

Journal of Organometallic Chemistry, 105 (1976) 179–182
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SPECTRES PHOTOELECTRONIQUES DES COMPOSES ORGANOMETALLIQUES.

II *. EFFET $p_{\pi}-d_{\pi}$ ENTRE LE NOYAU AROMATIQUE ET L'ATOME DE SILICIUM

Y. LIMOUZIN et J.C. MAIRE

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

(Reçu le 1er juillet 1975)

Summary

UV photoelectron spectra of the compounds $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ ($X = \text{H, F, Cl, Br, MeO, NO}_2, \text{SiMe}_3$) have been recorded. The variation of the benzenoid bands in the series clearly indicates that $p_{\pi}-d_{\pi}$ effect is important when X is an electron releasing group.

Résumé

Les spectres photoélectroniques des dérivés du type $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ ($X = \text{H, F, Cl, Br, MeO, NO}_2, \text{SiMe}_3$) ont été enregistrés. La variation des bandes benzéniques montre un effet $p_{\pi}-d_{\pi}$ important quand X est un groupe électron donneur.

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 pre-

* Pour la partie I, voir réf. 2.

TABLEAU 1

SPECTRES PHOTOELECTRONIQUES DES DERIVES p -X-C₆H₄-SiMe₃

| X | $\sigma_p(X)^a$ | $\sigma(C-C)$ | π_1 | π_2 | π_3 | $\Delta = \pi_2 - \pi_3$ | $\Delta_X = (\pi_2 - \pi_3)X$ |
|---------------------------------|---------------------|---------------|--------------|---------|---------|--------------------------|-------------------------------|
| NO ₂ ^b | 0.778 | 16.6 | 10.98 | 9.80 | 9.80 | 0 | 0 |
| Br ^c | +0.232 ^g | 16.61 | 10.15 | 9.31 | 8.67 | 0.64 | 0.53 |
| Cl ^b | +0.227 ^f | 16.73 | 10.58 | 9.61 | 9.01 | 0.6 | 0.4 |
| F ^b | +0.062 | ^d | ^d | 9.5 | 9.0 | 0.5 | 0.3 |
| H ^b | 0 | ^d | ^d | 9.0 | 9.0 | 0 | 0 |
| Me ₃ Si ^b | -0.05 | 16.3 | 11.03 | 9.78 | 8.98 | 0.8 | 0 |
| MeO ^c | -0.268 | ^e | 10.17 | 9.27 | 8.47 | 0.8 | 0.83 |

^a Voir [3]. ^b Réf. N₂. ^c Réf. Argon. ^d Spectre enregistré seulement de 7.5 à 11.5 eV. ^e Bande non observée.

^f Bande 2p(Cl) à 11.30 et 11.68 (C₆H₅-Cl: 11.42 et 11.76). ^g Bande 3p(Br) à 10.47 et 11.18 (C₆H₅-Br: 10.65 et 11.20).

mier résultat est de lever la dégénérescence de π_2 et π_3 . On observe donc un doublement de la bande à 9.40 eV.

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.

Les possibilités offertes par cette méthode dans le domaine des dérivés organométalliques aromatiques ont déjà été exposées [2] et des résultats ont déjà été publiés sur le phényltriméthylsilane et son dérivé *para*-fluoré, ainsi que sur les composés du type p -ClC₆H₄MMe₃ (M = C, Si, Ge, Sn).

Le présent travail porte sur une série de composés disubstitués dans laquelle le substituant organométallique reste constant (SiMe₃) et où on fait varier le deuxième substituant X.

Résultats

Les résultats et les données nécessaires à la discussion sont rassemblés dans le Tableau 1, où on a fait figurer en plus des potentiels d'ionisation ($\sigma(C-C)$, π_1 , π_2 et π_3), les différences $\Delta = \pi_2 - \pi_3$ [2] et $\Delta_X = (\pi_2 - \pi_3)X$ (valeur correspondante pour le dérivé monosubstitué C₆H₅-X). Les spectres correspondant à X = Br, MeO, NO₂, SiMe₃) sont donnés à titre d'exemple dans les Figures 1A et 1B. (Les échelles sont différentes.)

Discussion

Les informations obtenues sur π_1 ainsi que sur la bande aux environs de 16 eV sont insuffisantes pour entreprendre une discussion. En revanche, π_2 et π_3 présentent une variation très nette avec la nature de X.

On admet généralement [1] que $\Delta = \pi_2 - \pi_3$ n'est important que si au moins l'un des substituants est donneur par résonance et nous en avons tiré argument pour dire que dans le composé p -FC₆H₄SiMe₃, le groupe triméthylsilyle est accepteur. Dans ce cas, Δ est assez grand: 0.5 eV, ce qui impose que F soit donneur, même si globalement l'effet +I du silicium l'emporte pour donner à π_3 , une valeur inférieure: 9.0 à celle du benzène: 9.4 eV.

