

PRELIMINARY COMMUNICATION

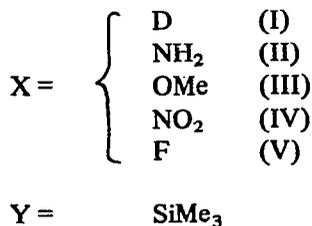
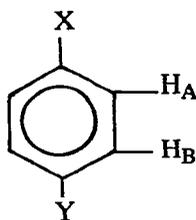
INTERACTIONS ENTRE L'ATOME DE SILICIUM ET LE NOYAU AROMATIQUE: DÉTERMINATION PAR RMN DE L'ÉLECTRONÉGATIVITÉ DU GROUPE SiMe_3

Y. VIGNOLLET et J.C. MAIRE

Laboratoire des Organométalliques, Faculté des Sciences, 13 - Marseille (13^o) (France)

(Reçu le 16 mai 1969)

La question de la participation des orbitales d a pu être étudiée par un certain nombre de méthodes spectroscopiques^{1,2,3}. Nous avons déjà pu montrer que dans les dérivés organiques du silicium comportant un groupe SiMe_3 directement lié à un noyau aromatique, la tendance de l'orbitale $3d$ du silicium à accepter des électrons venant du noyau ($\text{C}_\pi \rightarrow \text{Si}_d$) est plus que compensée* par l'effet électron-donneur des trois groupes méthyles^{4,5}. Cependant en étudiant une série de phényltriméthylsilanes substitués en *para* (I à V) nous avons pu établir que si un deuxième substituant, électron-donneur par résonance renforce l'effet de conjugaison, la contribution des orbitales d du silicium à une liaison $p_\pi-d_\pi$ devient importante. De plus, nous sommes en mesure de proposer la valeur 2.25 pour l'électronégativité du groupe SiMe_3 .



Dans ce type de composés, la constante de couplage *ortho* varie linéairement avec l'électronégativité⁶ E_X du substituant X, ainsi qu'il ressort du tableau 1 et de la fig.1 (droite continue).

TABLEAU 1

	X	E_X	E_{SiMe_3}	J_{AB} (Hz)
I	D	2.1	3.10	8
II	NH ₂	2.95	2.15	8.25
III	OMe	3.31	2.34	8.36
IV	NO ₂	3.7	2.35	8.15
V	F	4	(2.25) 2.8	8.63

*Ceci a pu être démontré en étudiant les spectres photoélectroniques des phényl et *p*-fluorophényltriméthylsilanes et le déplacement chimique de ¹⁴N dans les nitrophényltriméthylsilanes isomères.

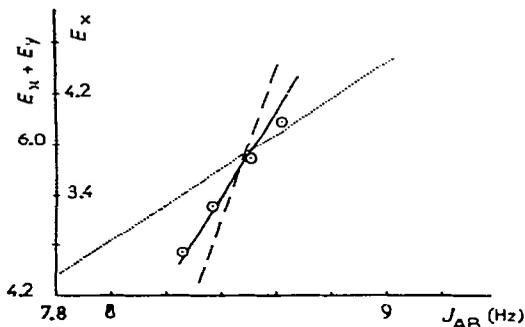


Fig.1. $\left. \begin{array}{l} \text{---} \\ \cdots \\ \text{---} \end{array} \right\} E_X + E_Y = f(J^O_{HH})$ (réf.7), voir le texte;
 ——— $E_X = f(J^O_{HH})$, avec $Y = \text{SiMe}_3$.

Cette constatation est en accord avec les résultats obtenus par Cox⁷, qui a observé dans les benzènes *para*-disubstitués une relation linéaire entre la constante de couplage J_{AB} et la somme des électronégativités E_X et E_Y des substituants X et Y.

Suivant l'interprétation de Cox, ces composés doivent être classés en deux catégories:

(a) si X et Y sont tous les deux donneurs d'électrons:

8.2 Hz $< J_{AB} < 8.7$ Hz (ligne tiretée sur la fig.1)

(b) si un substituant au moins est électron-accepteur:

7.8 Hz $< J_{AB} < 9.1$ Hz (ligne pointillée sur la fig.1)

Dans les deux cas, il y a une relation linéaire entre J_{AB} et la somme $E_X + E_Y$, mais dans le premier la pente de la droite $E_X + E_Y = f(J_{AB})$ est nettement plus importante. Si nous portons notre attention sur le composé I, on s'aperçoit que la valeur observée pour $J_{AB} = 8$ Hz est en dessous de la limite inférieure requise par la première catégorie. Donc, SiMe_3 devrait être considéré comme électron-attracteur. Cependant, la pente de la droite représentant nos résultats (ligne continue) est en complète opposition avec cette idée, ce qui n'est pas surprenant, compte tenu de la présence sur l'atome de silicium de trois groupes méthyles donneurs d'électrons. En fait, le déplacement d'électrons dans le sens $C\pi \rightarrow \text{Si}$ et l'effet inductif électron-donneur s'équilibrent.

