

*Journal of Organometallic Chemistry*, 233 (1982) 149–164  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## ETUDE STRUCTURALE DE COMPOSES ORGANOSILICIÉS PAR DIFFUSION RAYLEIGH DEPOLARISÉE

### VI \*. EFFETS ELECTRONIQUES DANS LES SYSTEMES C=C—Si, Ph—Si, Si—C=C—Si, N—Si, Si—N—Si ET Si<sub>3</sub>N

M. BORDEAU <sup>a</sup>, 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, 334405 Talence (France)*

et C. CLEMENT <sup>a</sup>

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

<sup>a</sup> *Et Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux*

(Reçu le 23 décembre 1981)

### Summary

Depolarised Rayleigh scattering is sensitive to conjugated electronic effects. The proper effect of silicon bonded to an  $sp^2$  carbon atom in  $\text{Me}_3\text{SiPh}$  and  $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CH}\Sigma$  ( $\Sigma = \text{H, Me, t-Bu, SiMe}_3$ ) has been illustrated by comparison of the systems containing a  $\text{C}_{sp^2}\text{-M}$  bond with the corresponding systems containing a  $\text{C}_{sp^3}\text{-M}$  bond for  $\text{M} = \text{C, Si}$ . To be able to make this comparison it was necessary to study the additivity of the bond and group optical anisotropies in alkenes with  $\text{Me, CMe}_3, \text{SiMe}_3$  groups by means of a more approximate model assuming axial symmetry for the  $\text{C}=\text{C}$  bond but of more convenient and more general use than a more realistic model without axial symmetry. Contrary to the  $\text{N-Si}$  (from monosilylamines),  $\text{Si-O-C}$  and  $\text{Si-O-Si}$  systems, silicon adjacent to an unsaturated system, causes an exaltation of the optical anisotropy which mainly results from increase of the longitudinal optical polarisability. This exaltation is consistent with electron delocalisation in an orbital obviously longer than the basic  $\pi$  orbital. Such an effect seems strengthened in  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{-N}\Sigma$  if the donating ability of  $\Sigma$  increases,  $\Sigma = \text{H, Me, t-Bu}$ . For  $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHSiMe}_3$  and if the molecules  $\text{Me}_3\text{SiNH}\Sigma^1$  ( $\Sigma^1 = \text{Me, t-Bu}$ ),  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  and  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$  are compared, a compensation is observed between the effect of the new lengthening of the  $\pi$  orbital and the  $\pi$  electronic density fall by  $\text{C-Si}$  or  $\text{N-Si}$  bonds.

\* Pour parties I à V voir réf. 1 à 5.

## Résumé

La diffusion Rayleigh dépolarisée est sensible aux effets électroniques par conjugaison. L'effet propre du silicium lié à un atome de carbone  $sp^2$  dans  $\text{Me}_3\text{SiPh}$  et  $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CH}\Sigma$  ( $\Sigma = \text{H, Me, t-Bu, SiMe}_3$ ) a été mis en évidence par comparaison des systèmes à liaison  $\text{C}_{sp^2}-\text{M}$  aux systèmes correspondants à liaison  $\text{C}_{sp^3}-\text{M}$  pour  $\text{M} = \text{C, Si}$ . Pour cela, il a été nécessaire, tout d'abord, d'étudier l'additivité des anisotropies optiques de liaisons et de groupes dans des alcènes à groupes  $\text{Me, CMe}_3, \text{SiMe}_3$  au moyen d'un modèle plus approché à symétrie de révolution de la liaison  $\text{C}=\text{C}$  mais d'utilisation plus commode et plus générale qu'un modèle plus réaliste sans symétrie de révolution. Contrairement aux systèmes  $\text{N}-\text{Si}$  des monosilylamines,  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  et  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , le silicium adjacent à un système insaturé provoque une exaltation de l'anisotropie optique qui résulte surtout d'une augmentation de la polarisabilité optique longitudinale. Cette exaltation est compatible avec une délocalisation des électrons sur une orbitale nettement plus longue que l'orbitale  $\pi$  de base. Un tel effet semble renforcé dans  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\Sigma$  lorsque le pouvoir donneur de  $\Sigma$  augmente pour  $\Sigma = \text{H, Me, t-Bu}$ . Pour  $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHSiMe}_3$  et lorsque l'on compare  $\text{Me}_3\text{SiNH}\Sigma^1$  ( $\Sigma^1 = \text{Me, t-Bu}$ ),  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ ,  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ , on observe une compensation entre l'effet du nouvel allongement de l'orbitale  $\pi$  et la chute de densité électronique  $\pi$  par liaison  $\text{C}-\text{Si}$  ou  $\text{N}-\text{Si}$ .

## Introduction

Dans le cadre d'une étude générale de composés organosiliciés par diffusion Rayleigh dépolarisée (DRD) [1 à 8], nous avons précédemment montré que les anisotropies optiques (AO) des liaisons  $\text{O}-\text{Si}$  et  $\text{N}-\text{Si}$  présentent les propriétés particulières suivantes en comparaison de celles des liaisons  $\text{C}-\text{Si}$ ,  $\text{O}-\text{C}$  et  $\text{N}-\text{C}$  [4]: leurs ordres de grandeurs sont anormalement faibles, et leurs valeurs sont variables en fonction de la nature des groupes antagonistes  $\Sigma$  ou  $\Sigma^1, \Sigma^2$  dans  $\text{R}_3\text{SiO}\Sigma$  ( $\text{R} = \text{Me, Et, Pr}$ ) et  $\text{Me}_3\text{SiN}\Sigma^1\Sigma^2$ , contrairement aux AO de  $\text{O}-\text{CMe}_3$  et de  $\text{N}-\text{CMe}_3$ .

Dans le cas des systèmes  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  et  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , ces propriétés ont été reliées [5] au pouvoir accepteur d'électrons du silicium par interaction  $(p \rightarrow d)\pi$  car elles traduisent une augmentation de la densité et de la mobilité électroniques perpendiculairement à l'axe de la liaison  $\text{O}-\text{Si}$  au détriment de la direction parallèle (la polarisabilité optique (PO) principale transversale  $\alpha_{\perp}$  augmente et la PO principale longitudinale  $\alpha_{\parallel}$  diminue).

Dans le présent article, nous allons étudier les effets électroniques dans les systèmes  $\text{C}=\text{C}-\text{Si}$ ,  $\text{Ph}-\text{Si}$ ,  $\text{Si}-\text{C}=\text{C}-\text{Si}$  et les comparer à ceux des systèmes  $\text{N}-\text{Si}$ ,  $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}$ .

Rappelons [1,2] que l'anisotropie optique moléculaire (AOM)  $\gamma^2$  est une fonction du second degré des anisotropies optiques  $\gamma_i$  de liaison (AOL) et de groupes (AOG). La simple comparaison des valeurs expérimentales et calculées permet donc la détermination de certains paramètres ( $\gamma_i$  ou angles valentiels), racines de cette équation du second degré, dont nous allons donner quelques exemples dans ce qui suit. Les liaisons  $=\text{C}-\text{H}$ ,  $=\text{C}-\text{C}$ , et les groupes  $=\text{C}-\text{Me}$ ,

$C_{sp^2}$ -t-Bu, C-t-Bu,  $C_{sp^2}$ -SiMe<sub>3</sub>, C-SiMe<sub>3</sub>, N-SiMe<sub>3</sub> sont supposés de révolution; dans ce cas, l'AOL et l'AOG sont, par définition:

$$\gamma_i = \alpha_{\parallel}^i - \alpha_{\perp}^i \quad (1)$$

$\alpha_{\parallel}^i$  et  $\alpha_{\perp}^i$  sont calculées par combinaison de la relation 1 avec la relation 2 de définition de la PO moyenne  $\bar{\alpha}_i$  (cf. [1] pour les valeurs expérimentales de  $\bar{\alpha}_i$ ):

$$\bar{\alpha}_i = \frac{\alpha_{\parallel}^i + 2\alpha_{\perp}^i}{3} \quad (2)$$

Le choix de la racine physiquement significative  $\gamma_i$  est effectué au moyen du critère des "limites physiques d'existence" précédemment défini [1,2].

