, a_G . Ainsi, lorsque nous voudrions traduire la variation de l'électronégativité du groupe en fonction de la charge formelle que va acquérir l'atome central au moment où, par son intermédiaire, le groupe (MXYZ) va être lié dans une molécule, nous serons obligés de prendre pour coefficient de charge b_G du groupe la valeur initiale du coefficient de charge de l'atome central b_M^0 . Cela revient à supposer que le comportement de l'atome M par rapport à son environnement électronique est le même que cet atome soit pris isolément (avec 4 valences disponibles) ou qu'il soit pris à l'intérieur de l'édifice MXYZ (avec une valence libre). Sur le plan des principes, l'avantage de la méthode par égalisation est, à cet égard, incontestable. Mais dans la pratique les variations du coefficient de charge s'avèrent assez faibles et les électronégativités auxquelles il conduit sont si proches de celles obtenues par la méthode de Gallais, que le raffinement consistant à formuler un coefficient individuel par groupe ou radical semble assez illusoire. De toutes façons des différences de l'ordre de 10% entre les électronégativités de groupe obtenues par diverses méthodes sont à la limite de ce que l'on peut considérer comme significatif compte

tenu des hypothèses et des approximations que comporte chacune de ces méthodes.

Cette approximation étant admise, nous pouvons alors étudier la liaison phényl —(MXYZ). Le programme, par un semblable calcul par itération basé sur les formules 6 et 9 portant sur les deux atomes liés C(sp^2) et M (Central), permet d'obtenir une valeur limite pour l'électronégativité effective (ou d'équilibre) χ_{eq} de chacun de ces deux atomes liés. Remarquons que cette méthode de calcul met en évidence le fait que les électronégativités de 2 atomes C et M tendent l'une vers l'autre lors de la formation de la liaison C—M, mais que les valeurs effectives obtenues ne sont pas égales dans ce cas:

$$\chi_C^{eq} \neq \chi_M^{eq} \equiv \chi_G^{eq}$$

A partir de ces deux valeurs, nous calculons alors le pourcentage ionique $i(\%)$ de la liaison C—M qui est tel que $i/100$ s'exprime par le même nombre que la charge partielle positive q sur M, donnée par l'expression 9:

$$q = 1 - e^{-0.18(\chi_C^{eq} - \chi_G^{eq})^2}$$

Dans cette méthode, le sens du dipole entre C et M ne peut être donné par le signe de i , ce dernier ne pouvant être que positif par suite de la forme de l'expression 9. Seule la considération préalable de la grandeur relative des électronégativités des atomes en présence nous renseignera sur le sens du déplacement électronique le long de la liaison.

Le Tableau 7 groupe les résultats numériques obtenus pour l'électronégativité intrinsèque $\alpha_G \equiv \chi_G$ de chaque groupe, pour les électronégativités d'équilibre χ_G^{eq} et χ_C^{eq} du groupe et du carbone (sp^2) auquel il est lié, et enfin pour le pourcentage ionique $i(\%)$. Les électronégativités sont ici directement exprimées dans l'échelle de Pauling.

3. Méthode de Slater—Chandra

Dans cette méthode le procédé d'évaluation de l'environnement électronique effectif de l'atome M central permet de distinguer entre un effet purement inductif du chlore vis à vis de M (1er cas) et un effet dans lequel interviennent les

TABLEAU 7
RESULTATS DES CALCULS NUMERIQUES PAR ITERATION TOURNANTE

| Groupements | χ_G | χ_G^{eq} | χ_C^{eq} | $i\%$ |
|----------------------|----------|---------------|---------------|-------|
| SiCl ₃ | 2.05 | 2.06 | 2.71 | 7.2 |
| SiCl ₂ Et | 2.04 | 2.05 | 2.71 | 7.4 |
| SiClEt ₂ | 2.03 | 2.04 | 2.71 | 7.7 |
| SiEt ₃ | 2.02 | 2.03 | 2.71 | 8.0 |
| GeCl ₃ | 2.15 | 2.16 | 2.72 | 4.9 |
| GeCl ₂ Et | 2.14 | 2.15 | 2.72 | 5.1 |
| GeClEt ₂ | 2.13 | 2.14 | 2.72 | 5.5 |
| GeEt ₃ | 2.12 | 2.13 | 2.72 | 5.9 |
| SnCl ₃ | 1.85 | 1.86 | 2.68 | 11.8 |
| SnCl ₂ Et | 1.84 | 1.85 | 2.68 | 11.9 |
| SnClEt ₂ | 1.83 | 1.84 | 2.68 | 12.1 |
| SnEt ₃ | 1.82 | 1.83 | 2.68 | 12.3 |

