

Preliminary communication

DIFFUSION RAYLEIGH DEPOLARISEE EN SERIE ORGANOSILICIQUE

II*. COMPOSES A LIAISONS C—Si, N—Si, O—Si

M. BORDEAU*, E. FRAINNET

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

et C. CLEMENT

Centre de Recherches Paul Pascal, 33405 Talence Cedex (France)

(Reçu le 22 décembre 1978)

Summary

The authors establish that Z—Si and Z—SiMe₃ (Z = C, N, O) bond optical anisotropies are positive. This report involving conformational aspect of the compounds Me₃MCH₂CHMe₂ (M = C, Si), Me₃SiOCHMe₂ and Me₃SiN(Me)CHMe₂ brings a complementary argument in favour of the positive sign of these anisotropies.

Par application d'une méthode d'investigation analogue à celle que nous avons signalée précédemment [1], nous montrons ici que les anisotropies optiques (AO) des liaisons Z—Si et celles des groupes Z—SiMe₃ (Z = C_{sp}³, C_{sp}², N, O) sont positives. Dans le présent travail, nous avons été amenés à adjoindre à notre critère de base [1] des données complémentaires, comme cela est précisé ci-après.

1. A partir de données infrarouges Voronkov et al. [2] obtiennent une valeur de l'AO de la liaison C—Si, γ (C—Si), voisine de zéro. Cela permet de penser qu'en première approximation les groupes SiMe appartenant à Z—SiMe₃ (Z = C_{sp}³, C_{sp}², N, O) sont quasiment isotropes comme pour C_q—Me (q pour quaternaire) de Z—t-Bu [1]; d'où γ (Z—SiMe₃) \simeq γ (Z—Si).

A partir de cela, nous trouvons dans tous les cas étudiés (Tableaux 1, 2, 3), que les racines négatives des AO des groupes Z—SiMe₃ (Z = C_{sp}³, C_{sp}², O, N) conduisent, pour la liaison Z—Si, soit à des polarisabilités optiques principales longitudinales α_{\parallel} négatives (cas de C_{Ph}—Si et de N_{Dy}—Si [1]), ce qui est physiquement impossible, soit à des valeurs de α_{\parallel} inférieures à 0.2 Å³, ce qui paraît trop faible [3,4]. Par suite, nous rejetons les γ négatifs.

2. Ce résultat peut être confirmé par des voies différentes:

*Pour partie I voir réf. 1.

TABLEAU 1

SOLUTIONS MATHÉMATIQUES DE L'ANISOTROPIE OPTIQUE DU GROUPE C-SiMe₃^a

	$\gamma(\text{C-SiMe}_3)$	\simeq	$\gamma(\text{C-Si}) (\text{Å}^3)$
	rac. positives		rac. négatives
Me ₃ SiC ₆ H ₁₁	+1.76 ± 0.04		-2.20 ± 0.04
Me ₃ SiCH ₂ CH ₃	+1.74 ± 0.02		-0.81 ± 0.02
Me ₃ SiC ₆ H ₅	+1.97 ± 0.15		-7.73 ± 0.15
Me ₃ SiCH=CH ₂	+1.91 ± 0.08		-1.56 ± 0.08
<i>trans</i> -Me ₃ SiCH=CHSiMe ₃	+2.10 ± 0.04		-1.71 ± 0.04

^a Toutes les valeurs de γ ont été calculées en prenant pour référence $\gamma^2(\text{cyclohexane}) = 1.57 \text{ Å}^6$ calculée à partir de $R_1(\text{cyclohexane}) = 18.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ [5].

TABLEAU 2

SOLUTIONS MATHÉMATIQUES DE L'ANISOTROPIE OPTIQUE DU GROUPE O-SiMe₃^a

	$\gamma(\text{O-SiMe}_3)$	\simeq	$\gamma(\text{O-Si}) (\text{Å}^3)$
	rac. positives		rac. négatives
Me ₃ SiOH	+1.61 ± 0.03		-1.55 ± 0.03
Me ₃ SiOMe [6]	+1.06 ± 0.02		-0.94 ± 0.02
Me ₃ SiO-t-Bu [6]	+0.67 ± 0.10		-0.78 ± 0.12
Me ₃ SiOSiMe ₃ [6]	+0.85 ± 0.02		-0.85 ± 0.02

^a Voir Tableau 1.