### I. Etude de l'additivité des anisotropies optiques de liaisons et de groupes dans les alcènes et les alcénysilanes

Si l'on veut isoler l'effet propre du silicium adjacent à la double liaison C=C, il est nécessaire, tout d'abord, d'étudier l'additivité des AOL et AOG en série purement carbonée de façon à pouvoir tenir compte d'éventuels effets de structure causés, par exemple, par des interactions électrostatiques ou par des effets électroniques. On supposera donc, par la suite, que les effets propres du silicium et de la double liaison C=C sont purement additifs.

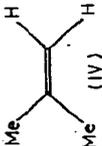
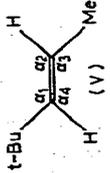
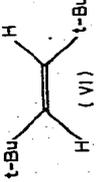
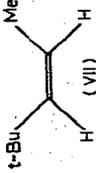
Nous avons montré précédemment [6], à la fois pour des raisons théoriques et expérimentales (DRD), que la double liaison C=C n'est pas de révolution et que la liaison C-H est isotrope ( $\gamma(\text{CH}) = \gamma(=\text{CH}) = 0.00 \pm 0.05 \text{ \AA}^3$ ): "modèle *NSR*".

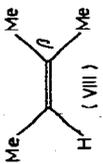
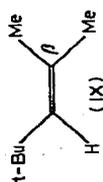
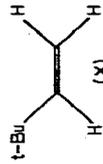
Toutefois, bien que ce modèle élaboré permette, dans des cas bien choisis, une approche des plus précises des valeurs des AOL et AOG en série éthylénique, son champ d'applications est par trop restreint car il nécessite la connaissance des deux paramètres optiques  $\gamma_{\perp}$  et  $\delta_{\perp}$  de C=C [6] qui dépendent de la structure des composés; de plus, ces paramètres ne sont plus calculables dans le cas de molécules possédant au moins un groupe d'AOG inconnue, le nombre d'inconnues devenant supérieur au nombre d'équations  $\gamma_{\text{calc}}^2 = \gamma_{\text{exp}}^2$  (une seule équation par composé). Par contre, si l'on fait appel [2] au modèle plus approché à symétrie de révolution de C=C (modèle *SR*) mais plus simple d'utilisation (un seul paramètre optique  $\gamma_{\perp}$  pour C=C),  $\gamma(=\text{CH})$  prend la valeur apparente  $\gamma(=\text{CH}) = 0.25 \text{ \AA}^3$  liée à ce modèle; mais nous avons montré [6] que le paramètre d'anisotropie  $S(=\text{C}\Sigma) = \gamma(=\text{C}\Sigma) - \gamma(\text{CH})$  (des substituants  $\Sigma$  de la double liaison) a la même valeur que dans le cas du modèle *NSR*; les valeurs des AO  $\gamma(=\text{C}\Sigma)$  du modèle *SR* sont donc simplement décalées de la valeur apparente de  $\gamma(=\text{CH})$ .

Le modèle *SR* peut donc être utilisé dans le cas d'études comparatives ou d'additivité d'AOL et d'AOG; son avantage est de pouvoir s'appliquer aisément, comme nous allons le voir dans ce qui suit, à beaucoup plus de molécules, en particulier aux alcénysilanes.

Les valeurs de  $\gamma(=\text{CH})$ ,  $\gamma(=\text{CC})$ ,  $\gamma(=\text{CMe})$ ,  $\gamma_{\perp}$  (respectivement égales à  $0.25 \text{ \AA}^3$ ;  $1.38 \text{ \AA}^3$ ;  $1.13 \text{ \AA}^3$ ;  $2.42 \text{ \AA}^3$ ) ont tout d'abord été déterminées avec le modèle *SR* [2], à partir d'un système  $S_1$  de trois équations  $\gamma_{\text{calc}}^2 = \gamma_{\text{exp}}^2$  relatives aux trois molécules à symétrie binaire ou quaternaire suivantes: *cis*-MeCH=CHMe (I)

TABLEAU I  
ANISOTROPIES OPTIQUES ET ANGLES VALENTIELS CALCULES POUR LES ALCENES ETUDIES (Modèle S.R.)

Composés	$\gamma_{\text{exp}}^{\text{b}} (\text{Å}^6)$ <sup>a</sup> [1,9]	Paramètres donnés <sup>b</sup>	Paramètres calculés <sup>b</sup> (Solutions physiques retenues) <sup>d</sup>
 (IV)	8.07	géométrie connue [11] $\gamma(\text{=CH}) = 0.25$ $\gamma(\text{=CMe}) = 1.13$ (S <sub>1</sub> ) $\gamma_{\text{=}} = 2.42$	$\gamma_{\text{calc}}^2 = 7.82$ $(\Delta = 3\%)$ <sup>c</sup>
 (V)	12.6	$\alpha_1 = 126.7$ } <i>cis</i> -butène-1 [12] $\alpha_4 = 118.2$ $\alpha_3 = 123.8$ } <i>trans</i> -butène-2 [13] $\alpha_2 = 121.5$ AOL(S <sub>1</sub> )	$\gamma(\text{=Ct-Bu}) = 1.58 \pm 0.08$
 (VI)	15.1	$\alpha_1 = \alpha_3 = 126.7$ } <i>cis</i> -butène-1 [12] $\alpha_2 = \alpha_4 = 118.2$ $\gamma(\text{=CH}) = 0.25$ (S <sub>1</sub> ) $\gamma_{\text{=}} = 2.42$	$\gamma(\text{=Ct-Bu}) = 1.55 \pm 0.03$
 (VII)	11.3	$\alpha_3 = \alpha_4 = 116$ AOL(S <sub>1</sub> ) $\gamma(\text{=Ct-Bu}) = 1.55$	$\alpha_1 = \alpha_2 = 135 \pm 2$

 <p style="text-align: center;">( VIII )</p>	12.66	<p style="text-align: center;">A</p> $\left\{ \begin{array}{l} \alpha_3 = 115-120 \\ \alpha_4 = 121.5 \text{ trans-butène-2 [13]} \\ \text{AOL(S1)} \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 = \alpha_2 = 145 \\ (\beta = 95-100) \end{array} \right\}$
 <p style="text-align: center;">( IX )</p>	15.7	<p style="text-align: center;">B</p> $\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 = \alpha_2 = 125.4 \text{ cis-butène-2 [13,14]} \\ \beta = 115.2 \text{ isobutène [11]} \\ \alpha_3 = 119.4 \\ \alpha_4 = 121.5 \text{ trans-butène-2 [13]} \\ \gamma(\text{=CH}) = 0.25 \\ \gamma(\text{=CMe}) = 1.13 \end{array} \right\} \text{ (S1)}$ $\gamma = 2.90 \pm 0.05$
 <p style="text-align: center;">( X )</p>	8.1	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_3 = 114 \\ \alpha_4 = 116 \\ \gamma(\text{=CH}) = 0.25 \\ \gamma(\text{=CMe}) = 1.13 \\ \gamma(\text{=Ct-Bu}) = 1.55 \\ \gamma = 2.90 \text{ MeCH=CMe}_2 \end{array} \right\} \text{ (S1)}$ $\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 = 126.7 \\ \alpha_4 = 118.2 \\ \alpha_2 = \alpha_3 = 121 \\ \gamma(\text{=CH}) = 0.25 \\ \gamma(\text{=Ct-Bu}) = 1.55 \end{array} \right\} \text{ s-cis-butène-1 [12]}$ $\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 = \alpha_2 = 134 \pm 2 \\ (\beta = 114) \end{array} \right\}$ $\gamma = 2.28 \pm 0.05$

<sup>a</sup> Solvant et étalon: cyclohexane [10]. <sup>b</sup> Angles en degrés,  $\gamma^2$  en Å<sup>3</sup>. <sup>c</sup>  $\Delta = 100(\gamma_{\text{exp}}^2 - \gamma_{\text{calc}}^2)/\gamma_{\text{calc}}^2$ . <sup>d</sup> Pour V et VI, les racines  $\gamma$  négatives non retenues (cf. texte) sont respectivement -3.76 et -1.52 Å<sup>3</sup>.

*trans*-MeCH=CHMe (II) et Me<sub>2</sub>C=CMe<sub>2</sub> (III), en supposant la conservation des valeurs des AOL et AOG.

Pour étudier les alcénylsilanes, il est nécessaire de savoir si cette hypothèse est généralisable aux autres composés éthyléniques, en particulier à d'autres alcènes à groupes méthyles et *t*-butyles ainsi qu'aux alcényltriméthylsilanes eux mêmes (cf. Tableaux 1 et 2).

