

Journal of Organometallic Chemistry, 229 (1982) 203–214
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ETUDE STRUCTURALE DE COMPOSES ORGANOSILICIQUES PAR DIFFUSION RAYLEIGH DEPOLARISEE

V*. PROPRIETES ACCEPTRICES D'ELECTRONS DU SILICIUM DANS LES SYSTEMES Si—O—C ET Si—O—Si

M. BORDEAU

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

(Reçu le 19 octobre 1981)

Summary

Among the characteristic properties of the Si—O—C and Si—O—Si systems relative to those of the corresponding C—O—C systems, the optical anisotropy is a new example which shows the electron-acceptor ability of silicon by ($p \rightarrow d$) π interaction in compounds of the type $R_3SiO\Sigma$ ($R = Me, Et, Pr; \Sigma = H, Me, SiMe_3, CH_2-t-Bu, CHMe_2, CMe_3$). Effectively, the existence of a linear relationship between the optical anisotropy or the principal optical polarisabilities of the O—Si R_3 groups and the Taft's parameter σ^* of the Σ groups in this series of compounds, shows that the electron-accepting character of silicon increases with increasing electron-donating ability of the group Σ ; this relationship simultaneously translates an increase of the electronic density and mobility perpendicular to the O—Si axis to the detriment of the parallel direction. In application, we calculated the σ^* values for the groups $\Sigma = SiEt_3, SiPr_3$ and the O—Si Me_3 optical anisotropy value in PhOSi Me_3 .

Résumé

Parmi les propriétés caractéristiques des systèmes Si—O—C et Si—O—Si par rapport à celles des systèmes C—O—C correspondants, l'anisotropie optique est un nouvel exemple qui met en évidence le pouvoir accepteur d'électrons du silicium par interaction ($p \rightarrow d$) π dans les composés du type $R_3SiO\Sigma$ ($R = Me, Et, Pr; \Sigma = H, Me, SiMe_3, CH_2-t-Bu, CHMe_2, CMe_3$). En effet, pour cette série de composés, l'existence d'une relation linéaire entre l'anisotropie optique ou

* Pour parties I à IV voir réf. 1 à 4.

les polarisabilités optiques principales des groupes $\text{O}-\text{SiR}_3$ et le paramètre σ^* de Taft des groupes Σ , montre que le caractère accepteur du silicium augmente lorsque le pouvoir donneur du groupe Σ s'accroît; cette relation traduit parallèlement 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. En application, nous avons calculé la valeur de σ^* des groupes $\Sigma = \text{SiEt}_3, \text{SiPr}_3$ et la valeur de l'anisotropie optique de $\text{O}-\text{SiMe}_3$ dans PhOSiMe_3 .

Introduction

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une étude générale de composés organosiliciés par diffusion Rayleigh dépolarisée (DRD) [1 à 7] et, en particulier, de l'étude de la structure électronique des systèmes $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ et $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ [4] qui sont déjà connus pour certaines propriétés particulières souvent reliées à la présence, sur l'atome de silicium, d'orbitales d favorables à la formation d'une liaison ($p \rightarrow d$) π avec les doublets de l'oxygène; on peut citer par exemple [8 à 13]: l'angle valentiel de l'oxygène très variable et anormalement fort, le premier potentiel d'ionisation mesuré par spectroscopie photoélectronique anormalement élevé, la basicité de l'oxygène déterminée par IR, la longueur et le moment dipolaire de la liaison $\text{Si}-\text{O}$, anormalement faibles.

Dans l'article précédent [4], nous avons déterminé les anisotropies optiques (AO) des liaisons (AOL) $\text{O}-\text{C}$, $\text{O}-\text{Si}$ et des groupes (AOG) $\text{O}-\text{CH}_3$, $\text{O}-\text{CMe}_3$, $\text{O}-\text{SiR}_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$) à partir des anisotropies optiques moléculaires (AOM) d'éthers-oxydes, de trialkylsilanols, de trialkylalcoxyxilanes et d'hexaalkyldisiloxanes [1]. Nous avons souligné le caractère anormal de l'AO des liaisons hétéroatome-silicium (pour O et N) par rapport à celle des liaisons carbone-silicium et hétéroatome-carbone; en effet, dans les séries $\text{R}_3\text{SiO}\Sigma$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$) et $\text{Me}_3\text{SiN}\Sigma_1\Sigma_2$, nous avons montré que, pour R donné, les AO des groupes $\text{O}-\text{SiR}_3$ et $\text{N}-\text{SiMe}_3$ varient en fonction de la nature des groupes antagonistes Σ ou Σ_1, Σ_2 et que leur ordre de grandeur est anormalement faible par rapport au cas de $\text{C}-\text{SiR}_3$ et par rapport au cas de $\text{O}-\text{CMe}_3$ et de $\text{N}-\text{CMe}_3$. Ces propriétés particulières contrastent avec l'invariance des AO de $\text{Z}-\text{CMe}_3$ ($\text{Z} = \text{O}, \text{N}$) lorsque le ou les groupes antagonistes varient et de l'AO de SiR_3 ($\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}$) pour $\text{Z} = \text{O}, \text{N}, \text{C}, \text{H}$; elles ne peuvent donc provenir d'interactions électrostatiques ni d'un effet conformationnel, mais suggèrent plutôt l'existence d'un effet électronique interne à ces liaisons hétéroatome-silicium.