TABLEAU 8

VALEURS DES ELECTRONEGATIVITES OBTENUES PAR LA METHODE DE CHANDRA MODIFIEE

| Eléments | Groupes | | | | | | | |
|----------|------------------|----------------|---------------------|----------------|--------------------|----------------|------------------|----------------|
| | MCl ₃ | | MCl ₂ Et | | MClEt ₂ | | MEt ₃ | |
| | X _i | X _m | X _i | X _m | X _i | X _m | X _i | X _m |
| Si | 1.93 | 1.78 | 1.92 | 1.83 | 1.91 | 1.86 | 1.90 | 1.90 |
| Ge | 1.95 | 1.81 | 1.94 | 1.85 | 1.93 | 1.89 | 1.92 | 1.92 |
| Sn | 1.84 | 1.72 | 1.83 | 1.75 | 1.82 | 1.78 | 1.81 | 1.81 |

TABLEAU 9

POURCENTAGE IONIQUES OBTENUS PAR LA METHODE DE CHANDRA MODIFIEE

| Groupements | X _i | i% | X _m | i% |
|----------------------|----------------|------|----------------|------|
| SiCl ₃ | 1.93 | 12.9 | 1.78 | 16.8 |
| SiCl ₂ Et | 1.92 | 13.1 | 1.83 | 15.5 |
| SiClEt ₂ | 1.91 | 13.4 | 1.86 | 14.7 |
| SiEt ₃ | 1.90 | 13.6 | 1.90 | 13.6 |
| GeCl ₃ | 1.95 | 12.3 | 1.81 | 16.0 |
| GeCl ₂ Et | 1.94 | 12.6 | 1.85 | 14.9 |
| GeClEt ₂ | 1.93 | 12.9 | 1.89 | 13.9 |
| GeEt ₃ | 1.92 | 13.1 | 1.92 | 13.1 |
| SnCl ₃ | 1.84 | 15.2 | 1.72 | 18.5 |
| SnCl ₂ Et | 1.83 | 15.5 | 1.75 | 17.6 |
| SnClEt ₂ | 1.82 | 15.7 | 1.78 | 16.8 |
| SnEt ₃ | 1.81 | 16.0 | 1.81 | 16.0 |

formes canoniques du type M⁻Cl⁺ (2e cas). Les valeurs des électronégativités obtenues dans chaque cas sont désignées respectivement par χ_i et χ_m et groupées dans le Tableau 8.

Nous avons d'autre part calculé le pourcentage ionique de la liaison C—M par la formule classique:

$$i\% = \frac{\chi_C - \chi_M}{\chi_C + \chi_M}$$

($i > 0$ pour une polarisation orientée de M vers C, et inversement). Ces résultats sont réunis dans le Tableau 9.

Conclusion

Les valeurs trouvées pour les électronégativités intrinsèques des groupes MEt_nCl_{3-n} par les trois méthodes ci-dessus et exprimées dans l'échelle de Pauling, sont portées sur la Fig. 1 en fonction de "n", pour chacun des atomes centraux M considérés. Les trois séries de résultants montrent que, pour un atome central donné, l'électronégativité du groupe décroît lors du remplacement progressif des halogènes par des groupements éthyle. Cependant, les valeurs trouvées par la méthode itérative de Gallais (2ème méthode) sont systématique-