#### A. Méthode d'étude

Dans tous les cas nous comparons  $\gamma_{\text{calc}}^2$  à  $\gamma_{\text{exp}}^2$ . Plusieurs cas sont alors envisagés:

(a) Les angles valentiels et toutes les AOL ou AOG sont connus (cas IV): on peut alors calculer directement  $\gamma_{\text{calc}}^2$  et comparer la valeur obtenue à celle de  $\gamma_{\text{exp}}^2$ .

(b) Les angles valentiels et une AOG  $\gamma(=C\Sigma)$  sont inconnus (cas V, VI, X, XI à XIV).

La comparaison directe  $\gamma_{\text{calc}}^2$ ,  $\gamma_{\text{exp}}^2$  n'est alors plus possible; nous sommes donc contraints d'effectuer la démarche inverse qui consiste à se donner une "géométrie" aussi raisonnable que possible par analogie avec celle d'un composé de structure connue la plus proche possible (cf. Tableaux 1 et 2), ce qui permet de calculer le paramètre  $\gamma(=C\Sigma)$ .

(c) Les quatre angles valentiels  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$  qui définissent la géométrie autour de la liaison C=C (Tableaux 1 et 2) sont inconnus, mais toutes les AOL et AOG  $\gamma(=C\Sigma)$  sont connues d'après ce qui précède (cas VII, VIII, IX et XV); bien que la détermination directe de ces angles soit impossible, on peut toutefois calculer la valeur des angles  $\overline{\text{MeC}=\text{C}}$  dans VII, VIII, IX et XV,  $\overline{\text{t-BuC}=\text{C}}$  dans VII et IX et  $\overline{\text{Me}_3\text{SiC}=\text{C}}$  dans XV, au moyen des hypothèses suivantes: on pose  $\alpha_1 = \alpha_2$  (angles calculés) et on se donne a priori la valeur des angles  $\alpha_3$  et  $\alpha_4$ ; en particulier pour  $\alpha_3 = \alpha_4 = \overline{\text{HC}=\text{C}}$ , cette dernière hypothèse est justifiée par le fait qu'une variation de quelques degrés sur les angles  $\overline{\text{HC}=\text{C}}$ , n'affecte pratiquement pas  $\gamma_{\text{calc}}^2$ .

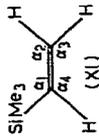
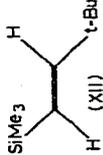
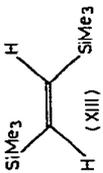
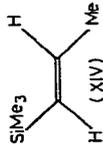
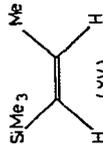
(d) Si les angles valentiels calculés par la méthode c sont déraisonnables (cas de VIII, cf. Tableau 1), on en déduit que l'additivité des AOL et AOG n'est plus observée; dans ce cas, conservant la même valeur pour  $\alpha_4$  et se donnant les valeurs les plus probables des angles  $\alpha_1, \alpha_2$  et  $\beta$  (ce qui conduit à une valeur de  $\alpha_3$  située dans le domaine déjà admis pour cet angle dans le cas c), on reporte la perturbation sur un paramètre d'AOL; pour cela, on choisit  $\gamma_-$  par raison de commodité car cela permet de conserver l'additivité des AOL et AOG  $\gamma(=C\Sigma)$  ( $\Sigma = \text{H, Me, t-Bu, SiMe}_3$ ).

Les calculs ont été effectués soit par une méthode numérique au moyen d'une calculatrice électronique programmable, soit par voie analytique pour les composés V, VI et XI à XIV\*.

\* Les expressions analytiques des AOM  $\gamma_{\text{calc}}^2$  des polyalkyléthylènes et des alcényltriméthylsilanes étudiés ont été reportées dans réf. 6 pour le modèle NSR; nous avons vérifié qu'il suffit de prendre  $\delta_- = 0$  pour passer au modèle SR.

TABLEAU 2

ANISOTROPIES OPTIQUES ET ANGLES VALENTIELS POUR LES ALCENYLSILANES ETUDIES (Modèle SR)

Composés	$\gamma_{\text{exp}}^2 (\text{Å}^6)^a$ [1]	Paramètres donnés <sup>b</sup>	Paramètres calculés <sup>b</sup>
 (XI)	9.40	$\left. \begin{array}{l} \alpha_1 = 125.4 \\ \alpha_2 = 120.3 \\ \alpha_3 = 120.6 \\ \alpha_4 = 118.0 \end{array} \right\} \text{s-cis-méthylvinylsilane (MVS) [15]}$ $\left. \begin{array}{l} \gamma(=\text{CH}) = 0.25 \\ \gamma_{\text{=}} = 2.28 \end{array} \right\} \text{t-BuCH=CH}_2$	$\gamma(=\text{CSiMe}_3) = 1.95 \pm 0.08$ (-2.24)
 (XII)	17.0	$\left. \begin{array}{l} \alpha_1 = 125.4 \\ \alpha_4 = 118.0 \end{array} \right\} \text{MVS [15]}$ $\left. \begin{array}{l} \alpha_3 = 126.7 \\ \alpha_2 = 118.2 \end{array} \right\} \text{s-cis-butène-1 [12]}$ $\left. \begin{array}{l} \gamma(=\text{CH}) = 0.25 \\ \gamma_{\text{=}} = 2.42 \end{array} \right\} (S_1)$ $\gamma(=\text{Ct-Bu}) = 1.55$	$\gamma(=\text{CSiMe}_3) = 1.88 \pm 0.08$ (-4.80)
 (XIII)	21.55	$\left. \begin{array}{l} \alpha_1 = \alpha_3 = 125.4 \\ \alpha_2 = \alpha_4 = 118.0 \end{array} \right\} \text{MVS [15]}$ $\left. \begin{array}{l} \gamma(=\text{CH}) = 0.25 \\ \gamma_{\text{=}} = 2.42 \end{array} \right\} (S_1)$	$\gamma(=\text{CSiMe}_3) = 2.04 \pm 0.03$ (-1.95)
 (XIV)	16.1	$\left. \begin{array}{l} \alpha_1 = 125.4 \\ \alpha_4 = 118.0 \end{array} \right\} \text{MVS [15]}$ $\left. \begin{array}{l} \alpha_2 = 121.5 \\ \alpha_3 = 123.8 \end{array} \right\} \text{trans-butène-2 [13]}$ $\left. \begin{array}{l} \gamma(=\text{CH}) = 0.25 \\ \gamma(=\text{CMe}) = 1.13 \end{array} \right\} (S_1)$ $\gamma_{\text{=}} = 2.42$	$\gamma(=\text{CSiMe}_3) = 2.22 \pm 0.08$ (-4.26)
 (XV)	13.35	$\left. \begin{array}{l} \alpha_3 = \alpha_4 = 116 \\ \gamma(=\text{CH}) = 0.25 \end{array} \right\} (S_1)$ $\left. \begin{array}{l} \gamma(=\text{CMe}) = 1.13 \\ \gamma_{\text{=}} = 2.42 \end{array} \right\} (S_1)$ $\gamma(=\text{CSiMe}_3) = 2.22$ <i>trans-Me3SiCH=CHMe</i>	$\alpha_1 = \alpha_2 = 133 \pm 2$

<sup>a</sup> Solvant et étalon: cyclohexane [10]. <sup>b</sup> Angles en degrés,  $\gamma$  en Å<sup>3</sup>.

## B. Etude des composés

### (1°) Dérivés à groupes Me et t-Bu

(a) *Additivité dans les systèmes à symétrie binaire et quaternaire.* Isobutène IV: l'accord entre  $\gamma_{\text{calc}}^2$  et  $\gamma_{\text{exp}}^2$  est remarquablement bon (Tableau 1), l'écart relatif  $\Delta$  étant de 3% donc inférieur aux incertitudes expérimentales qui peuvent aller jusqu'à 8 à 9%; il y a donc additivité des  $\gamma$ .