Le présent article se propose de réaliser une analyse plus approfondie de l'effet électronique dans la liaison $\text{O}-\text{Si}$ pour les composés du type $\text{R}_3\text{SiO}\Sigma$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \Sigma = \text{H}, \text{Me}, \text{SiMe}_3, \text{CH}_2\text{-t-Bu}, \text{CHMe}_2, \text{CMe}_3$) par corrélation de l'AOG γ_{OSiR_3} avec le paramètre σ^* de Taft [14] des groupes Σ .

Rappelons que les groupes $\text{O}-\text{SiR}_3$ sont supposés être de révolution [4]; dans ce cas, leur AOG est, par définition:

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

α_{\parallel}^i et α_{\perp}^i étant les polarisabilités optiques (PO) principales longitudinale et transversale. Ces dernières 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).

tales de $\bar{\alpha}_i$):

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

I. Etude de la basicité de l'oxygène par spectrométrie infrarouge

Les effets électroniques des substituants des dérivés oxygénés ont fait l'objet de nombreuses études, en particulier à partir de la détermination, par spectrométrie infrarouge, des basicités relatives (plus exactement du pouvoir accepteur de proton de l'oxygène) déduites des associations avec le phénol en solution dans CCl_4 (mesure de l'abaissement $\Delta\nu(\text{OH})$, par association, de la fréquence $\nu(\text{OH})$ du phénol [15 à 19]).

Quelques auteurs ont, ces dernières années, cherché à corréliser la basicité de l'oxygène dans les alcools [16,20,21], les éthers-oxydes [15,16,21,22], les alcoxysilanes [22 à 31] et les disiloxanes [16,32] avec le paramètre σ^* de Taft lié à l'effet polaire des groupes attachés à l'oxygène.

Chvalovsky [15] a montré que les valeurs de $\Delta\nu(\text{OH})$ des éthers-oxydes $\Sigma\text{—O—R}$ étaient bien corrélées aux constantes inductives de Taft σ_{R}^* des groupes R, par l'équation de Taft (3) à condition de traiter séparément des séries individuelles avec Σ donné* et R de nature variable, mais non conjugué avec l'oxygène (Ph et $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ exclus).

$$\Delta\nu(\text{OH}) = \rho^* \cdot \sigma_{\text{R}}^* + C \quad (3)$$

Cet auteur a ainsi établi que les pentes (constantes ρ^*) des droites de corrélation des séries individuelles $\Sigma\text{—O—R}$ varient d'un groupe Σ à l'autre et que, bien que les constantes ρ^* relatives aux groupes alkyles sont du même ordre de grandeur sauf dans le cas de t-Bu, celles relatives aux autres groupes Σ diminuent lorsque le pouvoir donneur d'électrons de Σ s'affaiblit. Il s'ensuit donc que les différentes pentes ρ^* reflètent non seulement les effets polaires, mais aussi différents effets de polarisabilité des groupes Σ . Par suite, la contribution polaire de l'effet électronique des substituants Σ et R doit être combinée à un effet de polarisabilité de ces groupes (sinon ρ^* serait constante).

En conséquence, on est amené à penser que l'effet de polarisabilité de Σ tend à atténuer l'excédent ou le déficit en électrons d'un centre moléculaire auquel Σ est uni, ici l'oxygène et que son intensité est proportionnelle à l'importance de cet excédent ou de ce déficit. Cet effet de polarisabilité serait donc l'aptitude de Σ à répondre à la sollicitation électronique du groupe R. Il doit donc affaiblir l'augmentation de la basicité de l'oxygène lorsque R est donneur d'électrons ($\sigma_{\text{R}}^* < 0$) et inversement, atténuer la diminution de cette basicité lorsque R est attracteur ($\sigma_{\text{R}}^* > 0$, cf. structures I et II). Il s'ensuit donc, comme on le voit sur la Fig. 1, un affaiblissement de la pente ρ^* de la droite issue de la corrélation $\Delta\nu(\text{OH}) = f(\sigma_{\text{R}}^*)$ par rapport à une droite hypothétique résultant du seul effet polaire de Σ .

* $\Sigma = \text{t-Bu, i-Pr, C}_6\text{H}_{11}, \text{Et, Me, PhCH}_2, \text{CH}_2=\text{CHCH}_2, \text{Cl}(\text{CH}_2)_2, \text{HC}\equiv\text{CCH}_2, \text{HC}=\text{CH}_2, \text{Ph, ClCH}_2$ et H.

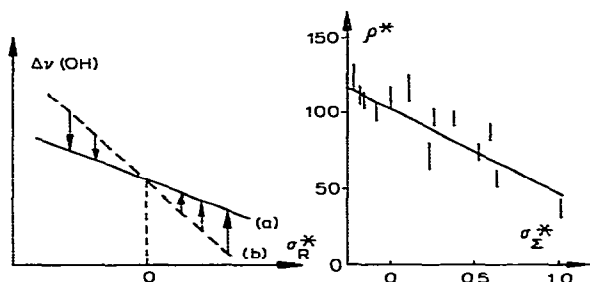


Fig. 1. Manifestation schématique de l'effet de polarisabilité de Σ dans $\Sigma\text{—O—R}$ sur la corrélation $\Delta\nu(\text{OH}) = f(\sigma_{\text{R}}^*)$: (a) courbe expérimentale englobant l'effet de polarisabilité de Σ ; (b) courbe hypothétique résultant du seul effet polaire de Σ .

Fig. 2. Dépendance $\rho^* = f(\sigma_{\Sigma}^*)$.

