

ÉTUDE PAR RÉSONANCE QUADRIPOLAIRE DES COMPOSÉS DU TYPE $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{-MMe}_3$ (M=C, Si, Ge, Sn)

E. A. C. LUCKEN et S. ARDJOMAND

Département de Chimie Physique, Université de Genève, 30, Quai de l'Ecole de Médecine, 1211 Genève 4, (Suisse)

Y. LIMOUZIN et J. C. MAIRE

Laboratoire des Organométalliques, Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme, 13 Marseille (13°) (France)

(Reçu le 19 novembre 1971)

SUMMARY

The ^{35}Cl nuclear quadrupole resonance frequencies at 77°K of the series of compounds $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{-MMe}_3$ are reported (M=C, Si, Ge, Sn). The measurements are analysed in terms of the π character of the C-Cl bond. The closeness of the experimental values suggests similar structures for the C-Cl bond throughout the series.

RÉSUMÉ

La fréquence de résonance quadripolaire du noyau ^{35}Cl a été mesurée dans une série de dérivés du type $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{-MMe}_3$ (M=C, Si, Ge, Sn). Les différences très faibles observées entre les résultats montrent que la liaison C-Cl a la même structure dans les quatre composés.

INTRODUCTION

Parmi les méthodes spectroscopiques qui permettent d'avoir accès à la répartition des électrons dans une molécule, la résonance quadripolaire nucléaire¹ est peut-être une des moins utilisée. Cependant, les atomes ^{35}Cl ² et ^{14}N ³ se prêtent très bien à ce genre de mesures et dans le cadre de nos travaux sur l'interaction entre l'atome de métal et le noyau phényle dans les dérivés aromatiques des éléments du quatrième groupe et plus particulièrement sur les effets ($p_\pi\text{-}d_\pi$), nous avons mesuré la constante de couplage en résonance quadripolaire des atomes de chlore ^{35}Cl dans les composés du type $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{-M(CH}_3)_3$. M étant un élément du groupe IVb: M=C, Si, Ge, Sn. En nous basant sur la théorie de Townes et Dailey⁴, nous avons pu calculer le degré de liaison π de la liaison C-Cl.

RÉSULTATS

Les fréquences et les constantes de couplages (e^2Qq) obtenues à $T=77^\circ\text{K}$ sont rassemblées dans le Tableau 1.

TABLEAU 1

Produits	ν (MHz)	$e^2 \cdot Q \cdot q$ (MHz)
<i>p</i> -t-Bu-C ₆ H ₄ -Cl	34.261	(-)68.522
<i>p</i> -Me ₃ Si-C ₆ H ₄ -Cl	34.428	(-)68.856
<i>p</i> -Me ₃ Ge-C ₆ H ₄ -Cl	34.465	(-)68.930
C ₆ H ₅ -Cl	34.60	(-)69.2
<i>p</i> -Me ₃ Sn-C ₆ H ₄ -Cl	34.663	(-)69.326

Si le gradient de champ électrique a une symétrie axiale, la constante de couplage quadripolaire ($e^2 Q q$) est donnée pour un atome de chlore (spin 3/2), par la formule (1):

$$\nu = \frac{e^2 \cdot Q \cdot q}{2} \quad (1)$$

où ν est la fréquence mesurée (voir Tableau 1).

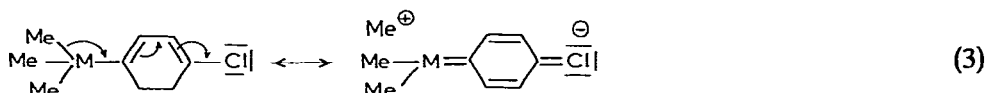
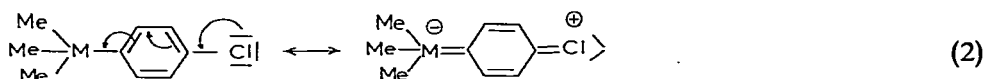
Si cette condition n'est pas remplie, il s'introduit un paramètre d'asymétrie η , et la formule (1) devient (1'):

$$\nu = \frac{1}{2} e^2 \cdot Q \cdot q \cdot \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1')$$

Nous avons négligé le terme η^2 , faute de pouvoir l'évaluer. A cause de cette approximation, la discussion terminale sera empreinte d'une certaine incertitude. Cependant, si on considère chaque composé individuellement, les valeurs de η dans la série étudiée, seront très proches les unes des autres et l'erreur relative sera faible et les comparaisons valables.

DISCUSSION

On peut écrire pour les composés étudiés les formes canoniques suivantes :



Dans les formules (2) les électrons π du noyau aromatique interagissent aussi bien avec les électrons p de l'atome de chlore voisin, qu'avec les orbitales d non occupées de l'atome M tandis que les formules (3) font appel à une hyperconjugaison. Dans les deux cas, on observe une augmentation du caractère de liaison double de la liaison carbone-chlore.

Les résultats peuvent être exploités de plusieurs façons. Notons tout d'abord que bien que les valeurs obtenues pour les quatre composés soient peu différentes,

elles présentent cependant une régularité dans la série. Si on se réfère aux travaux antérieurs sur les chlorobenzènes, on peut appliquer dans notre série la relation proposée par Bray et Barnes⁵;

$$f_{(\text{MHz})} = 1.024\sigma + 34.826$$

ce qui conduit aux valeurs de σ suivantes: $\text{CMe}_3 -0.55$, $\text{SiMe}_3 -0.394$, $\text{GeMe}_3 -0.353$ et $\text{SnMe}_3 -0.159$.