Alcènes V et VI: à partir des angles valentiels donnés et des AOL ( $S_1$ ) (Tableau 1), on calcule  $\gamma(=\text{C-t-Bu})$ . On constate d'une part que la racine négative  $-3.76 \text{ \AA}^3$  de V est éliminée par notre critère, la limite physique inférieure de  $\gamma(=\text{C-t-Bu})$  étant en effet  $-2.23 \text{ \AA}^3$  [1] et d'autre part que les racines positives sont égales à l'incertitude près alors que les racines négatives sont très différentes; par la suite, nous utiliserons la valeur  $\gamma(=\text{C-t-Bu}) = 1.55 \pm 0.03 \text{ \AA}^3$ . L'additivité des AOL est donc vérifiée pour la liaison  $=\text{C-t-Bu}$ , légèrement plus anisotrope que  $=\text{C-Me}$  ( $1.13 \text{ \AA}^3$ ).

Alcène VII: l'additivité doit aussi s'appliquer pour ce composé qui possède les groupes t-Bu et Me en *cis*, comme elle s'applique, ainsi que nous l'avons vu, pour deux groupes Me en *cis* dans le *cis*-butène-2 [2]. Les AOL étant toutes connues et en se donnant  $\alpha_3 = \alpha_4 = 116^\circ$  \*, on calcule  $\alpha_1 = \alpha_2 = 135 \pm 2^\circ$  (Tableau 1). Cette valeur est légèrement supérieure à celle des angles  $\text{CC}=\text{C}$  du *cis*-butène-2 ( $125.5^\circ$ ) [13,14] et du *s-cis*-butène-1 ( $126.7^\circ$  [12]); elle est compatible avec un encombrement entre un groupe Me et un groupe t-Bu en position *cis*, supérieur à celui existant entre deux groupes Me et supérieur à celui existant entre un groupe t-Bu et un atome d'hydrogène éthylénique (ce dernier encombrement étant voisin de celui présent dans le *s-cis*-butène-1).

*Remarque.* Lors du calcul de  $\gamma(=\text{CH})$ ,  $\gamma(=\text{CMe})$ ,  $\gamma_{\text{=}}$  à partir du système  $S_1$  (cf. l'introduction du paragraphe I et [2]), nous avons supposé que l'additivité est valable pour les molécules I et II à symétrie binaire mais aussi pour III qui a une symétrie quaternaire. Cette hypothèse se confirme si l'on fait appel à un nouveau système  $S_2$  indépendant de III constitué uniquement de molécules à deux substituants Me ou t-Bu (I, II, V et VI): en effet, la résolution du système  $S_2$  conduit au même jeu d'AOL que celle du système  $S_1$  avec le paramètre supplémentaire  $\gamma(=\text{C-t-Bu}) = 1.56 \text{ \AA}^3$  égal, aux incertitudes près, à la valeur trouvée précédemment pour V et VI.

(b) *Additivité dans les systèmes à trois substituants anisotropes.* Alcène VIII: on calcule  $\alpha_1 = \alpha_2 = 145^\circ$ , soit  $\beta = 95-100^\circ$  (cas A, Tableau 1). Il est évident que de tels angles sont inacceptables étant donné que l'encombrement de deux groupes méthyles geminés nécessite un angle  $\beta = 115.2^\circ$  dans l'isobutène [11]. Nous devons donc admettre que l'additivité des systèmes à symétrie binaire n'est plus respectée lorsqu'il y a trois substituants sur la double liaison au lieu de deux ou quatre, ou encore, lorsque la molécule n'a plus la symétrie binaire. On est donc amené à se donner une "géométrie" plus probable (cas B, Tableau 1; cf. cas d et, en conservant l'additivité des AOL  $\gamma(=\text{C}\Sigma)$  ( $\Sigma = \text{H, Me}$ ), on calcule  $\gamma_{\text{=}} = 2.90 \pm 0.05 \text{ \AA}^3$ .

*Remarque.* En toute rigueur, la symétrie binaire est perdue pour V et VII

\* Un écart de quelques degrés sur  $\alpha_3$  et  $\alpha_4$  n'a pas d'effet sensible sur  $\gamma_{\text{calc}}^2$ .

mais on a cependant constaté une additivité avec VI qui est parfaitement symétrique; en fait, cela n'est pas étonnant car les AOL  $\gamma(=CMe)$  et  $\gamma(=C-t-Bu)$  sont peu différentes. Il y a donc lieu de distinguer entre la symétrie géométrique ou relative à la nature des substituants et la symétrie du point de vue optique.

Alcène IX: on peut maintenant définir la "géométrie" de IX, dont la dissymétrie est du type de celle de VIII, compte tenu de la valeur  $\gamma_{\Sigma} = 2.90 \text{ \AA}^3$ . A partir de  $\alpha_4 = 116^\circ$  (cf. cas c et molécule VII) et de  $\alpha_3 = 114^\circ$  \*, on obtient  $\alpha_1 = \alpha_2 = 134 \pm 2^\circ$  (Tableau 1); cette valeur est en parfait accord avec celle trouvée, dans ce travail, pour les angles correspondants de VII. Il semble donc (1°) que la perturbation observée pour VIII et IX ne dépende que de ce type de dissymétrie optique caractérisé par 3 liaisons moyennement anisotropes et une liaison quasi isotrope et (2°) que l'AOG  $\gamma(=C-t-Bu)$  ne soit pas suffisamment différente de  $\gamma(=CMe)$  pour provoquer une perturbation supplémentaire mesurable.

(c) *Alcènes-1*. Pour X, on a affaire à une nouvelle dissymétrie optique qui provient de l'existence d'une seule liaison  $=C-\Sigma$  moyennement anisotrope et de 3 liaisons  $=C-H$  quasi isotropes; a priori, on ne peut utiliser ni l'une ni l'autre des deux valeurs précédentes de  $\gamma_{\Sigma}$ . On se donne donc les angles valentiels du *s-cis*-butène-1 et on calcule la valeur correspondante  $\gamma_{\Sigma} = 2.28 \pm 0.05 \text{ \AA}^3$  (Tableau 1). On obtient ainsi une troisième valeur qui se situe au-dessous de celles obtenues pour la symétrie binaire ( $2.42 \text{ \AA}^3$ ) et pour les molécules à trois substituants anisotropes ( $2.90 \text{ \AA}^3$ ); notons qu'une valeur plus faible de l'AOL apparente de  $C=C$ , par rapport aux alcènes-2 à symétrie binaire, avait été déjà observée pour des alcènes-1 à chaîne saturée normale [9].

### (2°) *Dérivés à groupe SiMe<sub>3</sub>*

Alcénysilanes XI, XII et XIII: dans le cadre du cas b, on peut calculer la valeur de  $\gamma(=CSiMe_3)$  pour ces trois composés (cf. Tableau 1); les angles valentiels donnés sont issus de composés voisins; les valeurs des AOL ou AOG  $\gamma(=C\Sigma)$  ( $\Sigma = H, t-Bu$ ) sont celles déterminées précédemment et, de façon à tenir compte des perturbations dues à l'état de symétrie, la valeur de  $\gamma_{\Sigma}$  est choisie en fonction du type de symétrie: symétrie à un substituant pour XI, binaire pour XII et XIII. On constate (1°) que la racine négative  $-4.80 \text{ \AA}^3$  de XII est éliminée par notre critère (la limite physique inférieure de  $\gamma(=CSiMe_3)$  est  $-4.64 \text{ \AA}^3$  [1]); (2°) comme pour V et VI, les racines positives sont très voisines alors que les racines négatives sont très différentes.

Ici encore, l'utilisation de valeurs différentes de  $\gamma_{\Sigma}$ , dues aux diverses symétries, permet de retrouver l'additivité de  $\gamma(=CSiMe_3)$  dans ces trois composés.

Alcénysilanes XIV et XV: la valeur de  $\gamma(=CSiMe_3)$  trouvée pour XIV est significativement supérieure aux valeurs obtenues à partir de XI, XII et XIII. Deux origines possibles à ce nouvel écart à l'additivité des  $\gamma$  seront développées dans la deuxième partie.