De plus, lorsque l'effet de polarisabilité de Σ augmente quand on passe de t-Bu à des substituants plus attracteurs d'électrons, il existe (Fig. 2) une relation linéaire entre ρ^* (présumée seulement affectée par l'effet de polarisabilité de Σ) et σ_{Σ}^* de Σ (reflétant en fait l'effet électronique total), ce qui implique que l'effet de polarisabilité de Σ est soit constant pour tous les R' (ce qui ne peut pas être à cause des différentes valeurs de ρ^*), soit dépendant linéairement de l'effet polaire de Σ . On obtient ainsi l'échelle de polarisabilités relative suivante: t-Bu < i-Pr ~ C₆H₁₁ ~ Et ~ Me ~ H₂C=CHCH₂ ~ Cl(CH₂)₂ < PhCH₂ < Ph < ClCH₂.

Bien sûr, comme pour σ_{Σ}^* , les paramètres σ_{R}^* reflètent la somme des deux effets de polarité et de polarisabilité des groupes R.

A partir de ces résultats et connaissant les pentes ρ^* relatives à chaque groupe Σ , Chvalovsky et coll. [24] ont étudié l'effet électronique variable du groupe Me₃Si dans $\Sigma\text{—O—SiMe}_3$ en se basant sur l'analyse par régression linéaire des courbes $\Delta\nu(\text{OH}) = f(\sigma_{\text{R}}^*)$ pour les composés $\Sigma\text{—O—R}$ et $\Sigma\text{—O—SiMe}_3$.

On sait par ailleurs que la constante σ^* du groupe SiMe₃ lié à un atome de carbone sp³ est de l'ordre de -0.7 [33,34] à -0.9 [16], c'est-à-dire que, dans ces conditions, le groupe SiMe₃ est fortement donneur (effet +I).

L'étude de la basicité de l'oxygène dans $\Sigma\text{—O—SiMe}_3$ montre cependant que le pouvoir donneur de SiMe₃ décroît lorsque le pouvoir donneur de Σ augmente [24]. Ainsi, les résultats de la corrélation au moyen de l'équation 3 pour les familles $\Sigma\text{—O—R}$ avec Σ donné [24] permet de déterminer les valeurs du paramètre $\sigma_{\text{SiMe}_3}^*$ dans $\Sigma\text{—O—SiMe}_3$ à partir des valeurs expérimentales de $\Delta\nu(\text{OH})$ des alcoxysilanes correspondants. Pour $\Sigma =$ alkyle, H, CH₂CH=CH₂, CH₂Ph, (CH₂)₂Cl, CH₂C≡CH, Ph, on obtient ainsi des valeurs de $\sigma_{\text{SiMe}_3}^*$ nettement inférieures en valeur absolue à -0.7 et même positives jusqu'à +0.3 ce qui, pour un groupe SiMe₃ lié à l'oxygène, correspond à un pouvoir donneur de plus en plus réduit qui peut même être remplacé par un pouvoir accepteur ($\sigma^* > 0$) conformément à l'intervention d'un effet -M de plus en plus marqué.

II. Effet électronique de Σ sur γ_{OSiR_3} dans $\text{R}_3\text{SiO}\Sigma$ ($\text{R} = \text{Me, Et, Pr}$; $\Sigma = \text{H, Me, SiMe}_3, \text{CH}_2\text{-t-Bu, CHMe}_2, \text{CMe}_3$)

Nous avons vu dans l'introduction que l'ordre de grandeur de l'AO du groupe O—SiMe₃ qui est exempt d'isomères conformationnels, est "anormalement" faible et que γ_{OSiMe_3} varie lorsque l'on change le groupe Σ dans la série Me₃SiO Σ , c'est-à-dire lorsque l'effet électronique de Σ est différent (Tableau 1). Comme dans le cas de l'étude de $\Delta\nu(\text{OH})$ en IR, on s'attend donc, s'il s'agit bien d'un effet électronique interne à O—Si, à l'existence d'une relation linéaire entre γ_{OSiMe_3} et le paramètre de Taft σ_Σ^* des groupes Σ , dans la série Me₃SiO Σ .

Le Tableau 1 et la fig. 3 montrent que les points correspondant à $\Sigma = \text{H, Me, CHMe}_2, \text{CH}_2\text{-t-Bu, CMe}_3$ sont effectivement corrélés linéairement. Les variations de l'AO γ_{OSiMe_3} sont donc bien provoquées par les différents effets électroniques de Σ . Pour $\Sigma = \text{SiMe}_3$, l'utilisation de la constante inductive issue d'une structure $\text{C}_{sp^3}\text{-SiMe}_3$ ($\sigma^* = -0.7$ [33,34] à -0.9 [16]; effet +I pur) conduit, sur la Fig. 3 à un point 3' nettement éloigné de la droite précédente (σ^* est beaucoup trop négatif); conformément à l'étude de $\Delta\nu(\text{OH})$, cela montre que, lorsque le groupe SiMe₃ est lié à l'oxygène, on doit tenir compte d'un pouvoir accepteur d'électrons qui ne peut être que du type -M et qui s'oppose considérablement à son pouvoir donneur +I. Chvalovsky et coll. [24] ont calculé la valeur résultante $\sigma_{\text{SiMe}_3}^* = -0.14 \pm 0.05$ à partir de la valeur de $\Delta\nu(\text{OH})$ mesurée pour Me₃SiOEt; comme la constante $\sigma_{\text{Et}}^* = -0.10$ est voisine de la valeur de $\sigma_{\text{SiMe}_3}^*$ dans ce composé, nous proposons d'utiliser, en première approximation, cette valeur de $\sigma_{\text{SiMe}_3}^*$ pour représenter l'effet électronique total de ce groupe dans Me₃SiOSiMe₃. Dans ces conditions, le point correspondant 3 se place correctement sur la droite de corrélation de la Fig. 3.

