

Journal of Organometallic Chemistry, 131 (1977) 365–370
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

COMPOSES ORGANOMETALLIQUES A CYCLE MOYEN

V *. MISE EN EVIDENCE PAR SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE D'UNE INTERACTION TRANSANNULAIRE $n(\text{O})-3d(\text{Si})$ ET $n(\text{O})-4d(\text{Ge})$

G. GUIMON, G. PFISTER-GUILLOUZO,

*Institut Universitaire de Recherche Scientifique, Laboratoire de Chimie Organique Physique,
 B.P. 523, 64010 Pau-Université (France)*

A. FAUCHER, P. MAZEROLLES,

*Université Paul Sabatier, Laboratoire des Organométalliques (F.L.O.S.), 31077 Toulouse
 Cédex (France)*

et Y. LIMOUZIN

*Laboratoire des Organométalliques (F.L.O.S.), Faculté des Sciences et Techniques, 13397
 Marseille Cédex 4 (France)*

(Reçu le 3 novembre 1976)

Summary

A photoelectron spectroscopic study of a series of silacyclanones showed evidence of a through ring $2p(\text{O}) \rightarrow 3d(\text{Si})$ interaction when the ring is at least nine membered. A similar interaction has been observed in an eleven membered germacyclanone.

Résumé

L'étude en spectroscopie photoélectronique d'une série de silacyclanones fait apparaître une interaction transannulaire $2p(\text{O}) \rightarrow 3d(\text{Si})$ dans les cycles de taille moyenne (9 à 13 chaînons). Une interaction semblable a été également mise en évidence dans une cétone germaniée à onze chaînons.

Par suite de la forme compacte caractéristique des cycles de taille moyenne (9 à 13 chaînons), la proximité dans l'espace d'un hétéroatome intracyclique et d'une fonction située sur le bord opposé du cycle pourra donner lieu à des

* Partie IV: ref. 2.

interactions et à des réactions transannulaires. C'est ainsi que des réactions de cyclisation intramoléculaire (déshydrocondensation [1] et hydrogermylation [2]) ont pu être réalisées sur des dérivés germaniés fonctionnels à onze chaînons:



Nous avons envisagé une étude en spectroscopie photoélectronique d'une série de diméthylsilacyclanonnes homologues, en vue de détecter et d'évaluer l'interaction dans l'espace $2p(\text{O})-3d(\text{Si})$ en fonction de la taille du cycle.

Des travaux antérieurs ont mis en évidence l'existence d'une interaction $2p_\pi-3d_\pi$ dans le cas des vinylsilanes. Dans le cadre d'un schéma perturbatif [3,4] l'importance de cette interaction est fonction du recouvrement entre les deux orbitales, donc de la proximité de l'atome de silicium et de la double liaison. C'est ainsi qu'elle semble ne pas exister dans le cas des alkylsilanes [5-9] et des silacyclopentènes-3 [10,11].

Une telle interaction entre les orbitales vacantes ($3d$) et des orbitales doublement occupées ($2p$) se traduira par une stabilisation des orbitales occupées, stabilisation qui sera donc fonction d'une part de l'importance du recouvrement entre les orbitales p et d , et, d'autre part de l'écart énergétique existant entre ces orbitales. La spectroscopie photoélectronique semblait donc une technique bien adaptée à ce problème, puisque dans le cas des silacyclanonnes elle permet de suivre l'évolution de la bande associée à l'ionisation d'un électron localisé

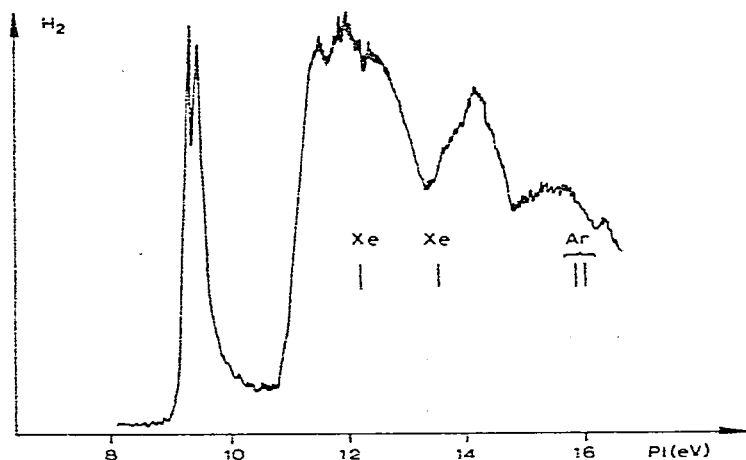


Fig. 1. Spectre photoélectronique de la cyclohexanone.

