

Preliminary communication

DIFFUSION RAYLEIGH DEPOLARISEE EN SERIE ORGANOSILICIQUE

I. ANISOTROPIES OPTIQUES DE LIAISONS ET DE GROUPES ORGANIQUES ET ORGANOSILICIQUES

M. BORDEAU*, E. FRANNET

*Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Etain associé au CNRS
 No. 35, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence (France)*

et C. CLEMENT

Centre de Recherches Paul Pascal, 33405 Talence (France)

(Reçu le 12 décembre 1978)

Summary

The authors show that C—H, C=C, C—O, C—N, Z—CMe₃ (Z = C_{sp}³, C_{Ph}, N, O), C_{Ph}—Me, C_{Ph}—SiMe₃ and N_{py}—SiMe₃ bond optical anisotropies are positive as for the C—C bond.

Cette étude portant sur des anisotropies optiques de liaisons organiques et organosiliciques, est effectuée dans le cadre d'un travail dont l'objectif est la détermination de structures de composés organosiliciés au moyen de la diffusion Rayleigh dépolarisée (*DRD*); en effet, d'une façon générale, cette technique [1—4] permet d'atteindre directement l'anisotropie optique moléculaire (*AOM*) γ^2 qui est une grandeur sensible à la structure électronique et géométrique des molécules.

Les *AOM* γ^2 sont des fonctions du second degré des anisotropies optiques (*AO*) de liaisons ou de groupes $\gamma(A-B)$ supposés de révolution [2]. La résolution des équations du second degré obtenues en égalant les valeurs calculées et expérimentales, conduit en général à deux racines; une seule d'entre elles ayant un sens physique, nous avons recherché des critères permettant de choisir la bonne racine. A partir du fait que les polarisabilités optiques principales α_{\parallel} et α_{\perp} d'une liaison A—B sont positives par nature nous avons défini, ainsi que nous le développerons dans un prochain mémoire [5], les limites physiques d'existence des γ , ce qui constitue notre critère de base. (Par définition: $\gamma(A-B) = \alpha_{\parallel}^{A-B} - \alpha_{\perp}^{A-B}$).

Nous avons tout d'abord constaté que les valeurs positives antérieurement utilisées pour les *AO* des liaisons au carbone C—H, C=C [2,6], C—O [7,8], C—N [9 et ce travail] correspondaient bien à la racine physique que permet de retenir

l'utilisation de notre critère de base. Nous avons ensuite montré qu'étaient également positives les AO des groupes Z-t-Bu ($Z = C_{sp^3}$, C_{Ph} , N, O), $C_{Ph}-SiMe_3$, $N_{py}-SiMe_3$ (C_{Ph} , N_{py} : respectivement C du benzène et N du pyrrole).

Les précédents résultats sont obtenus à l'aide de deux méthodes: la première consistant en l'application directe du critère de base et la seconde nécessitant l'utilisation de critères complémentaires.

1. L'application directe de notre critère de base permet de montrer sans ambiguïté que les AO des liaisons C-H, C=C et des groupes $C_{Ph}-Me$, $C_{Ph}-t-Bu$, $C_{Ph}-SiMe_3$ et $N_{py}-SiMe_3$ sont positives; leurs valeurs sont rassemblées dans le Tableau 1.

2. (a) Veselov et Régner ont montré théoriquement que l'AO de la liaison C-C(γ_C) était positive [10]*. Cette condition implique, d'après notre critère de base, que l'AO de C-t-Bu soit également positive dans le cas du t-butylcyclohexane ($\gamma(C-t-Bu) = 1.49 \pm 0.02 \text{ \AA}^3$, cf. Tableau 2). De plus, cette valeur permet de retrouver l'AOM expérimentale du diméthyl-2,2 butane [1 et ce travail], ($\gamma_{calc}^2 = 1.617 \text{ \AA}^6$, $\gamma_{exp}^2 = 1.60 \pm 0.02 \text{ \AA}^6$), alors que la racine négative correspondante (-1.93 \AA^3) conduit, pour ce composé, à une AOM calculée très différente ($\gamma_{calc}^2 = 6.31 \text{ \AA}^6$). De même, la valeur positive de $\gamma(C-t-Bu)$ obtenue précédemment est en accord, à la précision expérimentale près, avec les valeurs de ce para-

TABLEAU 1

ANISOTROPIES OPTIQUES^a (\AA^3) OBTENUES AVEC LE CRITERE DE BASE SEUL

Alcènes-2 [2,6]	{	$\gamma(H)$	0.20 ± 0.05
		$\gamma(C=C)$	2.70 ± 0.05
Alcènes-1 [6]		$\gamma(C=C)$	2.50 ± 0.08
Toluène ^b		$\gamma(C_{Ph}-Me)$	1.37 ± 0.16
t-Butylbenzène ^b		$\gamma(C_{Ph}-t-Bu)$	1.40 ± 0.16
Phényltriméthylsilane ^b		$\gamma(C_{Ph}-SiMe_3)$	1.97 ± 0.15
Triméthylsilylpyrrole ^b		$\gamma(N_{py}-SiMe_3)$	1.48 ± 0.12