Pour les *trans*- et *cis*-butènes-2 ainsi que les composés V et VII, nous avons vu que l'additivité des AOL est conservée pour les positions *cis* et *trans* de la liaison  $=C-Me$  par rapport à  $=C-Me$  ou  $=C-t-Bu$ . Si l'on admet qu'il en est de

\* La valeur  $\alpha_3 = 114^\circ$  (qui n'affecte pratiquement pas le résultat pour  $\pm 3^\circ$ ) est compatible avec la valeur trouvée pour  $\alpha_1 = \alpha_2$  et avec la nécessité d'avoir un angle  $\beta$  ( $114^\circ$  d'après le calcul) proche de celui de l'*isobutène*:  $115.2^\circ$  [11].

même pour les composés XIV et XV, on peut calculer la géométrie de XV en utilisant la valeur de  $\gamma(=\text{CSiMe}_3)$  issue de XIV et en se donnant  $\alpha_3 = \alpha_4 = 116^\circ$  (cf. cas c et molécules VIII et IX): on trouve  $\alpha_1 = \alpha_2 = 133 \pm 2^\circ$  donc une valeur voisine de celles trouvées pour VII et IX; cela est normal compte tenu des encombrements voisins des groupes t-Bu et SiMe<sub>3</sub>.

### (3°) Conclusion

On constate donc que la simple additivité des AOL et AOG n'est pas générale en série éthylénique. Mais, dans des séries de telles molécules correspondant à un type de symétrie géométrique ou optique donné, on retrouve bien l'additivité à condition, évidemment, de tenir compte des modifications éventuelles de l'AOL de C=C.

Si l'on reporte toutes les perturbations sur la seule liaison C=C pour les molécules  $\Sigma_n \text{C}_2\text{H}_{4-n}$ , la valeur de  $\gamma_+$  augmente: (1°) lorsque le nombre de liaisons anisotropes carbone éthylénique-substituant augmente; (2°) lorsque la dissymétrie optique augmente, la symétrie quaternaire se ramenant au cas de la symétrie binaire.

C'est ainsi que nous avons respectivement  $\gamma_+ = 2.28 \text{ \AA}^3$  ( $n = 1$ : molécule à une liaison anisotrope),  $\gamma_+ = 2.42 \text{ \AA}^3$  ( $n = 2$  ou  $4$ : molécules à symétrie binaire ou quaternaire),  $\gamma_+ = 2.90 \text{ \AA}^3$  ( $n = 3$ : molécules dissymétriques à trois liaisons anisotropes identiques ou peu différentes).

Dans cette étude, nous avons vu que l'utilisation du modèle SR à symétrie de révolution de C=C s'est avérée très fructueuse: établissement du signe positif des  $\gamma$  des liaisons C=C, =C-C et des groupes =C-Me, =C-t-Bu et =C-SiMe<sub>3</sub> ([2] et ce travail), étude critique de leur conservation dans les dérivés éthyléniques, détermination d'angles valentiels dans certains alcènes-2 très encombrés.

## II. Effets électroniques dans les systèmes C=C-Si, Ph-Si et Si-C=C-Si

Compte tenu des résultats obtenus en série éthylénique purement carbonée (conservation de la valeur de  $\gamma(=\text{C}\Sigma)$  pour  $\Sigma = \text{H, Me, t-Bu}$ , choix de la valeur de  $\gamma_+$  en fonction du type de symétrie), nous allons maintenant essayer d'isoler l'effet propre du silicium dans les analogues siliciés en  $\alpha$  de C=C. Pour cela, nous allons comparer le comportement des alcénylsilanes à celui de leurs analogues carbonés et, en particulier, comparer les systèmes à liaison  $\text{C}_{sp^2}\text{-M}$  aux systèmes correspondants à liaison  $\text{C}_{sp^3}\text{-M}$  pour  $\text{M} = \text{C, Si}$ . La comparaison peut se faire de deux façons:

(1°) On compare l'AOM expérimentale  $\gamma_{\text{exp}}^2$  des dérivés éthyléniques à liaison  $\text{C}_{sp^2}\text{-M}$  à leur AOM  $\gamma_{\text{calc}}^2$  calculée à partir de la valeur de  $S(\text{C}_{sp^3}\text{-MMe}_3)$  pour  $\text{M} = \text{C, Si}$ ; (2°) On compare les AOG (ou les paramètres  $S$ ) ainsi que les PO principales correspondantes des groupes  $\text{C}_{sp^2}\text{-MMe}_3$  (cf. Tableaux 1 et 2 pour les  $\gamma$  calculés avec le modèle SR) et  $\text{C}_{sp^3}\text{-MMe}_3$ , ce qui permet d'atteindre l'aspect directionnel des effets observés dans le cas du silicium.

### A. Comparaison des AOM expérimentales et calculées à partir de $S(\text{C}_{sp^3}\text{-MMe}_3)$ pour $\text{M} = \text{C, Si}$

Cette comparaison (Tableau 3) montre que les alcénylsilanes  $\text{Me}_3\text{Si-CH=CH-}\Sigma$  ( $\Sigma = \text{H, Me, t-Bu, SiMe}_3$ ) manifestent une nette exaltation d'anisotropie

TABLEAU 3

COMPARAISON DES ANISOTROPIES OPTIQUES MOLECULAIRES <sup>a</sup> CALCULEES <sup>b</sup> ET EXPERIMENTALES DES SYSTEMES Me<sub>3</sub>CCH=CHΣ, Me<sub>3</sub>CPh ET Me<sub>3</sub>SiCH=CHΣ, Me<sub>3</sub>SiPh (Σ = H, Me, CMe<sub>3</sub>, SiMe<sub>3</sub>)

M	Me <sub>3</sub> MCH=CHΣ ou Me <sub>3</sub> MPh	$\gamma_{\text{exp}}^2$ [1]	$\gamma_{\text{calc}}^2$ avec $s(C_{sp^3}MMe_3)$	$\left(\frac{\gamma_{\text{exp}}^2 - \gamma_{\text{calc}}^2}{\gamma_{\text{calc}}^2}\right) \times 100$
C	Me <sub>3</sub> CCH=CH <sub>2</sub>	8.1 ± 0.25	8.00 <sup>c</sup>	1
	<i>trans</i> -Me <sub>3</sub> CCH=CHMe	12.6 ± 0.38	12.31 <sup>d</sup>	2
	<i>trans</i> -Me <sub>3</sub> CCH=CHCMe <sub>3</sub>	15.1 ± 0.4	14.90 <sup>d</sup>	1
	Me <sub>3</sub> CPh	46.7 ± 1.4	48.3 <sup>e</sup>	-3.3
Si	Me <sub>3</sub> SiCH=CH <sub>2</sub>	9.4 ± 0.3	8.40 <sup>c</sup>	12
	<i>trans</i> -Me <sub>3</sub> SiCH=CHMe	16.1 ± 0.4	13.01 <sup>d</sup>	24
	<i>trans</i> -Me <sub>3</sub> SiCH=CHCMe <sub>3</sub>	17.0 ± 0.5	15.87 <sup>d</sup>	7
	<i>trans</i> -Me <sub>3</sub> SiCH=CHSiMe <sub>3</sub>	21.55 ± 0.5	16.33 <sup>d</sup>	30
	Me <sub>3</sub> SiPh	52.0 ± 1.5	49.82 <sup>e</sup>	4

<sup>a</sup> En Å<sup>6</sup>. <sup>b</sup> Calculées avec le modèle SR pour les dérivés éthyléniques:  $s(C_{sp^3}CMe_3) = 1.28 \text{ Å}^3$ ,  $s(C_{sp^3}SiMe_3) = 1.45 \text{ Å}^3$ ,  $s(=CMe) = 0.88 \text{ Å}^3$  [2]. <sup>c</sup>  $\gamma = 2.28 \text{ Å}^3$ . <sup>d</sup>  $\gamma = 2.42 \text{ Å}^3$ . <sup>e</sup>  $\gamma(\text{Ph}) = -6.22 \text{ Å}^3$  [16,17].

(de 7 à 30%) par rapport aux systèmes saturés correspondants alors qu'au contraire, les alcènes analogues Me<sub>3</sub>C-CH=CH-Σ présentent une additivité parfaite avec les systèmes saturés correspondants (écarts relatifs de 1 à 2%). En série aromatique, pour Me<sub>3</sub>SiPh, l'exaltation est moindre (+4%), mais par rapport à Me<sub>3</sub>CPh pour lequel il y a une légère dépréciation de -3.3%, cela constitue un écart de l'ordre de +7% qui devient significatif\*.

Il ne nous paraît donc pas raisonnable de faire appel à l'intervention d'interactions électrostatiques dissymétriques pour expliquer l'exaltation des AO dans le cas des systèmes siliciés. Il semble plutôt qu'il s'agisse d'un effet électronique que nous allons préciser par l'étude des AOG et des PO principales de C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-MMe<sub>3</sub>.