TABLEAU 3

SOLUTIONS MATHÉMATIQUES DE L'ANISOTROPIE OPTIQUE DU GROUPE N-SiMe₃^a

	$\gamma(\text{N-SiMe}_3)$	\simeq	$\gamma(\text{N-Si}) (\text{Å}^3)$
	rac. positives		rac. négatives
Me ₃ SiNHMe	+1.27 ± 0.07		-0.93 ± 0.05
Me ₃ SiNH-t-Bu	+1.25 ± 0.10		-1.0 ± 0.2
Me ₃ SiNMe ₂	+1.26 ± 0.04		-0.95 ± 0.04
Me ₃ SiPy	+1.48 ± 0.12		-5.93 ± 0.12
(Me ₃ Si) ₂ NH	+1.24 ₅ ± 0.01		-1.10 ± 0.02
(Me ₃ Si) ₂ NMe	+1.40 ± 0.02		-1.05 ± 0.03
(Me ₃ Si) ₂ N-t-Bu	+1.83 ± 0.05		-1.4 ₄ ± 0.1
(Me ₃ Si) ₃ N	+1.19 ± 0.02		-1.19 ± 0.02

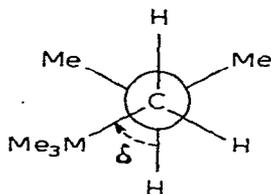
^a Voir Tableau 1.

(a) Ainsi, pour C-SiMe₃, il est satisfaisant d'observer une très bonne convergence des racines positives dans les cas suivants: pour Me₃SiC₆H₁₁ et Me₃SiCH₂-CH₃ $\gamma(\text{C-SiMe}_3) = 1.75 \pm 0.02 \text{ Å}^3$; de même pour Me₃SiC₆H₅, Me₃SiCH=CH₂ et *trans*-Me₃SiCH=CHSiMe₃, on obtient respectivement les valeurs 1.97 ± 0.15 , 1.91 ± 0.08 et $2.10 \pm 0.04 \text{ Å}^3$; par contre les racines négatives correspondantes présentent, dans certains cas, de très gros écarts (Tableau 1), par exemple: -0.81 Å^3 pour Me₃SiCH₂CH₃ et -7.73 Å^3 pour Me₃SiC₆H₅, cette dernière valeur étant d'ailleurs éliminée sans ambiguïté par l'application directe de notre critère de base [1].

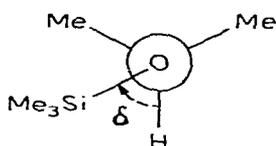
(b) De même, le signe positif de $\gamma(\text{O-SiMe}_3)$ se trouve confirmé par une étude conformationnelle de dérivés de la forme Me₃MCH₂CHMe₂ (M = C, Si) (I) et

$\text{Me}_3\text{SiOCHMe}_2$ (II) qui possèdent un groupe $\text{C}-\text{MMe}_3$ ou $\text{O}-\text{SiMe}_3$ très encombrant. A partir de I, nous avons montré que le paramètre ($\Gamma = \gamma_{\text{C}} - 2\gamma_{\text{H}}$) tiré des alcanes normaux conservait la même valeur ($\Gamma = 0.80 \text{ \AA}^3$) pour le système CH_2CHMe_2 et que ces composés existaient uniquement sous la forme correspondant à l'angle dièdre $\delta = 55-60^\circ$ (cf. Fig. 1).