De plus, pour les séries Et₃SiO Σ et Pr₃SiO Σ , la Fig. 3 et le Tableau 1 montrent que les valeurs de γ_{OSiEt_3} et de γ_{OSiPr_3} sont également corrélées linéairement pour $\Sigma = \text{H, Me, SiMe}_3, \text{t-Bu}$.

Nous obtenons finalement les équations de régression suivantes pour les séries R₃SiO Σ (r est le coefficient de corrélation):

$$\gamma_{\text{OSiMe}_3} = 1.33\sigma_\Sigma^* + 1.00 \text{ avec } r = 0.991 \text{ (sans le point 5)}$$

$$(r = 0.94 \text{ avec le point 5}) \quad (4)$$

TABLEAU 1

ANISOTROPIES OPTIQUES ^a DES GROUPES O—SiR₃ ($\text{R} = \text{Me, Et, Pr}$) ET PARAMETRES DE TAFT DES GROUPES Σ DANS R₃SiO Σ

R ₃ SiO Σ	σ_Σ^* [14]	γ_{OSiMe_3} (Å ³)	γ_{OSiEt_3} (Å ³)	γ_{OSiPr_3} (Å ³)
No. Σ				
1 H	0.49	1.64 ± 0.04	1.98 ± 0.07	2.34 ± 0.07
2 Me	0.0	1.06 ± 0.02	1.50 ± 0.07	2.05 ± 0.08
3 SiMe ₃	-0.14 ^b	0.85 ± 0.02	1.28 ± 0.07	1.85 ± 0.05
4 CH ₂ -t-Bu	-0.165	0.70 ± 0.08		
5 CHMe ₂	-0.19	1.05 ± 0.08		
6 CMe ₃	-0.30	0.60 ± 0.10	1.03 ± 0.12	1.44 ± 0.12

^a Référence cyclohexane [36]. ^b Réf. 24.

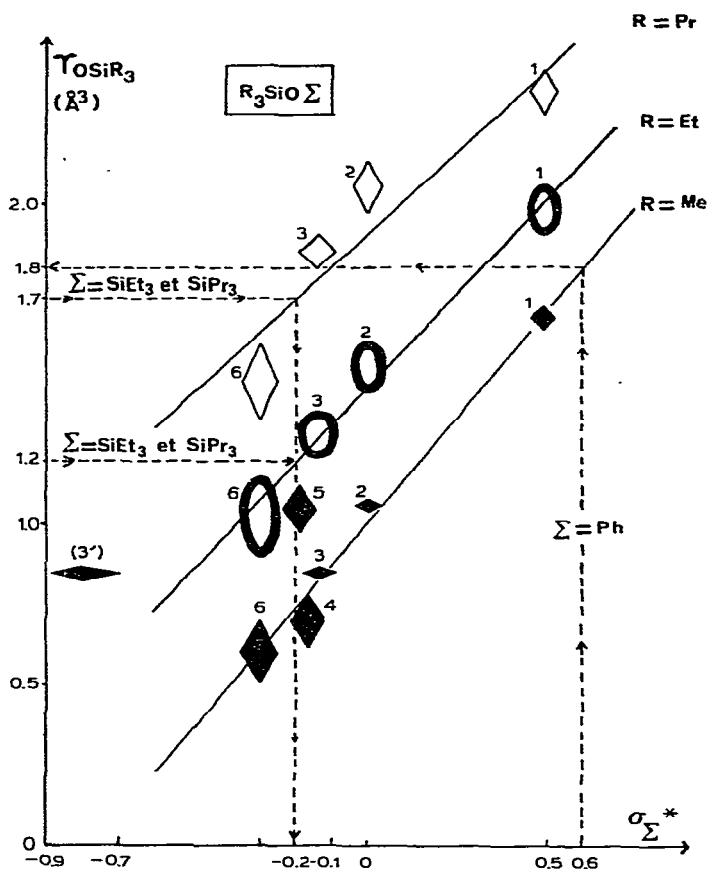


Fig. 3. Correlations des anisotropies optiques des groupes O-SiR₃ (R = Me, Et, Pr) avec les paramètres de Taft des groupes Σ dans R₃SiO Σ (les points 1, 2, 3, 4, 5 et 6 correspondent respectivement à $\Sigma = H, Me, SiMe_3, CH_2-t-Bu, CHMe_2, CMe_3$; le point (3') correspond au σ^* inductif de SiMe₃).

$$\gamma_{OSiEt_3} = 1.17\sigma_{\Sigma}^* + 1.43 \quad \text{avec } r = 0.992 \quad (5)$$

$$\gamma_{OSiPr_3} = 1.03\sigma_{\Sigma}^* + 1.91 \quad \text{avec } r = 0.93 \quad (6)$$

On constate donc que l'évolution des valeurs de γ_{OSiR_3} en fonction de σ_{Σ}^* est en accord avec un effet électronique variable et que, plus l'effet donneur de Σ augmente (ou plus σ_{Σ}^* va vers les valeurs négatives), plus la valeur de γ_{OSiR_3} diminue.

Lors de l'étude des valeurs de $\Delta\nu(OH)$ qui mesurent la densité de charge sur l'oxygène dans $\Sigma-O-R$, nous avons vu que l'effet de polarisabilité de Σ se traduit par un amortissement de l'effet de polarité de R (cf. Fig. 1), c'est-à-dire de la charge de l'oxygène; cet effet de polarisabilité est, dans ce cas, inversement proportionnel à ρ^* .