Les résultats de Cox⁷ ont été alors utilisés pour estimer l'électronégativité du groupe SiMe_3 . Nous avons utilisé la ligne pointillée pour les composés I, II, III, V, et la ligne tiretée pour IV, puisque dans ce cas un des substituants est électron-accepteur, conjointement avec nos valeurs expérimentales de J_{AB} pour obtenir $E_X + E_{\text{SiMe}_3}$, et en déduire E_{SiMe_3} . Les valeurs obtenues figurent dans la troisième colonne du tableau 1. La première de ces valeurs est discutable car l'électronégativité utilisée pour le calcul est celle de H. Même si l'effet électronique de D est le même que celui de H⁸, d'autres effets peuvent intervenir pour perturber J_{AB} , et nous considérons la valeur de SiMe_3 obtenue comme trop grande. Les trois suivantes donnent $E_{\text{SiMe}_3} = 2.28 \pm 0.1$. La dernière, qui correspond à X = F est manifestement trop grande. Mais dans de tels systèmes, des études antérieures ont montré que le fluor doit être considéré comme un donneur d'électrons par résonance relativement fort^{9,10}, et de ce fait SiMe_3 est obligé de se comporter comme un accepteur. Mais alors dans le cas du composé V on doit utiliser la droite tiretée (deuxième catégorie) pour obtenir E_{SiMe_3} . On obtient alors la valeur 2.25 en parfait accord avec les

trois autres. De plus, des calculs théoriques non publiés¹¹, utilisant la méthode des "itérations tournantes", basée sur les électronégativités des atomes libres et, sur la formule de Pauling¹², nous ont amenés à une électronégativité calculée de 2.25 pour le groupe SiMe₃ lié à un cycle aromatique. L'interaction spin-spin entre protons adjacents sur un noyau aromatique procède principalement par l'intermédiaire des électrons σ et π ¹³. En introduisant un substituant sur le cycle, on perturbe la symétrie et les énergies des orbitales moléculaires, de sorte que la répartition des électrons σ est modifiée par effet inductif, et la délocalisation des électrons π par la variation des indices de liaison et de la densité électronique. De ce fait, J_{AB} peut être décrit en fonction de deux paramètres: le degré de délocalisation des orbitales π et l'électronégativité des substituants portés par le cycle. L'influence de la nature du substituant X sur J_{AB} peut donc s'expliquer par un effet inductif, mesuré par E_X . L'accord entre les valeurs calculées et mesurées de E_{SiMe_3} , bien que peut-être fortuit, est en faveur de cette idée. Mais, quand X = F, pour rendre compte de la valeur trouvée pour J_{AB} il faut admettre que SiMe₃ est accepteur d'électrons. Ceci n'est possible que par une participation notable d'une orbitale d de l'atome de silicium.

En conclusion, l'interaction entre le groupe SiMe₃ et un noyau aromatique auquel il est lié est principalement inductive. Mais quand un substituant fortement donneur d'électrons par résonance est introduit en position *para*, le silicium utilise ses orbitales $3d$ pour former une liaison $p\pi-d\pi$ avec le noyau phényle.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 D.E. Eaton et W.R. McLellan, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 2134
- 2 H. Wahrenkamp et H. Nöth, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 281
- 3 E.W. Randall et J.J. Zuckermann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3167
- 4 L. Goodman, A.H. Konstam et L.H. Sommer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1012
- 5 J.C. Maire, Y. Vignollet et M. Witanowski, *Chem. Commun.*, (1968) 1187
- 6 R.R. Fraser, *Can. J. Chem.*, 44 (1966) 2737
- 7 P.F. Cox, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 380
- 8 E.R. Thornton, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 17 (1966) 349
- 9 J.C. Maire, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 271
- 10 J.C. Maire et J.M. Angelelli, *Bull. Soc. Chim. France*, (1964) 2787
- 11 J. Marrot, 1968, non publié
- 12 L. Pauling, *J. Phys. Chem.*, 56 (1952) 361
- 13 H.H. McConnell, *J. Mol. Spectrosc.*, 1 (1957) 11