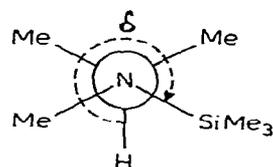
Il est intéressant de remarquer que les courbes représentant les anisotropies optiques moléculaires (AOM) des composés I en fonction de l'angle δ , calculées respectivement à partir des racines négatives de $\gamma(\text{C}-t\text{-Bu})$ et de $\gamma(\text{C}-\text{SiMe}_3)$, n'atteignent jamais le domaine d'incertitude de la valeur de l'AOM expérimentale, ce qui est une confirmation supplémentaire du signe positif de ces γ .



(I)



(II)



(III)

$$M = \text{C} : \delta = 58^\circ \pm 5^\circ$$

$$\delta = 60^\circ \pm 5^\circ$$

$$\delta = 306^\circ \pm 5^\circ$$

$$M = \text{Si} : \delta = 56^\circ \pm 5^\circ$$

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

L'AOM de II a été calculée, en fonction de δ , pour les deux racines de $\gamma(\text{O}-\text{SiMe}_3)$ de l'alcoxyasilane Me_3SiOMe qui est le composé le plus voisin dépourvu d'isomères de rotation ($\gamma(\text{O}-\text{SiMe}_3) = +1.06 \text{ \AA}^3$ et -0.94 \AA^3 ; cf. Tableau 2): pour $\gamma(\text{O}-\text{SiMe}_3)$ négatif, les solutions "mathématiques" obtenues par la comparaison de l'AOM calculée avec l'AOM expérimentale correspondent toujours, pour II, à une forte prépondérance à 25°C d'un isomère très encombré ($\delta = 150^\circ$ ou $\delta = 180^\circ$) faisant intervenir des interactions trop fortes entre groupes méthyles (leur distance optimale n'étant que de 3.0 \AA d'après les modèles de Dreiding, ce qui semble a priori exclu); par contre, avec $\gamma(\text{O}-\text{SiMe}_3) = +1.06 \text{ \AA}^3$, on constate que l'on obtient une seule solution raisonnable correspondant à $\delta = 60^\circ$ (Fig. 2) comme pour I.

Il ressort donc de l'étude de II que $\gamma(\text{O}-\text{SiMe}_3)$ ne peut être que positif.

(c) De même, une étude conformationnelle de $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Me})\text{CHMe}_2$ (III) qui possède un groupe $\text{N}-\text{SiMe}_3$ encombrant, permet de confirmer le signe positif de $\gamma(\text{N}-\text{SiMe}_3)$.

En effet, la courbe représentant l'AOM de III calculée en fonction de δ pour la racine négative $\gamma(\text{N}-\text{SiMe}_3) = -0.95 \pm 0.04 \text{ \AA}^3$ obtenue à partir de monosilylamines dépourvues d'isomères de rotation (Tableau 3), n'atteint pas le domaine d'incertitude de la valeur expérimentale, ce qui exclut cette solution. Par contre, la racine positive correspondante $\gamma(\text{N}-\text{SiMe}_3) = 1.26 \pm 0.04 \text{ \AA}^3$ (Tableau 3) permet d'obtenir pour III, comme pour I et II, une seule conformation non encombrée pour laquelle $\delta = 306 \pm 5^\circ$ (cf. Fig. 3).

Bibliographie

- 1 M. Bordeau, E. Frainnet et C. Clément, *J. Organometal. Chem.*, **170** (1979) C44.
- 2 A.O. Samarina, A.N. Vereshchagin, E.A. Ishmaeva, S.G. Vul'fson, V.M. D'Yakov, V.P. Baryshok, M.G. Voronkov et A.N. Pudovik, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1977) 785.
- 3 S. Régner et J. Régner, *J. Chim. Phys.*, **51** (1954) 181.
- 4 C. Clément et P. Bothorel, *J. Chim. Phys.*, **61** (1964) 1262.
- 5 P. Bothorel, C. Such et C. Clément, *J. Chim. Phys.*, **69** (1972) 1453.
- 6 M. Bordeau, J. Dédier, E. Frainnet et P. Bothorel, *J. Organometal. Chem.*, **61** (1973) 103.