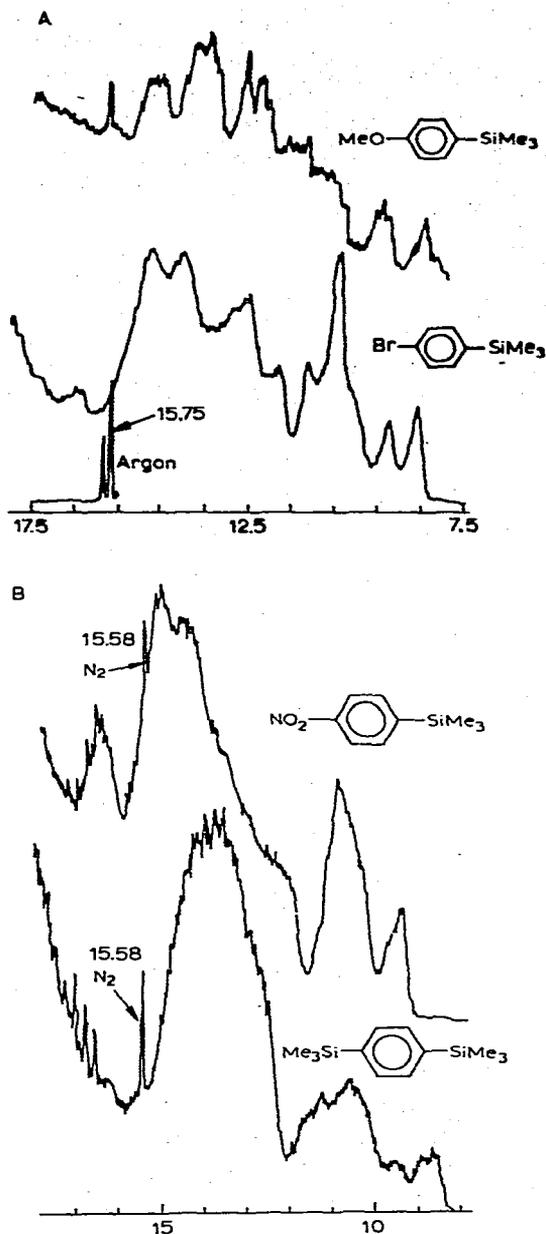


Fig. 1. Spectres photoélectroniques de triméthylsilylbenzènes *para*-substitués.

Dans la série étudiée, Δ est peu différent de ce qu'il est dans le dérivé C_6H_5X correspondant, à peu près 0.2 eV de plus; mais π_3 est toujours inférieur à 9.4 eV, ce qui montre que l'effet de $SiMe_3$ sur la différence $\pi_2 - \pi_3$ est faible, mais que le groupe triméthylsilyle a un effet $+I$ qui est supérieur à l'effet $-M$.

Il est évident que deux cas sont singuliers dans la série: c'est le cas où $X = NO_2$, par le maintien de la dégénérescence de π_2 et π_3 , alors que le groupe NO_2

TABLEAU 2
LES VALEURS DES BANDES I_1 ET I_2

| | $\frac{I_1 + I_2}{2}$ | I_1 | I_2 | δ |
|---------------------------------------|-----------------------|-------|-------|----------|
| ClC_6H_5 | 11.59 | 11.42 | 11.76 | 0.34 |
| $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ | 11.49 | 11.28 | 11.70 | 0.38 |
| BrC_6H_5 | 10.92 | 10.65 | 11.20 | 0.55 |
| $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ | 10.87 | 10.47 | 11.18 | 0.71 |

est connu pour avoir une influence électronique importante. Mais dans ce cas, la loi d'additivité [1] relative à $\pi_2 - \pi_3$ est satisfaite puisque pour $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_3$, Δ est nul comme pour $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.

Tout aussi surprenant est le cas de $p\text{-Me}_3\text{Si-C}_6\text{H}_4\text{-SiMe}_3$. La loi d'additivité prévoit $\Delta = 0$, et on observe 0.8 eV, ce qui est très important.

Il n'existe pas de rapport évident entre la constante σ_p du substituant X et π_2 , π_3 ou $\pi_2 - \pi_3$. On peut cependant noter que π_2 et π_3 ne sont pas également sensibles à l'effet de X, puisque π_2 varie entre 9.80 et 9.27 et π_3 entre 9.80 et 8.47 eV. Des deux orbitales correspondant à π_2 et π_3 (symétrie e_{1g}), celle qui est la plus sensible à la nature de X est évidemment celle pour laquelle le plan de symétrie passant par X n'est pas nodal.

Les composés où X = Cl et Br font apparaître des bandes correspondant aux électrons p de l'halogène. Il y a à chaque fois deux bandes que nous noterons I_1 et I_2 . L'écart d'énergie entre I_1 et I_2 sera noté δ . Dans le Tableau 2 ont été incluses les valeurs relatives à $\text{C}_6\text{H}_5\text{-X}$ (X = Cl, Br) et c'est de leur comparaison avec leurs valeurs observées pour $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ qu'on peut tirer des renseignements intéressants.

La différence δ montre que les orbitales non liantes p du chlore ne sont pas équivalentes et δ peut donc mesurer la conjugaison entre ces paires d'électrons et le cycle. La conjugaison se trouve, nettement pour le brome, faiblement pour le chlore, accrue par la présence du groupe SiMe_3 , ce qui ne peut se faire que par un effet $p_\pi\text{-}d_\pi$.

La valeur moyenne de I_1 et I_2 reflète le déplacement de ces doublets, tant par effet $+I$ que par effet $-M$. On voit que l'effet global du groupe SiMe_3 est, dans les deux cas, de rendre plus libres les électrons de l'halogène donc de fournir des électrons au système et ce, surtout dans le cas du dérivé chloré, ce qui montre que malgré tout l'effet $+I$ du silicium l'emporte sur son effet $-M$.

Bibliographie

- 1 A.D. Baker, D.P. May et D.W. Turner, J. Chem. Soc., 13 (1968) 22.
- 2 Y. Limouzin et J.C. Maire, J. Organometal. Chem., 92 (1975) 169.
- 3 C.G. Swain et E.C. Lupton, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1969) 4328.