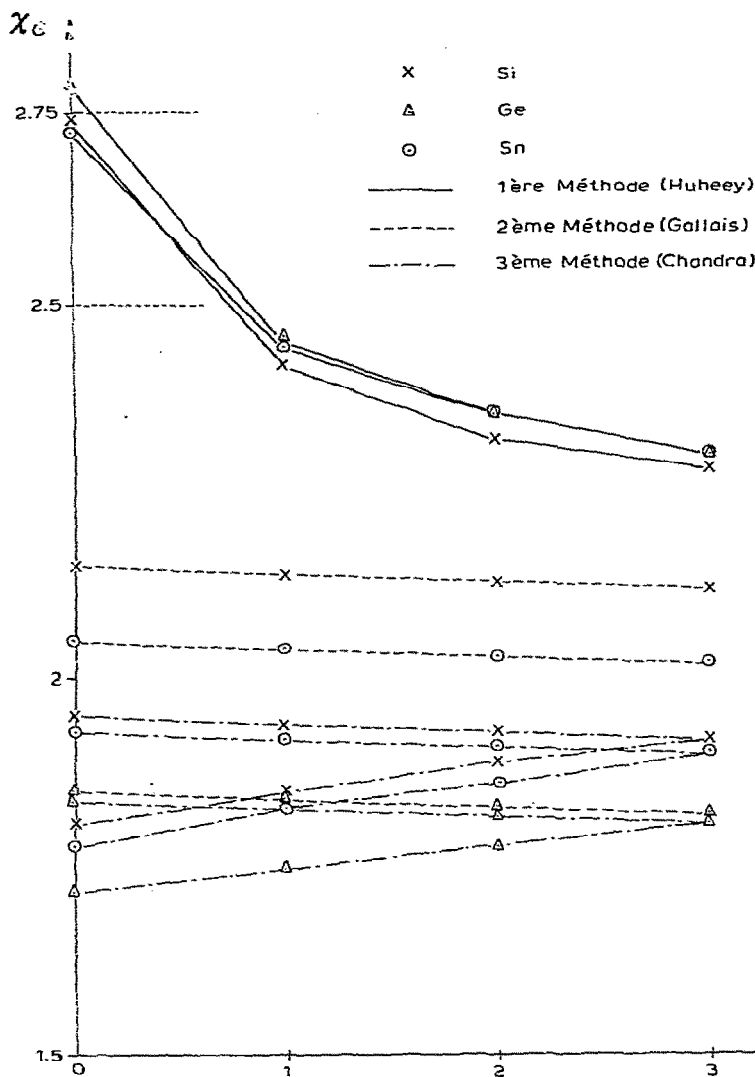


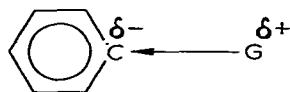
Fig. 1. Valeurs trouvées pour les électronégativités intrinsèques des groupements MEt_nCl_{3-n} , en fonction de n , exprimées dans l'échelle de Pauling.

ment inférieures à celles données par la méthode d'égalisation de Huheey (1ère méthode). Ce résultat est tout à fait logique dans la mesure où les valeurs initiales des électronégativités des atomes non liés ont été choisies dans deux échelles différentes, les χ^0 de Hinze et Jaffe employées dans le 1ère méthode étant systématiquement plus élevées que celles de Gordy et Labarre utilisées dans la deuxième. De même la variation, pour un même atome central, de χ en fonction de n est beaucoup plus importante dans la première méthode. La responsabilité en incombe aux coefficients de charge plus élevés dans les fonctions électronégativité de Hinze et Jaffe que dans celles de Gallais. Selon ce dernier [59] la méthode de Huheey surestime les électronégativités et les trans-

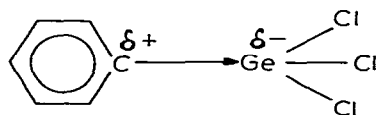
ferts de charge et Gallais n'en veut pour preuve que l'article de Huheey [48] dans lequel cet auteur est amené à attribuer à des groupes insaturés des électronégativités supérieures à celle du fluor. En fait, les coefficients a et b proposés par Jaffe, en relation avec les valeurs de $I\mu$ et $A\mu$, nous semblent avoir une base théorique solide et on retrouve le terme $1/2 (I\mu + A\mu)$ dans la paramétrisation CNDO-2 de Pople. Labarre [60], pour lequel χ_{Ge}^0 est compris entre 2.00 et 2.10, estime exagérée la valeur 2.50 attribuée à l'électronégativité de cet atome. En fait ces deux valeurs n'appartiennent pas à la même échelle d'électronégativité, ne sont pas proposées par la même méthode. Les nombres repérant l'électronégativité n'ont aucune signification absolue et le nom d'échelle d'électronégativité traduit bien leur caractère relatif. Une échelle d'électronégativité doit être avant tout cohérente et c'est, à notre avis, le cas pour celle de Jaffe.