Notons ([4] et Tableau 2), que γ_{OCMe_3} est invariante dans $Me_3CO\Sigma$ ($\Sigma = Me, CMe_3$), ce qui signifie que l'AO n'est pas sensible à ces effets lorsqu'il n'y a que des liaisons σ . La sensibilité observée pour γ_{OSiR_3} dans R₃SiO Σ provient donc d'un effet de conjugaison variable entre l'oxygène et le silicium. Le groupe

O—SiR₃ présente donc un effet de polarisabilité mais qui, dans ce cas, est du type π et qui a également tendance à réduire l'augmentation de densité électronique sur l'oxygène lorsque le pouvoir donneur de Σ augmente. L'AO mesurant, non pas la densité électronique sur l'oxygène, mais la conséquence directe de l'effet de polarité de Σ (et de R) sur les PO principales de O—SiR₃ (et en fait de O—Si), l'effet de polarisabilité de cette conjugaison doit représenter la capacité de réponse de l'AO (correspondant à la pente ρ^* des droites de corrélation) à ces sollicitations électroniques.

L'analyse en ces termes des valeurs de ρ^* (1.33; 1.17; 1.03) obtenues respectivement pour les groupes O—SiR₃ (R = Me, Et, Pr) suggère que l'effet de polarisabilité ou la capacité de réponse de la liaison O—Si aux effets polaires de Σ et de R, diminue un peu lorsque R passe de Me à Et puis à Pr. Cela semble pouvoir s'expliquer par l'effet donneur croissant de R qui contrarie l'effet donneur de Σ sur la conjugaison O—Si (notons toutefois que l'écart est en fait plus important entre Me et Et qu'entre Et et Pr parallèlement aux valeurs de σ^* de Me, Et et Pr qui sont respectivement 0, -0.10 et -0.115).

Applications

1. A partir des données du présent travail, il est possible de calculer le paramètre σ^* qui représente l'effet électronique global des groupes SiEt₃ et SiPr₃, à partir des droites de corrélation de Et₃SiO Σ et de Pr₃SiO Σ , à condition de connaître les valeurs de γ_{OSiEt_3} et de γ_{OSiPr_3} issues de ces composés lorsque $\Sigma = \text{SiEt}_3$ et SiPr₃. Dans ces deux cas de Σ , nous avons obtenu ([4] et Tableau 2) une valeur unique respectivement pour γ_{OSiEt_3} (1.20 Å³ dans Et₃SiOSiEt₃ et Et₃SiOSiPr₃) et pour γ_{OSiPr_3} (1.70 Å³ dans Pr₃SiOSiEt₃ et Pr₃SiOSiPr₃); de même, ces valeurs de γ_{OSiEt_3} et de γ_{OSiPr_3} reportées indépendamment sur les droites de corrélation pour R = Et et R = Pr dans la Figure 3, conduisent à la même valeur $\sigma^* = -0.20 \pm 0.04$ pour les groupes antagonistes $\Sigma = \text{SiEt}_3$ et SiPr₃. Cela montre que les effets électroniques de ces deux derniers groupes sont quasi égaux et qu'ils s'avèrent légèrement plus donneurs que $\Sigma = \text{SiMe}_3$ ($\sigma^* = -0.14$) en raison de l'effet donneur supérieur des groupes Et et Pr.

2. En application de ces résultats, nous pouvons estimer la valeur de γ_{OSiMe_3} lorsque Σ est un groupe phényle, sachant que $\sigma_{\text{Ph}}^* = 0.60$; nous obtenons ainsi, d'après la Fig. 3, la valeur 1.80 Å³ qui conduit à un angle dièdre de torsion de $42 \pm 6^\circ$ dans PhOSiMe₃ [37], ce qui correspond au contact des sphères de Van der Waals [37] et est en accord avec l'angle correspondant de $41 \pm 14^\circ$ obtenu par diffraction électronique pour H₂C=CHOSiMe₃ [38].

III. Effet électronique de Σ sur les polarisabilités optiques principales des groupes O—SiR₃ dans R₃SiO Σ

Il est important de pouvoir atteindre les PO principales longitudinale ($\alpha_{//}$) et transversale (α_{\perp}) des groupes O—SiR₃ qui varient comme celles de la liaison O—Si (rappelons que l'on peut faire l'approximation $\gamma_{\text{OSiMe}_3} \simeq \gamma_{\text{OSi}}$ [4]). En effet, cela permet de préciser l'aspect directionnel de la déformation de l'ellipsoïde de polarisabilité de ces groupes, donc de celui de la liaison O—Si et, par suite, de la déformation de leur nuage électronique lorsque l'on fait varier la sollicitation électronique du groupe antagoniste Σ .

TABLEAU 2

ANISOTROPIES ET POLARISABILITES OPTIQUES PRINCIPALES ^a DES GROUPES O—CMe₃ ET O—SiR₃ (R = Me, Et, Pr) RESPECTIVEMENT DANS Me₃COΣ ET R₃SiOΣ

Groupe	No.	1	2	3	4	7	8	6
		Σ	H	Me	SiMe ₃	CH ₂ -t-Bu	SiEt ₃	SiPr ₃
O—CMe ₃	γ		1.37					1.37
	α		9.04					9.04
	α _⊥		7.67					7.67
	α /α _⊥		1.18					1.18
O—SiMe ₃	γ	1.64	1.06	0.85	0.70			0.60
	α	10.85	10.47	10.33	10.23			10.16
	α _⊥	9.21	9.41	9.48	9.53			9.56
	α /α _⊥	1.18	1.11	1.09	1.07			1.06
O—SiEt ₃	γ	1.98	1.50	1.28		1.20	1.20	1.03
	α	16.49	16.17	16.02		15.97	15.97	15.86
	α _⊥	14.51	14.67	14.74		14.77	14.77	14.83
	α /α _⊥	1.14	1.10	1.09		1.08	1.08	1.07
O—SiPr ₃	γ	2.34	2.05	1.85		1.70	1.70	1.44
	α	22.28	22.09	21.95		21.85	21.85	21.68
	α _⊥	19.94	20.04	20.10		20.15	20.15	20.24
	α /α _⊥	1.12	1.10	1.09		1.08	1.08	1.07

^a γ, α_{||} et α_⊥ sont en Å³; les PO moyennes $\bar{\alpha}$ des groupes O—CMe₃ et O—SiR₃ (R = Me, Et, Pr) sont respectivement égales à 8.13, 9.76, 15.17 et 20.72 Å³ [1].