^a Les valeurs de $\gamma(A-B)$ indiquées dans ce travail ont été calculées dans la nouvelle systématique, c'est à dire en prenant pour référence $\gamma^2(\text{cyclohexane}) = 1.57 \text{ \AA}^6$ calculée à partir de $R_1(\text{cyclohexane}) = 18.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ [13]. ^b Présent travail.

TABLEAU 2

SOLUTIONS MATHÉMATIQUES DE L'AO DU GROUPE C-t-Bu

	$\gamma(C-t-Bu) \simeq \gamma(C-C_Q) (\text{\AA}^3)$	
	rac. positives	rac. négatives
t-Bu C_6H_{11} [14]	$+1.49 \pm 0.02$	-1.93 ± 0.02
t-Bu CH_2CH_3 [1] ^a	$+1.48 \pm 0.02$	-0.55 ± 0.02
t-Bu C_6H_5 ^a	$+1.40 \pm 0.16$	-7.16 ± 0.16
t-Bu $CH=CH_2$ ^{a,b}	$+1.6 \pm 0.2$	-1.3 ± 0.2

^a Présent travail. ^b L'imprécision sur le paramètre $\gamma(C=C)$ des alcènes-1 (Tableau 1) est la principale cause de la forte incertitude observée pour $\gamma(C-t-Bu)$ déterminé à partir de t-Bu $CH=CH_2$; comme l'additivité des paramètres d'AO semble vérifiée pour ce composé, il est préférable d'attribuer à C-t-Bu l'AO de $1.48 \pm 0.02 \text{ \AA}^3$, connue avec précision et d'en déduire $\gamma(C=C) = 2.57 \pm 0.05 \text{ \AA}^3$, valeur plus précise que nous utiliserons désormais pour les dérivés du type alcènes-1.

* Cette donnée nous amène à utiliser les paramètres suivants: pour les butènes-2: $\Gamma = \gamma(=C-C) - 2\gamma(H) = 0.88 \pm 0.06 \text{ \AA}^3$ et $\gamma(=C-C) = 1.28 \pm 0.06 \text{ \AA}^3$; pour les alcanes normaux: comme cela a été montré antérieurement [2,11,12], seul le paramètre $\Gamma = \gamma(C) - 2\gamma(H)$ peut être atteint directement; dans la nouvelle systématique $\Gamma = 0.80 \text{ \AA}^3$ et, si l'on conserve $\gamma(H) = 0.20 \text{ \AA}^3$, on obtient $\gamma(C) = 1.20 \text{ \AA}^3$.

mètre calculées à partir de $t\text{-BuC}_6\text{H}_5$ et de $t\text{-BuCH=CH}_2$, alors que les racines négatives sont très dispersées (Tableau 2). A partir de la valeur de $\gamma(\text{C}-t\text{-Bu})$ et compte tenu de notre critère de base, nous avons montré [5] que les groupes $\text{C}_q\text{-Me}$ (q pour quaternaire) d'un groupe $\text{C}-t\text{-Bu}$ sont pratiquement isotropes, d'où $\gamma(\text{C}-t\text{-Bu}) \simeq \gamma(\text{C}-\text{C}_q)$. La valeur nulle observée ici pour $\gamma(\text{C}_q\text{-Me})$, nettement plus faible que celle obtenue à partir des alcanes normaux ($\gamma(\text{C}-\text{Me}) = 1.00 \text{ \AA}^3$), est vraisemblablement la conséquence d'interactions électrostatiques fortes existant au sein du groupe $\text{C}-t\text{-Bu}$.