Une critique plus sérieuse porte sur la méthode de Huheey elle-même qui simplifie à l'extrême la méthode SGOBE et qui utilise de façon trop brutale le principe d'égalisation. De toute façon l'hypothèse d'une égalisation des χ introduit un facteur arbitraire supplémentaire. Huheey, à la suite de certains résultats aberrants obtenus a dû reconnaître que, dans sa méthode, il fallait "se limiter à une égalisation à 80%" [48]. La valeur qu'il propose pour l'électronégativité de groupe du phényle a servi de référence pour calculer le pourcentage ionique (cas b) de la liaison Ph—M. Les valeurs ainsi obtenues sont beaucoup trop importantes ce qui laisse planer un doute sur la validité du résultat concernant le phényle.

Sur la Fig. 1, nous avons indiqué l'électronégativité intrinsèque de l'orbitale σ du carbone (sp^2) auquel chaque groupement est lié pour former la molécule générale $C_6H_5MEt_nCl_{3-n}$. En comparant avec les électronégativités des groupes, nous constatons que les valeurs données par la 2ème méthode sont toutes inférieures à $\chi_C = 2.50$ ce qui revient à dire que, quel que soit le groupement, la liaison Ph—G est polarisée suivant:



Par contre, la 1ère méthode nous fournit des valeurs telles que pour $GeCl_3$, l'électronégativité de ce groupe soit supérieure à $\chi_{C(sp^2)} = 2.75$, ce qui revient à dire que dans $PhGeCl_3$, la liaison Ph—Ge est probablement polarisée dans le sens:



ce qui correspond à une valeur négative du pourcentage ionique i .

Sur la Fig. 2, nous avons porté les valeurs trouvées par les trois méthodes pour le pourcentage ionique de la liaison Ph—(MXYZ). Nous retrouvons bien entendu là encore, entre les trois méthodes, les similitudes qualitatives et les différences quantitatives déjà signalées.

Ce travail nous permet de disposer d'une base de comparaison concernant les influences par effect inductif des divers groupements étudiés sur le noyau benzénique. Il constitue en outre une mise au point du concept d'électronégativité qui

