

SPECTRES PHOTOELECTRONIQUES DES COMPOSES ORGANOMETALLIQUES

I. EFFET $p\pi-d\pi$ ENTRE LE NOYAU AROMATIQUE ET LES ELEMENTS DU GROUPE IV

Y. LIMOUZIN et J. C. MAIRE

Laboratoire des Organométalliques, Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, 13397, Marseille Cédex 4 (France)

(Reçu le 9 décembre 1974)

Summary

UV photoelectron spectra of the compounds $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{MMe}_3$ ($M = \text{C, Si, Ge, Sn}$) have been recorded. The variation of $3p$ Cl and benzenoid bands in the series clearly indicates that the $p\pi-d\pi$ effect is important when $M = \text{Si}$.

Résumé

Les spectres photoélectroniques des dérivés du type $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{MMe}_3$ ($M = \text{C, Si, Ge, Sn}$) ont été enregistrés. La variation des bandes benzéniques et $3p$ Cl montre un effet $p\pi-d\pi$ important quand $M = \text{Si}$.

Introduction

Le spectre photoélectronique du benzène présente quatre bandes [1] à 9.40; 11.80; 13.5-16 et 16.93 eV. L'existence de deux bandes d'énergies relativement basses est due au fait que l'ion benzénium peut avoir deux structures de type $a_{2u}^1 e_{1g}^4$ ou $a_{2u}^2 e_{1g}^3$. Nous noterons π_1 l'orbitale occupée la plus haute dans le premier cas et π_2, π_3 les deux orbitales dégénérées les plus hautes dans le deuxième.

Quand on passe à un dérivé monosubstitué, on perturbe le cycle et le premier résultat est de lever la dégénérescence de π_2 et π_3 . On observe donc un dédoublement de la bande à 9.40 eV qui peut être plus ou moins important; il est à peu près nul pour NO_2 et égal à 1.62 eV pour NEt_2 [1].

De plus, suivant que X est globalement donneur ou attracteur d'électrons,

on observe un déplacement plus ou moins important des bandes vers les hautes ou les basses énergies. Par exemple, π_3 apparaît pour $X = \text{NO}_2$ à 10.26 eV et pour $X = \text{NEt}_2$ à 7.51 eV [1]. Il semble donc y avoir là un excellent moyen d'aborder le problème des interactions $p\pi-d\pi$.

Après un essai préliminaire encourageant sur le *p*-fluorotriméthylsilylbenzène [2] il nous a paru intéressant d'utiliser la spectroscopie électronique pour confirmer les résultats que nous avons obtenus par résonance quadripolaire de ^{35}Cl dans la série des dérivés *p*- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{MMe}_3$ ($M = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) [3]

Résultats

La série des chlorobenzènes substitués *p*- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{X}$ est très homogène, ce qui la rend particulièrement intéressante, surtout que les spectres sont très bien résolus et d'interprétation facile. L'atome de chlore fait apparaître deux bandes $3p \text{Cl}(1)$ et $3p \text{Cl}(2)$ séparées par un intervalle δ . Ces bandes sont toujours fines