Rappelons que α_{||} et α_⊥ sont calculées au moyen des relations 1 et 2.

Les valeurs obtenues de α_{||} et de α_⊥ des groupes O—SiR₃ dans les séries R₃SiOΣ sont portées dans le Tableau 2. Ces valeurs se corrélient au moyen des relations linéaires de Taft suivantes (r: coefficient de corrélation et cf. Fig. 4):

$$\text{O—SiMe}_3 \quad \begin{cases} \alpha_{||} = 0.88\sigma_{\Sigma}^* + 10.43 & r = 0.991 \\ \alpha_{\perp} = -0.45\sigma_{\Sigma}^* + 9.43 & r = 0.992 \end{cases} \quad (7)$$

$$\text{O—SiEt}_3 \quad \begin{cases} \alpha_{||} = 0.78\sigma_{\Sigma}^* + 16.13 & r = 0.993 \\ \alpha_{\perp} = -0.39\sigma_{\Sigma}^* + 14.69 & r = 0.991 \end{cases} \quad (8)$$

$$\text{O—SiPr}_3 \quad \begin{cases} \alpha_{||} = 0.69\sigma_{\Sigma}^* + 22.00 & r = 0.936 \\ \alpha_{\perp} = -0.34\sigma_{\Sigma}^* + 20.08 & r = 0.936 \end{cases} \quad (9)$$

Contrairement au cas de O—CMe₃ pour lequel α_{||} et α_⊥ sont invariants dans Me₃COΣ pour Σ = Me et t-Bu (Tableau 2), dans le cas de O—SiR₃, on constate donc qu'une augmentation de l'effet donneur de Σ (σ_Σ^{*} de plus en plus faible ou négatif) entraîne une diminution linéaire de α_{||} et une augmentation linéaire de α_⊥. En d'autres termes, pour O—SiR₃, le rapport α_{||}/α_⊥, qui, au départ pour Σ = H, est très proche de celui de O—CMe₃, diminue régulièrement et tend vers 1 pour Σ = H à CMe₃ (cf. Tableau 2), c'est-à-dire que l'ellipsoïde de polarisabi-

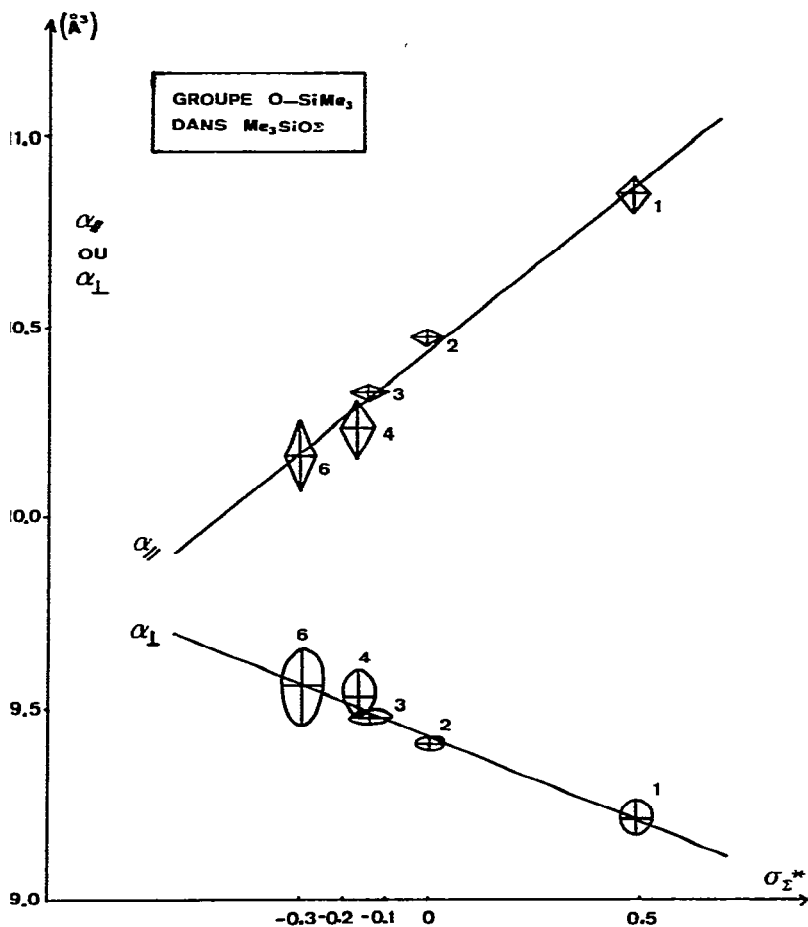


Fig. 4. Correlations polarisabilités optiques de O-SiR₃ (R = Me, Et, (p. 212), Pr (p. 213)), paramètres de fait dans R₃SiO₂. Pour la signification des points 1 à 8, voir le Tableau 2.

lité des groupes O-SiR₃ et, en fait, de la liaison Si-O, allongé au départ suivant l'axe O-Si, tend vers une symétrie sphérique.