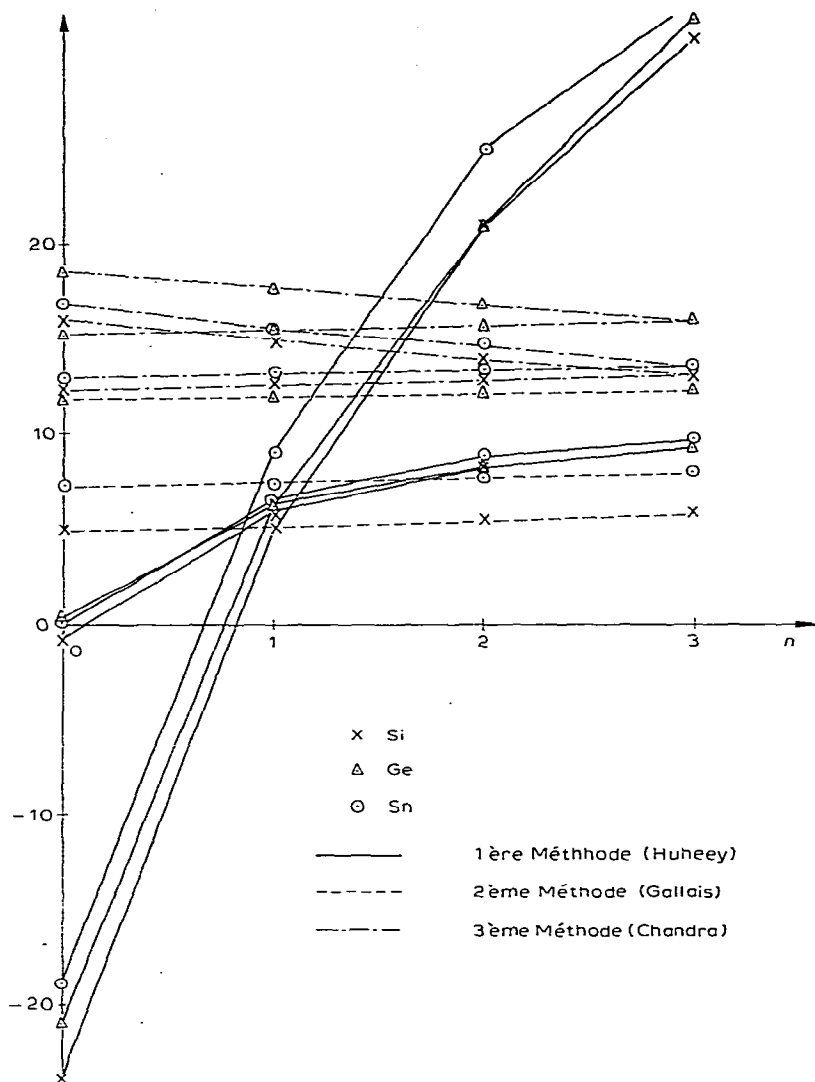


Fig. 2. Valeurs trouvées pour les pourcentages ioniques de la liaison Ph-(MXYZ).

semble avoir trouvé, grâce en particulier aux travaux de Jaffé [26,27,51] une base théorique solide qui fait sortir le calcul des repères d'électronégativité du stade purement empirique [61].

Le problème de la nature de l'interaction entre le noyau benzénique et les groupements $\text{MEt}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) sera abordé d'un point de vue expérimental par une étude spectroscopique dans l'ultraviolet des molécules $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{-MEt}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ et $X = \text{H}, \text{OCH}_3$) [62].

D'autre part, un calcul de type CNDO-2 portant sur les molécules $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{-MEt}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($M = \text{Si}, \text{Ge}$ et $X = \text{H}, \text{OCH}_3$) a permis d'évaluer et de comparer dans ces séries les densités électroniques d'orbitales au niveau de l'atome central M dont les orbitales d ont été prises en considération [62].