(b) L'étude des AOM de MeOMe [7], $t\text{-BuO}-t\text{-Bu}$ et $t\text{-BuOMe}$ [8] montre que $\gamma(\text{O}-\text{Me})$ et $\gamma(\text{O}-t\text{-Bu})$ sont de même signe: $t\text{-BuO}-t\text{-Bu}$ donne $\gamma(\text{O}-t\text{-Bu}) = \pm 1.37 \pm 0.04 \text{ \AA}^3$; l'une ou l'autre de ces valeurs portée dans l'expression de l'AOM de $t\text{-BuOMe}$ conduit à une seule solution possible pour $\gamma(\text{O}-\text{Me})$ de même signe que $\gamma(\text{O}-t\text{-Bu})$ (respectivement $+0.82 \pm 0.04 \text{ \AA}^3$ et $-0.82 \pm 0.04 \text{ \AA}^3$), l'équation se réduisant ici à une équation du premier degré; par ailleurs, MeOMe donne directement $\gamma(\text{O}-\text{Me}) = \pm 0.88 \pm 0.04 \text{ \AA}^3$ en accord avec la valeur obtenue à partir de $t\text{-BuOMe}$. En fait, le signe de ces AO est positif, comme on peut le montrer des trois façons suivantes: (α) par l'application de notre critère de base au cas de $\gamma(\text{O}-t\text{-Bu})$, les groupes $\text{C}_q\text{-Me}$ étant, en première approximation, supposés isotropes comme cela a été observé dans le cas de $\text{C}-t\text{-Bu}$; (β) par comparaison de la valeur du paramètre $S_0 = \gamma(\text{O}-\text{C}) - \gamma(\text{H})$ calculé à partir du dioxane avec les deux racines de $\gamma(\text{OMe})$ obtenues à partir de MeOMe [7]; et (γ) à partir des valeurs $+1.47 \pm 0.20 \text{ \AA}^3$ et $+2.50 \pm 0.15 \text{ \AA}^3$ de l'AO de la liaison $\text{C}_{\text{Ph}}\text{-O}$ de l'anisole calculées respectivement à partir des racines positive et négative de $\gamma(\text{O}-\text{Me})$ (les racines négatives de $\gamma(\text{C}_{\text{Ph}}\text{-O})$ étant éliminées par notre critère de base); en effet, la valeur de 2.50 \AA^3 est de l'ordre de grandeur de l'AO d'une double liaison $\text{C}=\text{C}$, ce qui paraît anormal car la conjugaison ne donne qu'un caractère partiel de double liaison. Nous obtenons donc: $\gamma(\text{O}-t\text{-Bu}) = 1.37 \pm 0.04 \text{ \AA}^3$, $\gamma(\text{O}-\text{Me}) = +0.88 \pm 0.04 \text{ \AA}^3$; si l'on conserve $\gamma(\text{H}) = 0.20 \text{ \AA}^3$, on obtient à partir de $\gamma(\text{O}-\text{Me})$: $\gamma(\text{O}-\text{C}) = +1.08 \pm 0.04 \text{ \AA}^3$.

(c) De même, l'étude d'amines organiques telles que Me_3N [9], $t\text{-BuNH}_2$, $t\text{-BuNHMe}$, $t\text{-Bu}_2\text{NH}$ (ce travail), pyrrole et dérivés méthylés [15] nous permet de montrer, compte tenu de notre critère de base, que $\gamma(\text{N}-\text{Me})$, $\gamma(\text{N}-t\text{-Bu})$, $\gamma(\text{N}-\text{H})$ et $\gamma(\text{N}-\text{C})$ sont positifs et respectivement égaux à $+0.98 \pm 0.02 \text{ \AA}^3$, $+1.35 \pm 0.05 \text{ \AA}^3$, $+0.4 \pm 0.04 \text{ \AA}^3$, $+1.18 \pm 0.02 \text{ \AA}^3$.

Bibliographie

- 1 C. Clément et P. Bothorel, J. Chim. Phys., 61 (1964) 878.
- 2 C. Clément et P. Bothorel, J. Chim. Phys., 61 (1964) 1262.
- 3 J.J. Piaud, J. Chim. Phys., 57 (1962) 215.
- 4 A. Unanué et P. Bothorel, Bull. Soc. Chim. Fr., (1966) 1640.
- 5 A paraître.
- 6 C. Clément et R. Seurin, J. Chim. Phys., 68 (1971) 22.
- 7 G. Fourche, J. Chim. Phys., 65 (1968) 1500.
- 8 M. Bordeau, J. Dédier, E. Frainnet et P. Bothorel, J. Organometal. Chem., 61 (1973) 103.
- 9 G. Richoux, thèse de 3ème cycle No. 862, Bordeaux, 1971.
- 10 M.G. Veselov et V.N. Filippovitch, Vestnik. Leningrad Univ., 2 (1953) 99; S. Régner et J. Régner, J. Chim. Phys., 51 (1954) 181.
- 11 P. Bothorel, C. Clément et P. Maraval, C.R. Acad. Sc. Paris, Sér. C, 264 (1967) 568.
- 12 P. Bothorel, P. Maraval et C. Clément, C.R. Acad. Sc. Paris, Sér. C, 265 (1967) 1068.
- 13 P. Bothorel, C. Such et C. Clément, J. Chim. Phys., 69 (1972) 1453.
- 14 P. Foulani et C. Clément, Bull. Soc. Chim. Fr., (1970) 450.
- 15 J.P. Rioux et C. Clément, Bull. Soc. Chim. Fr., (1970) 2139.