### B. Comparaison des AOG et des PO principales de C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-MMe<sub>3</sub> à celles de C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-MMe<sub>3</sub> pour M = C, Si

Si l'on veut analyser le phénomène au niveau des liaisons ou des groupes, c'est-à-dire atteindre l'aspect directionnel de la déformation de leur ellipsoïde de polarisabilité, il est plus commode d'examiner les AOL, les AOG (ou les paramètres S) et les PO principales  $\alpha_{\parallel}$  et  $\alpha_{\perp}$  (calculées au moyen des relations 1 et 2).

Cependant, en toute rigueur, dans les systèmes C=C-SiMe<sub>3</sub> et Me<sub>3</sub>Si-C=C-SiMe<sub>3</sub>, les liaisons C=C et =C-Si en interactions sont, toutes deux, perturbées; or, ne possédant qu'une seule équation  $\gamma_{\text{calc}}^2 = \gamma_{\text{exp}}^2$ , nous ne pouvons calculer qu'une seule inconnue en lui attribuant toute la perturbation. Nous pré-

\* Notons toutefois, qu'en raison de la très forte AO du cycle benzénique (-6.22 Å<sup>3</sup> [16,17]), la précision sur la mesure de la perturbation provoquée par le substituant Me<sub>3</sub>M d'AO beaucoup plus faible en valeur absolue (1.28 Å<sup>3</sup> pour C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-t-Bu et 1.45 Å<sup>3</sup> pour C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-SiMe<sub>3</sub>) est moins bonne qu'en série éthylénique.

férons étudier le paramètre  $S(=CSiMe_3)$ , c'est-à-dire reporter toute la perturbation sur  $=C-SiMe_3$ , pour les raisons suivantes: (1°) c'est  $SiMe_3$  qui est responsable de cet effet par rapport à  $CMe_3$ ; (2°) le paramètre  $S(=CSiMe_3)$  étant indépendant du modèle utilisé, permet l'emploi du modèle  $SR$  donc d'un seul paramètre  $\gamma_{\pm}$  choisi suivant le type de symétrie de la molécule; (3°) la comparaison directe de  $S(=CSiMe_3)$  et de  $S(C_{sp^3}-SiMe_3)$  est alors possible. Pour  $PhSiMe_3$ , nous reportons toute la perturbation sur  $C_{Ph}SiMe_3$ .

L'examen du Tableau 4 conduit aux conclusions suivantes: (1°)  $S(C_{sp^2}-SiMe_3)$  est nettement supérieure à  $S(C_{sp^3}-SiMe_3)$  (on note une exaltation de 12 à 36% suivant les composés) alors que  $S(=CCMe_3)$  est égale à  $S(C_{sp^3}-CMe_3)$  (et que  $S(C_{Ph}CMe_3)$  est légèrement inférieure). (2°) Compte tenu des valeurs de  $\bar{\alpha}(C_{sp^2}-SiMe_3)$  également supérieures à celle de  $\bar{\alpha}(C_{sp^3}-SiMe_3)$ , on remarque que cette exaltation d'AO qui résulte d'une augmentation de  $\alpha_{\parallel}$  et de  $\alpha_{\perp}$ , provient surtout de l'augmentation nettement plus forte de  $\alpha_{\parallel}$ .

Cet effet est donc différent de celui de  $O-SiMe_3$  [5] pour lequel nous avons observé simultanément une diminution de  $\alpha_{\parallel}$  et une augmentation de  $\alpha_{\perp}$  lorsque le pouvoir donneur d'électrons de  $\Sigma$  s'accroît dans la série  $Me_3SiO\Sigma$ , c'est-à-dire lorsque le caractère accepteur d'électrons du silicium par interaction ( $p \rightarrow d$ ) $\pi$  s'amplifie (cf. introduction). Notons que, dans ce dernier cas, les orbitales à fort caractère  $p$  des doublets électroniques de l'oxygène sont, en l'absence de silicium, fortement localisées sur leur atome.

L'exaltation de  $\gamma$  et de  $\alpha_{\parallel}$  observée pour les systèmes  $Me_3Si-C=C$  peut aussi être due à une conjugaison entre la liaison  $\pi$  et le groupe  $SiMe_3$ ; mais, dans ce cas, la conjugaison est de nature différente de celle existant dans  $O-Si$ : au

TABLEAU 4

COMPARAISON DES ANISOTROPIES ET DES POLARISABILITES OPTIQUES PRINCIPALES DE  $C_{sp^2}-MMe_3$  ET DE  $C_{sp^3}-MMe_3$  POUR  $M = C, Si$

Composés		$S^a$	$\Delta\%^b$	$\bar{\alpha}$ [1]	$\alpha_{\parallel}^a$	$\alpha_{\perp}^a$	$\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp}$
$C_{sp^3}-CMe_3$	t-BuCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	} 1.28 ± 0.02		8.10	8.95	7.67	1.17
	t-BuC <sub>6</sub> H <sub>11</sub>						
$=C-CMe_3$	t-BuCH=CH <sub>2</sub>	} 1.30 ± 0.02	1.5 ± 3	8.20	9.07	7.77	1.17
	t-BuCH=CHMe <sup>c</sup>						
	t-BuCH=CH-t-Bu <sup>c</sup>						
$C_{Ph}-CMe_3$	t-BuPh	1.09 ± 0.15	-14 ± 12	8.28	9.01	7.92	1.14
$C_{sp^3}-SiMe_3$	Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	} 1.45 ± 0.02		10.01	10.98	9.53	1.15
	Me <sub>3</sub> SiC <sub>6</sub> H <sub>11</sub>						
$=C-SiMe_3$	Me <sub>3</sub> SiCH=CH <sub>2</sub>	1.70 ± 0.08	17 ± 6	10.17	11.30	9.60	1.18
	Me <sub>3</sub> SiCH=CH-t-Bu <sup>c</sup>	1.63 ± 0.08	12 ± 6				
	Me <sub>3</sub> SiCH=CHSiMe <sub>3</sub> <sup>c</sup>	1.79 ± 0.03	23 ± 4				
	Me <sub>3</sub> SiCH=CHMe <sup>c</sup>	1.97 ± 0.08	36 ± 6				
$C_{Ph}-SiMe_3$	Me <sub>3</sub> SiPh	1.68 ± 0.15	16 ± 12		11.40	9.72	1.17

<sup>a</sup> Pour calculer  $\alpha_{\parallel}$  et  $\alpha_{\perp}$ , nous nous sommes placés dans le cas général:  $\gamma(CH) = 0$ ,  $S = \gamma$  (ce qui correspond au modèle  $NSR$  dans le cas particulier des dérivés éthyléniques);  $S$ ,  $\bar{\alpha}$ ,  $\alpha_{\parallel}$  et  $\alpha_{\perp}$  sont en Å<sup>3</sup>. <sup>b</sup>  $\Delta = 100(\gamma(C_{sp^2}-MMe_3) - \gamma(C_{sp^3}-MMe_3))/\gamma(C_{sp^3}-MMe_3)$ . <sup>c</sup> *trans*.

départ elle met en jeu l'orbitale  $\pi$  de la liaison C=C de forte polarisabilité longitudinale [6]; en interagissant avec le groupe SiMe<sub>3</sub>, cette orbitale  $\pi$  s'allonge fortement (on passe d'une double liaison C=C de 1.335 Å à un système Si-C=C de 3.20 Å) et, par suite, augmente fortement la mobilité et la délocalisation électroniques parallèlement à l'axe des liaisons. Cependant, la simple analyse de l'évolution des PO ne permet pas de préciser la nature du pouvoir accepteur d'électrons du groupe SiMe<sub>3</sub>; en effet, comme nous venons de le voir, la nature de la conjugaison C=C-SiMe<sub>3</sub> fait que l'on attend une augmentation de  $\gamma$  et de  $\alpha_{\parallel}$ , que le caractère accepteur de SiMe<sub>3</sub> soit dû à une conjugaison  $\pi \rightarrow d$  C=C-Si ou qu'il soit dû à une hyperconjugaison du type  $\pi \rightarrow \sigma^*(SiC)$  [18,19].