Bibliographie

- 1 L. Pauling et D.M. Yost, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.*, 14 (1932) 414.
- 2 L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54 (1932) 3570.
- 3 L. Pauling, *The Nature of the Chemical bond*, 3ème édition, Cornell University, Ithaca, N.Y., 1960.
- 4 J.G. Malone, *J. Chem. Phys.*, 1 (1933) 197.
- 5 W. Gordy, *J. Chem. Phys.*, 14 (1946) 304.
- 6 W. Gordy, *J. Chem. Phys.*, 19 (1951) 792.
- 7 J. Bellugue et R. Daudel, *Rev. Sci.*, 84 (1946) 541.
- 8 R.T. Sanderson, *Science*, 114 (1951) 620.
- 9 R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 2 (1934) 782; 3 (1935) 573.
- 10 R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 46 (1949) 497.
- 11 H.O. Pritchard et H.A. Skinner, *Chem. Rev.*, 55 (1955) 745.
- 12 M.L. Huggins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 4123.
- 13 R.T. Sanderson, *Chemical Periodicity*, Reinhold, New-York, 1960.
- 14 M.G. Voronkov et I.F. Kovalev, *Lathijas PSR Zinatnu Akad. Vestis khim. Ser.*, (1965) 158.
- 15 W. Gordy et W.J. Orville-Thomas, *J. Chem. Phys.*, 24 (1956) 439.
- 16 R.S. Drago, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 15 (1960) 237.
- 17 M.A. Fineman, et R. Daignault, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 10 (1959) 205.
- 18 R.D. Cross et V.A. Fassel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 5858.
- 19 A.L. Allred et E.G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 17 (1961) 215.
- 20 A.L. Allred et F.G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5 (1958) 264.
- 21 F.A. Cotton et G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley—Interscience, New York, 1962.
- 22 R.T. Sanderson, *J. Chem. Educ.*, 31 (1954) 2.
- 23 A.D. Walsh, *Discuss. Faraday Soc.*, 2 (1947) 18.
- 24 T.K. Wilmhurst, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 561; 30 (1959) 889.
- 25 R.P. Iczkowski et J.L. Margrave, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3547.
- 26 J. Hinze et H.H. Jaffe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 540.
- 27 J. Hinze, M.A. Whitehead et H.H. Jaffe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 148.
- 28 J.E. Huheey, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 3284.
- 29 M.A. Davis, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 1161.
- 30 (a) J.V. Bell, I. Heisler, H. Tannenbaum et J. Goldenson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 5185;
(b) R.E. Kegarise, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 1377; (c) J.K. Wilmhurst, *J. Chem. Phys.*,
26 (1957) 426; (d) J.K. Wilmhurst, *Can. J. Chem.*, 35 (1957) 937; (e) J.K. Wilmhurst, *J. Chem.*
Phys., 28 (1958) 733.
- 31 A.F. Clifford, *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 1227.
- 32 D.H. McDaniel et A. Yingst, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 1334.
- 33 B.P. Dailey et H.N. Shoolery, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3977.
- 34 J.R. Cavanaugh et B.P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 1099.
- 35 E. Constantinides, *Proc. Roy. Chem. Soc. London*, (1954) 290.
- 36 A. Yingst, *Chem. Commun.*, (1965) 480.
- 37 M.A. Whitehead, W.C. Baird et M. Kaplansky, *Theor. Chim. Acta*, 3 (1965) 125.
- 38 N.C. Baird et M.A. Whitehead, *Theor. Chim. Acta*, 6 (1966) 167.
- 39 H.O. Pritchard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1876.
- 40 B. Voigt et J.P. Dahl, *Acta Chem. Scand.*, 26 (1972) 2923.
- 41 N.C. Baird, J.M. Sichel et M.A. Whitehead, *Theor. Chim. Acta*, 11 (1968) 38.
- 42 W.L. Jolly et W.B. Perry, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2686.
- 43 R. Ferreira, *Trans. Faraday Soc.*, 59 (1963) 1063; 59 (1963) 1075.
- 44 R. Ferreira, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 2240.
- 45 M. Kaplansky et M.A. Whitehead, *Mol. Phys.*, 15 (1968) 149; 16 (1969) 481.
- 46 J.E. Huheey, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 2365.
- 47 J.E. Huheey, *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 405.
- 48 J.E. Huheey, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 2086.
- 49 R.S. Evans et J.E. Huheey, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32 (1970) 777.
- 50 J.E. Huheey, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 204.
- 51 J. Hinze et H.H. Jaffe, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 1315.
- 52 F. Gallais, D. Voigt et J.F. Labarre, *J. Chim. Phys.*, 62 (1965) 761.
- 53 (a) F. Gallais, P. De Loth et J. Labarre, *J. Chim. Phys.*, 63 (1966) 413; (b) J.F. Labarre, P. De Loth et
M.C. Labarre, *C.R. Acad. Sci.*, 261 (1965) 3796; (c) F. Gallais, J.F. Labarre, D. Voigt et P. De Loth,
J. Chim. Phys., 63 (1966) 1175; (d) J.P. Laurent, J.F. Labarre et J.P. Bonnet, *Bull. Soc. Chim.*,
4 (1967) 1148.
- 54 J.F. Labarre, M. Massol et J. Satgé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 736.
- 55 W. Gordy, *Phys. Rev.*, 69 (1946) 604.

- 56 J.K. Wilmhurst, *J. Chem. Phys.*, 27 (1957) 1129.
- 57 J.C. Slater, *Phys. Rev.*, 36 (1930) 57.
- 58 S. Chandra et S. Chandra, *Tetrahedron*, 22 (1966) 3403.
- 59 F. Gallais, communication personnelle.
- 60 J.F. Labarre, communication personnelle.
- 61 G. Klopman, *J. Chem. Phys.*, 43 (1965) S124.
- 62 J. Marrot, à paraître.