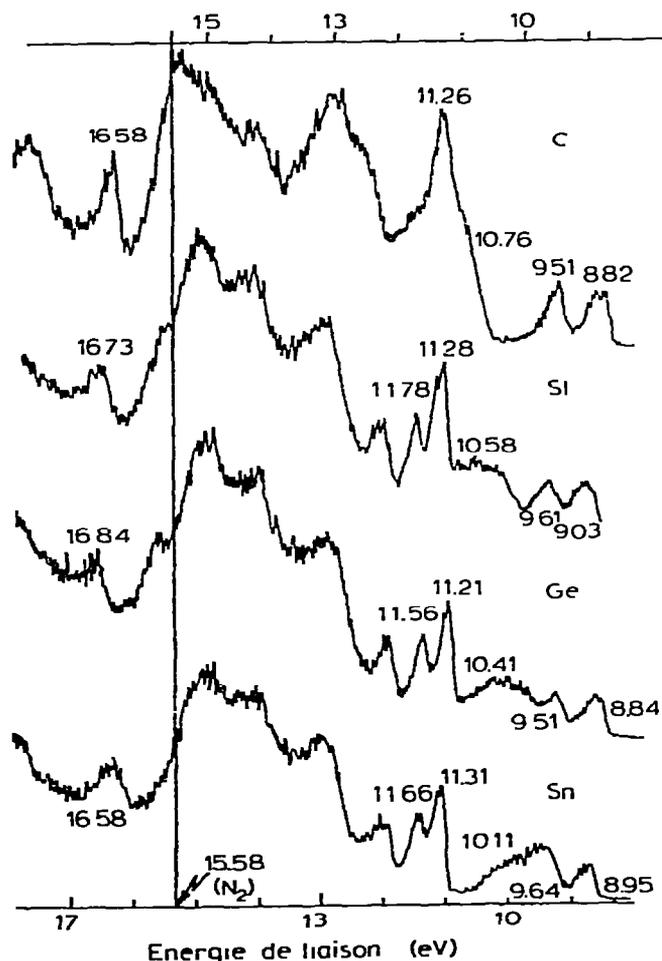


Fig. 1. Spectres photoélectroniques des composés *p*- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{MMe}_3$ ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$).

puisqu'elles proviennent d'électrons non-liants et leur attribution est immédiate. Ce dédoublement est dû à ce que, quelque soit l'hybridation qu'on admette pour Cl, la conjugaison conduit à la levée de la dégénérescence des orbitales p et ceci d'autant plus que la conjugaison est importante. Il n'est donc pas étonnant que les substituants ($-M$) qui, à travers le cycle, favorisent cette conjugaison, fassent augmenter ce dédoublement, alors que les substituants ($+M$) le diminuent: C_6H_5Cl , 0.34; $O_2NC_6H_4Cl$, 0.51; ClC_6H_4Cl , 0.2 eV [1].

La position moyenne de ces deux bandes mesure l'effet électronique global ($+M$) et ($-I$):

C_6H_5Cl , 11.59; $O_2NC_6H_4Cl$, 12.23; $H_2NC_6H_4Cl$, 10.89 eV [1] ce qui montre bien que dans le deuxième cas ($X = NO_2$) le chlore est particulièrement pauvre en électrons; alors que dans le troisième ($X = NH_2$) il en possède suffisamment pour les lâcher plus facilement (10.89 eV) que dans le chlorobenzène (11.59 eV), même si la conjugaison des doublets $3p$ Cl avec le cycle aromatique est importante ($\delta = 0.50$ eV).

Les résultats relatifs aux composés $p-ClC_6H_4MMe_3$ sont rassemblés dans le Tableau 1 et les spectres font l'objet de la Fig. 1. On identifie très facilement les bandes π_2 et π_3 , sous la forme d'un doublet du côté des basses énergies. La bande π_1 est moins évidente, mais est révélée par le déplacement continu qu'elle subit dans la série: de 10.76 eV pour $X = t-Bu$ à 10.11 eV pour $X = SnMe_3$. La région de 11.5 à 13 eV est occupée par le massif dû probablement à $\sigma(C-H)$ et enfin vers 16 eV se produit l'ionisation de $\sigma(C-C)$.

Discussion

Il est aisé de remarquer (Tableau 1) que la variation de π_2 et de π_3 en fonction de la nature de M, n'est pas monotone dans la série, mais que la moyenne $\overline{\pi_{2,3}}$ varie à l'inverse de l'électronégativité E_A de M dans l'échelle de Allred et Rochow [4]: C, 2.55; Si, 1.90; Ge, 2.01; Sn, 1.96. Cependant, on s'attendrait à ce que $\overline{\pi_{2,3}}$ augmente quand E_A diminue et c'est l'inverse qui se produit. Il vaut mieux essayer d'analyser les résultats en oubliant toutes les échelles d'électronégativité.

Bandes du chlore

La Fig. 2 montre les variations de $3p$ Cl(1), $3p$ Cl(2) et δ en fonction de M, pris dans l'ordre C, Ge, Si, Sn (ce classement sera justifié ultérieurement). Le dédoublement est dû à la différence d'énergie entre les doublets introduite par la conjugaison avec le cycle. L'une des bandes ne doit donc être soumise qu'à l'effet inductif de MMe_3 , et par suite être à peu près indépendante de M. C'est effectivement ce que l'on constate.

TABLEAU 1
SPECTRES PHOTOELECTRONIQUES DES DERIVES $p-ClC_6H_4MMe_3$

M	$\sigma(C-C)$	$3p$ Cl(1)	$3p$ Cl(2)	$\sigma(Cl)$	δ	π_1	π_2	π_3	$\overline{\pi_{2,3}}$	$\pi_2 - \pi_3$
C	16.58	11.26	11.26	11.26	0	10.76	9.51	8.82	9.17	0.69
Si	16.73	11.70	11.28	11.48	0.42	10.58	9.61	9.03	9.31	0.58
Ge	16.84	11.56	11.21	11.39	0.35	10.41	9.51	8.84	9.17	0.67
Sn	16.58	11.66	11.31	11.46	0.35	10.11	9.64	8.95	9.34	0.69