Si l'on compare les alcénysilanes Me<sub>3</sub>SiCH=CH $\Sigma$  pour  $\Sigma = H, t-Bu, SiMe_3$ , on note que les valeurs de  $\gamma(=CSiMe_3)$  sont peu différentes compte tenu de l'incertitude expérimentale, ce qui nous a permis de dire dans la première partie de cet article, qu'il y a encore additivité pour ces trois composés. Pour  $\Sigma = SiMe_3$ , l'effet du nouvel allongement de l'orbitale  $\pi$  à une troisième liaison dans le système Si-C=C-Si qui a tendance à augmenter  $\alpha_{\parallel}$  et par suite  $\gamma$ , est donc fortement compensé par la diminution simultanée de la densité électronique par liaison qui, au contraire, a tendance à affaiblir  $\alpha_{\parallel}$  et  $\gamma$ .

La valeur de  $\gamma(=CSiMe_3)$  issue du *trans*-Me<sub>3</sub>SiCH=CHMe est, par contre, nettement supérieure à celles obtenues pour  $\Sigma = H, t-Bu, SiMe_3$ . Deux explications sont alors possibles: (1°) La dissymétrie optique du *trans*-Me<sub>3</sub>SiCH=CHMe devient suffisante (il y a environ un facteur 2 entre  $\gamma(=CSiMe_3)$  et  $\gamma(=CMe)$ ) pour entraîner une nouvelle perturbation mesurable du système dont on n'a pas tenu compte dans le choix de la valeur de  $\gamma_{\pm}$  (si, par contre, le système est plus optiquement symétrique (cas où  $\Sigma = t-Bu$ ) on constate que cet effet supplémentaire disparaît et  $\gamma(=CSiMe_3)$  a une valeur voisine de celles trouvées pour  $\Sigma = H$  et  $SiMe_3$ ). (2°) Un effet électronique dû à l'hyperconjugaison du groupe méthyle qui est favorisée par le caractère attracteur  $-M$  du groupe SiMe<sub>3</sub> et qui entraîne une augmentation prépondérante de la PO longitudinale du système Si $\cdots$ C $\cdots$ C $\cdots$ C (l'effet inductif  $+I$  du groupe Me est peu susceptible d'intervenir car, comme on l'a vu, un effet  $+I$  supérieur et non accompagné d'effet  $M$  dans le cas de  $\Sigma = t-Bu$  ne provoque pas cette perturbation supplémentaire).

### III. Effets électroniques dans les systèmes N-Si, Si-N-Si et Si<sub>3</sub>N

Nous avons précédemment montré [4] que les AO des groupes N-SiMe<sub>3</sub> dans Me<sub>3</sub>SiN $\Sigma^1\Sigma^2$  ( $\Sigma^1, \Sigma^2 = H, Me; \Sigma^1 = H, \Sigma^2 = t-Bu$ ), (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N $\Sigma$  ( $\Sigma = H, Me, t-Bu$ ) et (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>N sont trop faibles en comparaison de celles de C-SiMe<sub>3</sub>, O-CMe<sub>3</sub>, N-CMe<sub>3</sub> et variables en fonction de la nature des groupes antagonistes  $\Sigma^1, \Sigma^2$  ou  $\Sigma$ , contrairement aux AO de O-CMe<sub>3</sub> et de N-CMe<sub>3</sub>. Ces propriétés particulières de N-SiMe<sub>3</sub>, moins marquées que celles de O-SiMe<sub>3</sub>, mais de même nature, ont été attribuées à un effet électronique interne aux liaisons N-Si et O-Si, compatible avec l'existence d'une interaction ( $p \rightarrow d$ ) $\pi$  [4,5].

Nous proposons ici une analyse plus détaillée de cet effet (cf. Tableau 5).

Ainsi, lorsque l'on compare Me<sub>3</sub>SiNH<sub>2</sub> à Me<sub>3</sub>SiNH $\Sigma^1$  ( $\Sigma^1 = Me, t-Bu$ ) ou à Me<sub>3</sub>SiNMe<sub>2</sub>, c'est-à-dire lorsque l'on remplace une ou deux liaisons N-H par

TABLEAU 5

ANISOTROPIES ET POLARISABILITES OPTIQUES PRINCIPALES ( $\text{\AA}^3$ ) DE  $N\text{-CMe}_3$  ET DE  $N\text{-SiMe}_3$ 

		$\bar{\alpha}$ [1]	$\gamma$ [3]	$\alpha_{\parallel}$	$\alpha_{\perp}$	$\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp}$
$N\text{-CMe}_3$	$\left\{ \begin{array}{l} t\text{BuNH}_2 \\ t\text{BuNHMe} \end{array} \right.$	$8.1 \pm 0.1$	$1.35 \pm 0.05$	9.00	7.65	1.18
$(N\text{-SiMe}_3)_I$	$\left( \begin{array}{l} (\text{Me}_3\text{SiNH}_2) \\ \text{Me}_3\text{SiNHMe} \end{array} \right)$	$9.86^a$	$1.77 \pm 0.10^b$	11.04	9.27	1.19
	$\left( \begin{array}{l} \text{Me}_3\text{SiNMe}_2 \\ \text{Me}_3\text{SiNH-t-Bu} \end{array} \right)$	$9.86 \pm 0.07$	$1.30 \pm 0.10$ $1.26 \pm 0.08$	10.73 10.70	9.43 9.44	1.14 1.13
	$\left( \begin{array}{l} \text{Me}_3\text{SiNC}_4\text{H}_4 \end{array} \right)$	$9.73 \pm 0.05$	$1.20 \pm 0.12$ $1.6 \pm 0.2$	10.66 10.80	9.46 9.20	1.13 1.17
	$\left( \begin{array}{l} (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH} \\ (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe} \\ (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-t-Bu} \end{array} \right)$	$9.86 \pm 0.07$	$1.245 \pm 0.01$ $1.40 \pm 0.02$ $1.83 \pm 0.05$	10.69 10.79 11.08	9.45 9.39 9.25	1.13 1.15 1.20
$(N\text{-SiMe}_3)_{III}$	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$	$9.86 \pm 0.07$	$1.19 \pm 0.02$	10.65	9.46	1.13

<sup>a</sup> Par analogie avec les autres *N*-triméthylsilylamines. <sup>b</sup> Valeur extrapolée à partir des valeurs de  $\gamma(\text{NSiEt}_3)$  et de  $\gamma(\text{NSiPr}_3)$  issues respectivement de  $\text{Et}_3\text{SiNH}_2$  et de  $\text{Pr}_3\text{SiNH}_2$  au moyen d'une méthode décrite dans [4].

un ou deux groupes donneurs d'électrons, on voit que l'affaiblissement observé de  $\gamma(\text{NSiMe}_3)$ , qui résulte d'une diminution de  $\alpha_{\parallel}$  et d'une augmentation de  $\alpha_{\perp}$ , est en accord avec la présence d'une interaction ( $p \rightarrow d$ ) $\pi$  N—Si qui s'amplifie.

Dans le *N*-triméthylsilylpyrrole, la valeur de  $\gamma(\text{NSiMe}_3)$  ( $1.6 \text{ \AA}^3$ ) est nettement plus élevée que dans le cas des autres monosilylamines (à part  $\text{Me}_3\text{SiNH}_2$ ); cela est compatible avec la présence d'une conjugaison avec le cycle du pyrrole qui augmente la délocalisation électronique dans le plan et suivant l'axe N—Si ( $\alpha_{\parallel}$  est plus élevée) en même temps que l'ordre de liaison ( $p \rightarrow d$ ) $\pi$  est plus faible ( $\alpha_{\perp}$  est plus faible); cet affaiblissement de l'ordre de liaison ( $p \rightarrow d$ ) $\pi$  se traduit par une liaison Si—N légèrement plus longue dans  $\text{H}_3\text{SiNC}_4\text{H}_4$  ( $1.736 \text{ \AA}$ ) que dans  $\text{H}_3\text{SiNMe}_2$ : ( $1.715 \text{ \AA}$ ) [20].

On retrouve un tel effet de conjugaison dans la série  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\Sigma$  pour  $\Sigma = \text{H}$ , Me, CMe<sub>3</sub>; ainsi, les effets donneurs croissants quand on passe de H à Me et à CMe<sub>3</sub> augmentent la densité électronique dans l'orbitale longue Si $\cdots$ N $\cdots$ Si ( $\alpha_{\parallel}$  augmente) et on retrouve un effet d'exaltation de l'AO  $\gamma(\text{NSiMe}_3)$  du type de celui observé pour le système C=C—SiMe<sub>3</sub>.