Par suite, cet effet suggère une augmentation de la densité et de la mobilité électroniques perpendiculairement à l'axe de la liaison Si-O au détriment de la direction parallèle à cet axe (notons que l'AO γ_{OSiR_3} inclut la participation des doublets non appariés de l'oxygène).

IV. O-SiR₃: Liaison ($p \rightarrow d$) π ou hyperconjugaison $p \rightarrow \sigma_{\text{SiC}}^*$?

Les propriétés acceptrices d'électrons du silicium dans Z-SiR₃ (Z possédant au moins un doublet libre ou faisant partie d'un système π) ont, en général, été interprétées par l'interaction ($p \rightarrow d$) π (cf. Introduction). Ces dernières années, il a été proposé une autre interprétation faisant intervenir une interaction hyperconjugative du type $p \rightarrow \sigma_{\text{SiC}}^*$ avec l'orbitale antiliante σ_{SiC}^* [39,35].

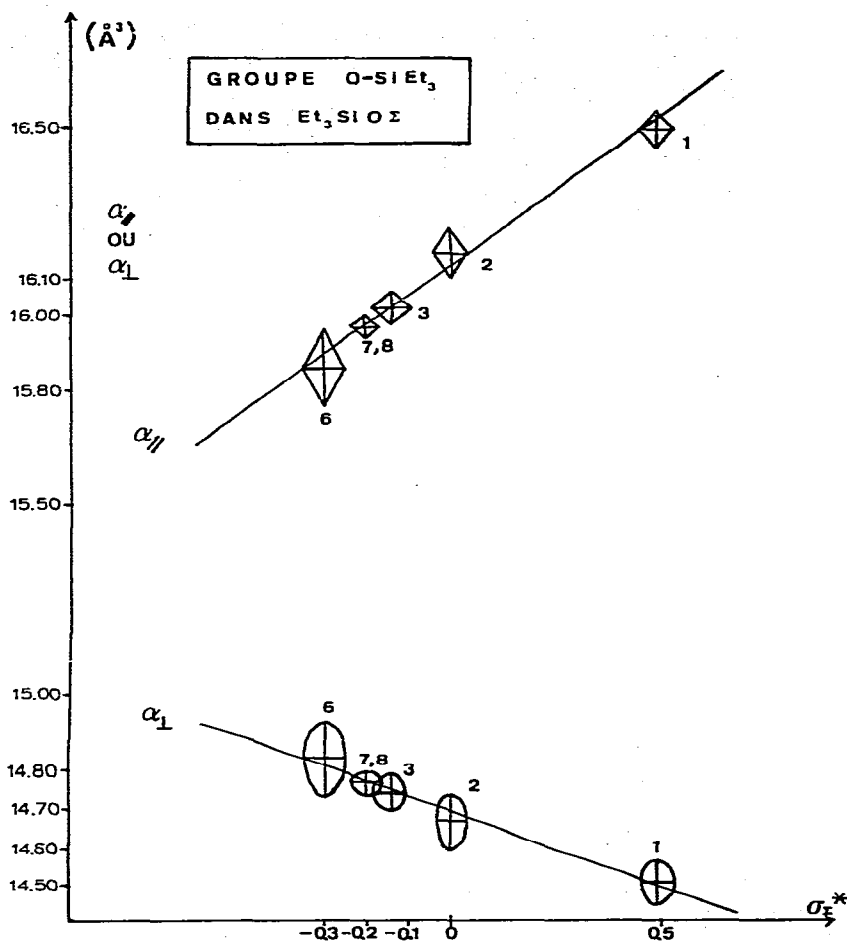


Fig. 4. R = Et.

Pour notre part, nous pensons qu'une telle conjugaison $p \rightarrow \sigma_{Si}^*$ dans $O-SiR_3$, qui conduirait à une orbitale apparentée au type π provoquerait une augmentation prépondérante de $\alpha_{//}$ donc de γ et cet effet devrait être amplifié, dans $Me_3SiO\Sigma$, pour des pouvoirs donneurs de Σ croissants (en effet, les valeurs de $\alpha_{//}$ et de γ sont nettement plus fortes pour $C=C$ que pour $C-C$ [5]).

Cela étant contraire à ce que nous observons, nous devons admettre que l'évolution des polarisabilités de $O-SiR_3$, qui traduit un transfert de densité électronique de la direction parallèle à l'axe $O-Si$ à la direction perpendiculaire, suggère plutôt l'intervention d'une liaison $(p \rightarrow d)\pi$ $O-Si$ qui met en jeu des orbitales d diffuses et orientées dans la direction transversale à l'axe de la liaison. De plus, nous avons montré dans [4] que l'effet électronique observé est plus important dans le cas de $O-SiR_3$ que dans le cas de $N-SiR_3$ alors que l'on aurait pu attendre que l'azote cède plus facilement son doublet que l'oxygène en raison de son électronégativité plus faible. Par suite, nous pensons que cela peut-être considéré comme l'indice d'une participation des deux doublets de l'oxygène à l'interaction $(p \rightarrow d)\pi$ des liaisons $O-Si$.