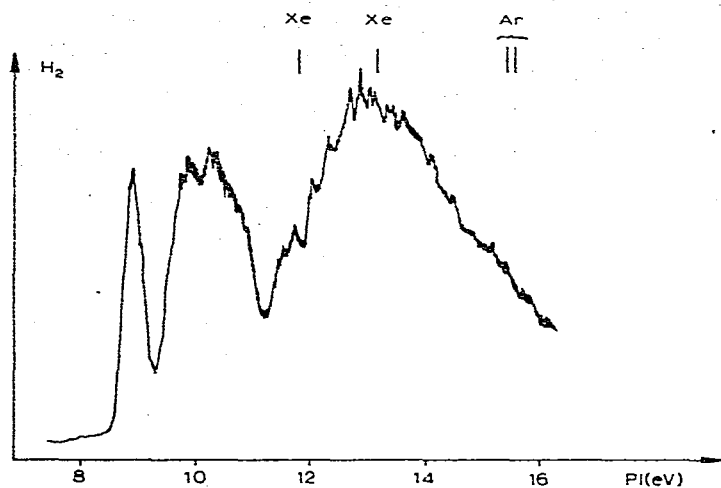


Fig. 2. Spectre photoélectronique de la diméthylsilacyclohexanone.

sur la paire libre $n(O)$ de l'oxygène du groupement carbonyle.

Dans ce travail, nous avons analysé les spectres photoélectroniques de la diméthylsilacyclohexanone (Fig. 2) et des silacyclanones de taille moyenne (cycles à 9, 10, 11 et 13 chaînons) (Fig. 3). Parallèlement, nous avons examiné les spectres des cyclanones correspondantes. Les premiers potentiels d'ionisation verticaux de ces composés sont reportés dans le Tableau 1.

Pour toutes les cyclanones, la première bande (Fig. 1) est associée à la perte d'un électron non liant de la paire libre σ de l'atome d'oxygène. La structure vibrationnelle correspondant à la vibration de valence $\nu(C=O)$ est pour les cycles carbonés d'environ 1100 cm^{-1} . Ce premier potentiel d'ionisation est abaissé lorsque la taille du cycle augmente (9.19 eV pour la cyclohexanone, 8.96 eV pour la cycloundécane) conséquence logique de l'effet d'hyperconjugaison

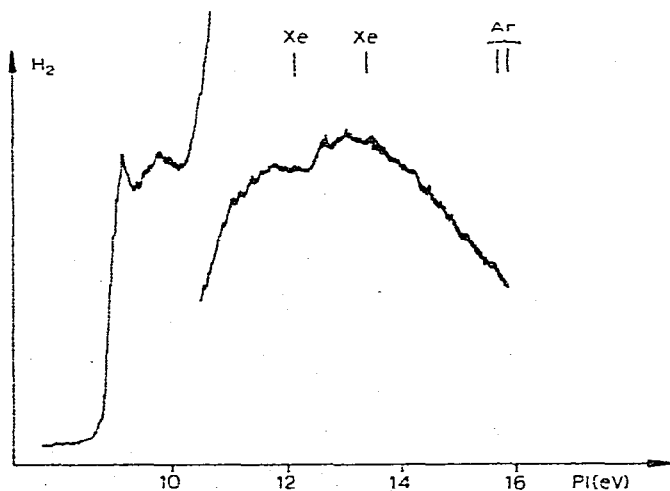
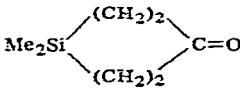
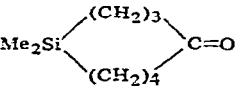
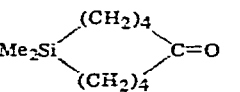
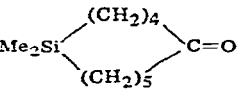
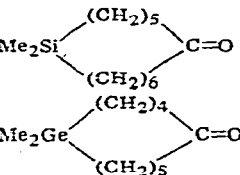


Fig. 3. Spectre photoélectronique de la diméthylsilacyclononanone.