Par contre, lorsque  $\Sigma = \text{SiMe}_3$ ,  $\gamma(\text{NSiMe}_3)$  ( $1.19 \text{ \AA}^3$ ) est beaucoup plus faible que pour  $\Sigma = \text{CMe}_3$  ( $1.83 \text{ \AA}^3$ ) alors que le seul effet inductif (+ *I*) de SiMe<sub>3</sub>, supérieur à celui de CMe<sub>3</sub>, devrait conduire à une valeur supérieure à  $1.83 \text{ \AA}^3$ . Cette comparaison met donc en relief le pouvoir accepteur d'électrons du silicium qui a tendance, dans le cas de  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$  à affaiblir nettement la densité électronique ( $p \rightarrow d$ ) $\pi$  par liaison N—Si.

Quand on compare  $\text{Me}_3\text{SiNH}\Sigma^1$  à  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  et à  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ , on constate que les valeurs de  $\gamma(\text{NSiMe}_3)$  sont très voisines. Comme pour  $\text{Me}_3\text{Si-CH=CH-SiMe}_3$ , on a donc un effet de compensation entre l'extension de la conjugaison N—Si à deux ou trois liaisons N—Si, ce qui tend à augmenter  $\alpha_{\parallel}$  et  $\gamma$  comme

dans le cas de  $C=C-SiMe_3$  et la diminution de la densité électronique par liaison  $N-Si$  (ce qui a un effet inverse sur  $\alpha_{||}$  et  $\gamma$ ). En effet, l'extension de la conjugaison dans ces *N*-silylamines est mise en évidence [20]: (1°) par la diffraction électronique qui montre que les systèmes  $Si-N-Si$  et  $Si_3N$  sont symétriques avec une longueur de liaison  $Si-N$  nettement inférieure à la valeur théorique (1.80 Å) correspondant à une liaison  $\sigma$  pure; (2°) par la spectroscopie photo-électronique qui montre que l'HOMO contenant le doublet de l'azote est d'autant plus stabilisée qu'il y a d'atomes de silicium sur l'azote. La diminution correspondante de la densité électronique par liaison  $N-Si$  dans les mono-, di-, et trisilylamines est mise en évidence par l'augmentation parallèle de la longueur de la liaison  $N-Si$  qui est, par exemple, égale à 1.715, 1.726, 1.734 Å respectivement dans  $H_3SiNMe_2$ ,  $(H_3Si)_2NH$  et  $(H_3Si)_3N$ .

## Conclusion

La DRD se montre une fois encore sensible aux effets électroniques par conjugaison. Bien qu'une autre interprétation du type  $p \rightarrow \sigma^*(SiC)$  ne puisse être exclue dans le cas de  $C_{sp^2}-SiMe_3$ , cette technique a permis de mettre en évidence des liaisons ( $p \rightarrow d$ ) $\pi$  dans les systèmes  $Si-O-C$ ,  $Si-O-Si$  [5],  $N-Si$ ,  $Si-N-Si$ ,  $Si_3N$ ,  $C=C-Si$ ,  $Si-C=C-Si$  et  $PhSi$ .

Pour les systèmes  $Si-O-C$  et  $Si-O-Si$  dans la série  $Me_3SiO\Sigma$  ( $\Sigma = H, Me, SiMe_3, CH_2-t-Bu, CHMe_2, CMe_3$ ), l'AO  $\gamma(OSiMe_3)$  diminue linéairement lorsque le pouvoir donneur d'électrons (représenté par le paramètre de Taft  $\sigma_{\Sigma}^+$ ) de  $\Sigma$  augmente [5], ce qui résulte simultanément, pour  $O-SiMe_3$ , d'une diminution linéaire de  $\alpha_{||}$  et d'une augmentation linéaire de  $\alpha_{\perp}$  traduisant l'augmentation du caractère accepteur du silicium par interaction ( $p \rightarrow d$ ) $\pi$ . De même, lorsque l'on compare  $Me_3SiNH_2$  à  $Me_3SiNH\Sigma^1$  (avec  $\Sigma^1$  donneur d'électrons:  $Me, t-Bu$ ),  $\gamma(NSiMe_3)$  est plus faible dans le second cas ( $\alpha_{||}$  diminue et  $\alpha_{\perp}$  augmente), ce qui montre qu'il intervient dans  $N-SiMe_3$  une interaction ( $p \rightarrow d$ ) $\pi$  de même nature que dans  $O-SiMe_3$ ; cependant, cette interaction est plus faible pour  $N-Si$  en raison de la présence d'un seul doublet électronique sur l'azote au lieu de deux sur l'oxygène [4,5].

Par contre, lorsqu'il est lié à un système insaturé, le silicium provoque, par rapport à un système saturé, une exaltation de l'AO  $\gamma(C_{sp^2}-SiMe_3)$  qui résulte surtout d'une augmentation de  $\alpha_{||}$  et qui est compatible avec une délocalisation des électrons sur une orbitale nettement plus longue que l'orbitale  $\pi$  de base. On retrouve un tel effet d'orbitale longue dans la série  $(Me_3Si)_2N\Sigma$  ( $\Sigma = H, Me, t-Bu$ ).

Dans le cas de  $Me_3SiCH=CHSiMe_3$  et lorsque l'on compare  $Me_3SiNH\Sigma^1$  ( $\Sigma^1 = Me, t-Bu$ ),  $(Me_3Si)_2NH$ ,  $(Me_3Si)_3N$ , on observe une compensation entre la tendance à l'augmentation de  $\alpha_{||}$  due au nouvel allongement de l'orbitale  $\pi$  et la tendance à la diminution de  $\alpha_{||}$  liée à la chute de densité électronique  $\pi$  par liaison  $C-Si$  ou  $N-Si$ .

Nous avons donc maintenant un ensemble de résultats tout à fait cohérent dans ces types de liaisons et nous envisagerons, dans un prochain article [21], des applications à l'analyse conformationnelle d'alkylsilanes et de dérivés siliciés de l'oxygène et de l'azote.

**Bibliographie**

- 1 M. Bordeau, E. Frainnet et C. Clément, *J. Organometal. Chem.*, **202** (1980) 123.
- 2 M. Bordeau et C. Clément, *J. Organometal. Chem.*, **202** (1980) 137.
- 3 M. Bordeau, E. Frainnet et C. Clément, *J. Organometal. Chem.*, **206** (1981) 9.
- 4 M. Bordeau, E. Frainnet et C. Clément, *J. Organometal. Chem.*, **229** (1982) 119.
- 5 M. Bordeau, *J. Organometal. Chem.*, **229** (1982) 203.
- 6 M. Bordeau et C. Clément, *J. Chim. Phys.*, **78** (1981) 405.
- 7 M. Bordeau, E. Frainnet et C. Clément, *J. Organometal. Chem.*, **170** (1979) C44.
- 8 M. Bordeau, E. Frainnet et C. Clément, *J. Organometal. Chem.*, **170** (1979) C47.
- 9 C. Clément et R. Seurin, *J. Chim. Phys.*, **68** (1971) 22.
- 10 P. Bothorel, C. Such et C. Clément, *J. Chim. Phys.*, **69** (1972) 1453.
- 11 L.H. Scharpen et V.W. Laurie, *J. Chem. Phys.*, **39** (1963) 1732.
- 12 S. Kondo, E. Hirota et Y. Morino, *J. Mol. Spectroscopy*, **28** (1968) 471.
- 13 A. Almenningen, I.M. Anfinsen et A. Haaland, *Acta Chem. Scand.*, **24** (1970) 43.
- 14 T.N. Sarachman, *J. Chem. Phys.*, **49** (1968) 3146.
- 15 M. Imachi, *J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A*, **42** (1978) 57.
- 16 J.P. Canselier et C. Clément, *J. Chim. Phys.*, **75** (1978) 880.
- 17 C. Clément, *J. Chim. Phys.*, **75** (1978) 626.
- 18 C.G. Pitt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1971) 816.
- 19 C.G. Pitt, *J. Organometal. Chem.*, **61** (1973) 49.
- 20 C. Glidewell, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, **7** (1973) 69.
- 21 M. Bordeau, E. Frainnet et C. Clément, *J. Organometal. Chem.*, à paraître.