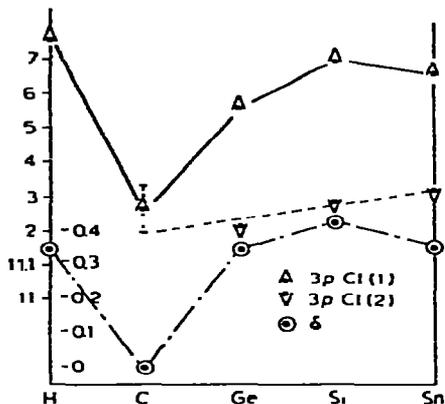


Fig. 2. Variation de la position des bandes 3p Cl en fonction de M.

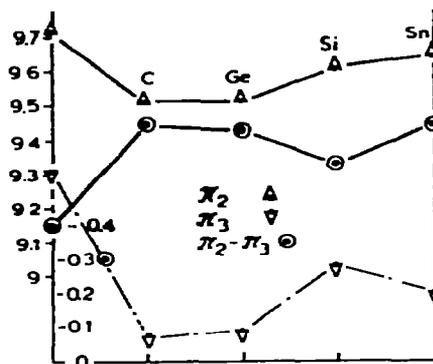
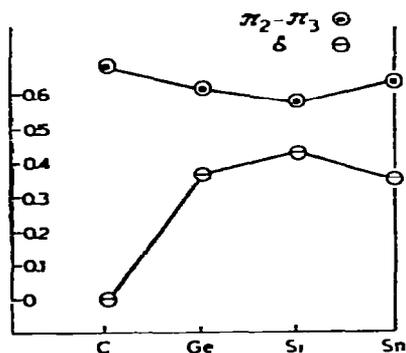


Fig. 3. Variation de la position des bandes benzéniques en fonction de M.

Bandes benzéniques

Une seule des orbitales e_{1g} possède la symétrie convenable pour interagir par conjugaison avec les orbitales du substituant. L'une des bandes π_2 , π_3 doit donc être plus sensible à la nature du substituant que l'autre qui n'est perturbée que par une modification générale de la densité électronique sur le cycle.

Si l'on classe les substituants dans le même ordre que ci-dessus (C, Ge, Si, Sn) et que l'on établit le même type de graphe (Fig. 3) que pour 3p Cl, on observe une tendance générale analogue: la bande π_2 est nettement moins sensible que la bande π_3 (entre les limites: 0.13 et 0.21 eV). Mais cette fois pour M = Si, la différence $\pi_2 - \pi_3$ est minimale et ceci est très important, car cela signifie que les électrons p apportés par le chlore sont récupérés par le silicium par effet ($p\pi - d\pi$) limitant la différence $\pi_2 - \pi_3$ en rapprochant le cycle de ce qu'il est dans le benzène. On a vu que c'est dans ce cas que la conjugaison du chlore est la plus grande. La différence correspondante $\pi_2 - \pi_3$ étant la plus faible, il faut que l'élément M soit le plus conjugué de la série. Ce que l'on voit nettement sur la Fig. 4 où on a porté à la fois δ et $\pi_2 - \pi_3$. Par rapport au chlorobenzène la valeur

Fig. 4. Variations de δ et de $\pi_2 - \pi_3$ en fonction de M.

moyenne $\overline{\pi_{2,3}}$ est abaissée, ce qui montre que l'effet (+I) l'emporte sur l'effet (-M).

Conclusion

Nous pensons avoir là un résultat très important, car l'effet ($p\pi-d\pi$) paraît être non seulement mis en évidence mais mesuré et de plus les interprétations des résultats de la NQR trouvent ici une indiscutable confirmation.

La bande π_1 (≈ 10 eV) varie de façon monotone dans la série, tout comme le moment quadripolaire, par suite probablement d'un subtil dosage des deux effets (+I) et (-M). La précision avec laquelle est connue la position de la bande $\sigma(C-C)$ est insuffisante pour spéculer sur sa variation.

Bibliographie

- 1 A.D. Baker, D.P. May et D.W. Turner, J. Chem. Soc., 13 (1968) 22.
- 2 Y. Vignollet, J.C. Maire, A.D. Baker et D.W. Turner, J. Organometal. Chem., 18 (1969) 349.
- 3 E.A.C. Lucken, S. Ardojomand, Y. Limouzin et J.C. Maire, J. Organometal. Chem., 37 (1973) 247.
- 4 A.L. Allred et E.G. Rochow, J. Inorg. Chem., 5 (1958) 269