TABLEAU 1

POTENTIELS D'IONISATION VERTICAUX (eV) DE QUELQUES CYCLANONES, SILA- ET GERMA-CYCLANONES

Cyclanones	Silacyclanones		
	$PI_V n(O)$		$PI_V n(O)$ $PI_V \sigma(C-Si)$
$(CH_2)_5C=O$	9.19		9.19 10.2 10.5 10.9
$(CH_2)_6C=O$	9.13		
$(CH_2)_7C=O$	9.09		
$(CH_2)_8C=O$	9.06		9.18 9.7 10.
$(CH_2)_9C=O$	9.05		9.16 9.7 10.
$(CH_2)_{10}C=O$	8.96		9.11 9.6 9.9
$(CH_2)_{11}C=O$	9.15		
$(CH_2)_{12}C=O$	9.20		9.25 9.9
			9.4

entre les orbitales $\sigma(C-C)$ et $n(O)$. Dans le cas des cycles à 12 et 13 chaînons, la stabilisation observée de l'orbitale $n(O)$ ne peut s'interpréter que par une modification structurale entraînant une interaction différente entre l'orbitale ruban du cycle [12] et la paire libre du groupement carbonyle. De la même façon, pour les silacyclanones (Fig. 2 et 3), le premier potentiel d'ionisation observé correspond à l'ionisation de la paire libre de l'oxygène. La structure vibrationnelle observée est d'environ 700 cm^{-1} , ce qui traduit vraisemblablement un couplage plus accentué dans ces composés entre la liaison $C=O$ et le cycle.

Après la première bande (9.19 eV) associée à l'ionisation d'un électron de la paire libre σ de l'oxygène, la diméthylsilacyclohexanone présente un massif large qui correspond au recouvrement partiel de trois bandes sont les maxima sont observés à 10.2, 10.5 et 10.9 eV (la précision de ces mesures est naturellement plus faible que celle du premier potentiel d'ionisation). Ces valeurs sont à rapprocher de celles associées à l'arrachement d'électrons localisés sur les liaisons $\sigma(Si-C)$ dans le diméthylsilacyclopentène-3 (10, 10.5 et 10.9 eV) [10], dans le diméthylsilacyclopentane (9.75, 10.1 et 10.6 eV) [13] et dans le tétraméthylsilane (10.29, 10.62 et 10.9 eV) [14].

Si l'on ne tient compte que des seules orbitales moléculaires occupées, l'agrandissement du cycle doit avoir un effet déstabilisant sur les dernières d'entre elles

($n(\text{O})$, $\sigma(\text{C}-\text{C})$ et $\sigma(\text{Si}-\text{C})$). C'est bien ce que l'on observe dans le cas des cycles carbonés (à l'exception nous l'avons remarqué des cycles à 12 et 13 chaînons). Cette déstabilisation (correspondant à une diminution des potentiels d'ionisation associés à ces orbitales) est naturellement plus importante pour les orbitales σ localisées sur le cycle ($\sigma(\text{C}-\text{C})$ et $\sigma(\text{Si}-\text{C})$) que pour l'orbitale non liante $n(\text{O})$ qui passe de 9.19 eV dans la cyclohexanone à 9.06 eV dans le cycle à 9 chaînons. Or, on observe pour les silacyclanones à partir de 9 chaînons une déstabilisation moindre du premier potentiel que celle observée pour les cyclanones correspondantes. Ceci ne peut être expliqué que par une légère interaction $n(\text{O})-3d_\sigma$ dans les cycles moyens, due à la proximité plus grande des deux hétéroatomes, qui compense l'effet d'hyperconjugaison. Cette interaction induit un léger transfert de charge de l'orbitale $n(\text{O})$ aux orbitales $3d_\sigma$ c'est-à-dire de l'oxygène vers le silicium. Cet apport a comme conséquence d'abaisser les potentiels d'ionisation associés aux liaisons $\sigma(\text{Si}-\text{C})$. Cet effet s'ajoute à celui causé par l'allongement de la chaîne carbonée (effet d'hyperconjugaison), ce qui explique le fort déplacement de la seconde bande lorsqu'on passe du cycle à 6 chaînons (10.2 eV) au cycle à 9 chaînons (9.7 eV). Pour les cycles à 10 et 11 chaînons le comportement est sensiblement identique, ce qui traduit une interaction du même ordre. Pour la silacyclanone à 13 chaînons, les modifications structurales invoquées dans le dérivé carboné entraînent une plus faible interaction $n(\text{O})-d_\sigma$ dans ce composé comme le traduisent la faible stabilisation du potentiel d'ionisation $n(\text{O})$ (0.05 eV) et la déstabilisation moindre de la bande associée à l'ionisation des orbitales $\sigma(\text{C}-\text{Si})$.