Nous ne pensons pas qu'il soit possible d'attribuer une valeur fixe à $\sigma\text{-SiMe}_3$, car l'interaction avec le noyau aromatique dépend trop largement du subsituant qui est en *para*, cependant nous avons mesuré⁶ -0.37 dans le (*p*-tolyl)triméthylsilane.

Pour CMe_3 , on admet une valeur de σ comprise entre -0.1 et -0.275 qui n'est pas en accord avec cette interprétation des spectres.

Une méthode plus élaborée consiste à exploiter la théorie de Townes et Dailey⁴ qui relie le rapport des couplages quadripolaires d'un atome dans une molécule M et de ce même atome libre à l'ionicté (i), et au pourcentage de liaison double (π), de la liaison qui lie le chlore au reste de la molécule.

On peut montrer⁷ que pour un atome monocoordonné, tel que le chlore, le couplage quadripolaire est lié aux populations ρ_x , ρ_y et ρ_z des orbitales p de valence, respectivement, π (p_x et p_y) et σ (p_z), par la formule:

$$\frac{(e^2 \cdot Q \cdot q)}{(e^2 \cdot Q \cdot q)_{\text{at}}} = \rho_z - \frac{1}{2}(\rho_x + \rho_y)$$

$$\frac{\eta(e^2 \cdot Q \cdot q)}{(e^2 \cdot Q \cdot q)_{\text{at}}} = \frac{3}{2}(\rho_x - \rho_y)$$

Si l'atome forme une liaison simple de caractère ionique, i , le chlore portant la charge négative:

$$\frac{(e^2 \cdot Q \cdot q)}{(e^2 \cdot Q \cdot q)_{\text{at}}} = -(1-i)$$

$$\eta = 0$$

Si une des orbitales π forme une liaison double partielle, fraction π :

$$\frac{(e^2 \cdot Q \cdot q)}{(e^2 \cdot Q \cdot q)_{\text{at}}} = -(1-i-\pi)$$

$$\pi = \frac{2}{3}\eta \cdot \frac{(e^2 \cdot Q \cdot q)}{(e^2 \cdot Q \cdot q)_{\text{at}}}$$

Il faudrait cependant tenir compte d'un éventuel caractère s de la liaison C-Cl et écrire:

$$\frac{(e^2 \cdot q \cdot Q)}{(e^2 \cdot q \cdot Q)_{\text{at}}} = -[(1-\alpha^2) \cdot (1-i) - \pi]$$

Dans le cas du chlore, il a été montré⁸ que α est négligeable quand l'électronégativité de l'atome auquel il est lié ne diffère pas de celle du chlore (3.0) de plus de 0.25 unité, l'électronégativité du carbone sp^2 est de 2.75⁹. Celle d'un carbone aromatique

est probablement plus faible, mais de toute façon, nous ne pourrions que négliger α faute de pouvoir l'estimer.

Nous n'avons pas pu mesurer les valeurs des paramètres d'asymétrie dans les substances étudiées ici ; cependant, pour plusieurs chlorobenzènes *para*-disubstitués la valeur de η est comprise entre 0.05 (*p*-amino chlorobenzène) à 0.08 (acide *p*-chlorobenzoïque)¹⁰ ce qui implique une valeur de π comprise entre 0.02 et 0.03.

Dans la série étudiée, il est peu probable que η dépasse 0.1 et la variation de η à l'intérieur de cette série est certainement faible. Par rapport au dérivé tert-butyle, la somme ($\Delta\pi + \Delta i$) diminue de 0.0030 pour $M = \text{Si}$, 0.0036 pour $M = \text{Ge}$ et 0.0072 pour $M = \text{Sn}$. Cette variation est trop faible pour qu'il soit possible de proposer une hypothèse acceptable quant à la manière dont l'une de ces deux quantités, Δi ou $\Delta\pi$, évolue afin d'en déduire la valeur de l'autre. Au contraire, tout semble indiquer que dans ces composés la liaison C-Cl garde sensiblement les mêmes caractéristiques, indépendamment de la nature du groupement en *para*.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. A. Smith, *J. Chem. Ed.*, 48 (1971) 39, A77, A147, A243 ; M. H. Cohen et F. Reif, *Solid State Phys.*, 5 (1957) 221 ; T. P. Das et E. L. Hahn, *Solid State Phys.*, suppl. 1 (1958) 1 ; E. Serocco, *Advan. Chem. Phys.*, 5 (1963) 319 ; D. A. Jeffrey et T. Sakurai, *Progr. Solid State Chem.*, 1 (1964) 380.
- 2 E. A. C. Lucken, *Tetrahedron*, 19 suppl. 2 (1963) 123.
- 3 L. Guibe et E. A. C. Lucken, *Mol. Phys.*, 14 (1968) 79.
- 4 C. H. Townes et B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949) 782.
- 5 P. J. Bray et R. G. Barnes, *J. Chem. Phys.*, 27 (1957) 551.
- 6 J. M. Angelelli, J. C. Maire et Y. Vignollet, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 313.
- 7 C. H. Townes et B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949) 782.
- 8 H. Heel et W. Zeil, *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 692.
- 9 L. Pauling, *The nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1960, p. 98.
- 10 V. Rehn et K. Oni, *J. Phys. Soc. Jap.* 15 (1960) 1064.

J. Organometal. Chem., 37 (1972)