Nous avons également enregistré le spectre de la diméthylgermacycloundécane. Ce spectre présente une première bande toujours associée à l'orbitale $n(\text{O})$ à 9.4 eV (Tableau 1), bande qui est donc nettement déplacée vers les hauts potentiels par rapport aux cyclanones et aux silacyclanones correspondantes. Or, Schweig et al. [10] ont remarqué que la substitution d'un atome de silicium par un atome de germanium dans un cycle penténique (où l'interaction $p_\pi-d_\pi$ est pratiquement inexistante) n'avait aucune incidence sur le potentiel d'ionisation associé à l'orbitale $2p_\pi$. On peut donc penser qu'en première approximation, il en est de même dans les cyclanones. La stabilisation de la dernière orbitale occupée $n(\text{O})$ de la germacyclanone ne peut alors s'expliquer que par une interaction $n(\text{O})-4d_\sigma$, nettement plus importante que celle observée dans les homologues siliciés.

Enfin, il est intéressant de comparer nos résultats à ceux obtenus par Brown [15] pour les tertiobutylacétone et triméthylsilylacétone qui présentent un premier potentiel d'ionisation $n(\text{O})$ respectivement à 9.24 eV et 8.64 eV. Cette différence s'interprète par un effet d'hyperconjugaison (interaction $\sigma(\text{CH}_3)-n(\text{O})$), nettement plus élevé dans le composé silicié et qui masque l'interaction possible $p-d$. Cette interaction déstabilisante $\sigma(\text{Si}-\text{C})-n(\text{O})$, particulièrement élevée pour de tels composés où l'atome de silicium est en position α du groupement carbonyle s'atténue fortement dans les silacyclanones. Dans ces composés par contre, l'interaction $n(\text{O})-d_\sigma$ reste non négligeable et peut alors être observée expérimentalement.

Conditions expérimentales

Les spectres photoélectroniques ont été enregistrés sur un appareil Perkin—Elmer PS 18 et calibrés à l'aide des doublets $^2p_{1/2}$ et $^2p_{3/2}$ du xénon (12.13 et 13.43 eV) et de l'argon (15.76 et 15.93 eV). La précision des mesures avoisine les 3×10^{-2} eV pour les premiers pics.

Bibliographie

- 1 P. Mazerolles et A. Faucher, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 195.
- 2 P. Mazerolles et A. Faucher, *J. Organometal. Chem.*, 85 (1975) 159.
- 3 M.J.S. Dewar, *The molecular orbital theory of organic chemistry*, McGraw Hill, New York, 1969.
- 4 L. Libit et R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 1370.
- 5 H. Bock et H. Seidl, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 87.
- 6 U. Weidner et A. Schweig, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) C29; *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 261.
- 7 U. Weidner et A. Schweig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 11 (1972) 146.
- 8 E.D. Bach et P.A. Scherr, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 1099.
- 9 M. Horn et J.N. Murrell, *J. Organometal. Chem.*, 70 (1974) 51.
- 10 A. Schweig, U. Weidner et G. Manuel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 11 (1972) 837.
- 11 I. Bertoli, S. Craddock, E.A.V. Ebsworth et R. Whiteford, *J. Chem. Soc., Dalton*, (1976) 937.
- 12 N.S. Zefirov, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 1087.
- 13 C.S. Cundy, M.F. Lappert, J.B. Pedley, W. Schmidt et B.T. Wilkins, *J. Organometal. Chem.*, 51 (1973) 99.
- 14 A.E. Jonas, G.K. Schweitzer, F.A. Grimm et T.A. Carlson, *J. Electron. Spectrosc.*, 1 (1972) 29.
- 15 R.S. Brown, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 2446.