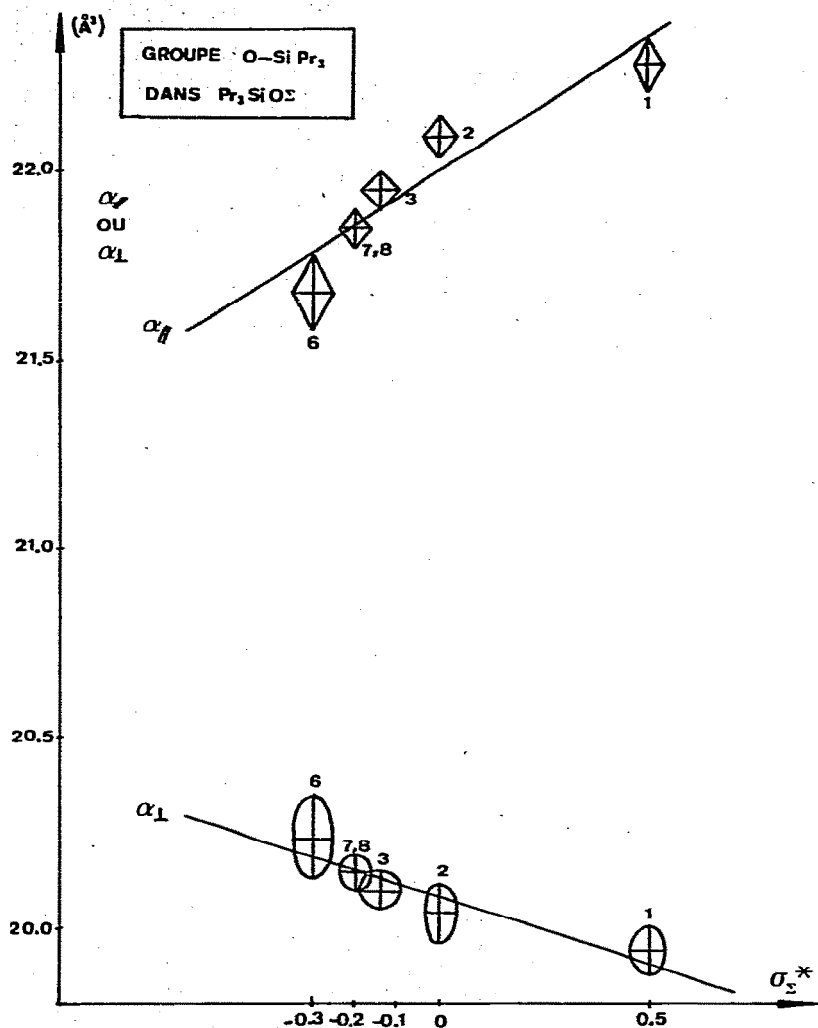


Fig. 4. R = Pr.

Conclusion

Parmi les propriétés particulières des systèmes Si—O—C et Si—O—Si par rapport à celles des systèmes C—O—C correspondants, l'AO est un nouvel exemple qui met en évidence les propriétés acceptrices d'électrons du silicium dans les composés $\text{R}_3\text{SiO}\Sigma$ et qui a l'originalité de permettre, par le calcul des PO principales, de préciser l'aspect directionnel de la déformation de l'ellipsoïde de polarisabilité donc du nuage électronique des groupes O—SiR₃ et, par suite, de l'interaction ($p \rightarrow d$) π dans la liaison O—Si lorsque la sollicitation électronique de Σ varie.

Remerciements

L'auteur remercie Messieurs les Professeurs C. Clément et E. Frainnet pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

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 et C. Clément, *J. Chim. Phys.*, 78 (1981) 405.
- 6 M. Bordeau, E. Frainnet et C. Clément, *J. Organometal. Chem.*, 170 (1979) C44.
- 7 M. Bordeau, E. Frainnet et C. Clément, *J. Organometal. Chem.*, 170 (1979) C47.
- 8 C. Glidewell, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 7 (1973) 69.
- 9 M.G. Voronkov, Yu.A. Yuzhelevskii et V.P. Mileshekevich, *Russ. Chem. Rev.*, 44 (1975) 355.
- 10 H. Bürger, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 12 (1973) 474.
- 11 B. Csakvari, A.V. Golubinskii, P. Gomory, I. Hargittai, V.S. Mastryukov, F.C. Mijlhoff, B. Rozsondai, L.V. Vilkov et Z. Wagner, *Kem. Kozl.*, 46 (1976) 473.
- 12 B. Csakvari, Z. Wagner, P. Gömöry, F.C. Mijlhoff, B. Rozsondai et I. Hargittai, *J. Organometal. Chem.*, 107 (1976) 287.
- 13 M.J. Barrow, E.A.V. Ebsworth et M.M. Harding, *Acta Cryst. B*, 35 (1979) 2093.
- 14 R.W. Taft, dans M.S. Newman (Réd.), *Steric Effects in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1956.
- 15 J. Pola, M. Jakoubkova et V. Chvalovsky, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 43 (1978) 760 et réf. jointes.
- 16 A.N. Egorochkin, N.S. Vyazankin et S.E. Skobeleva, *Zhur. Obshchei Khim.*, 44 (1974) 1062 et réf. jointes.
- 17 P. Koehler, H. Geissler, M. Jakoubkova, G. Dube, K. Licht et H. Kriegsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 440 (1978) 183.
- 18 G. Engelhardt et H. Kriegsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 336 (1965) 286.
- 19 M.G. Voronkov, N.I. Shergina, N.V. Strashnikova et E.I. Dubinskaya, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 236 (1977) 909.
- 20 J. Pola, M. Jakoubkova et V. Chvalovsky, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 40 (1975) 2063.
- 21 I.A. Koppel, A.I. Payu et V.O. Pikhl, *Org. Reactiv.*, 10 (1973) 921.
- 22 B.A. Trofimov, N.I. Shergina, S.E. Korostova, E.I. Kositsyna, O.N. Vyletzhaniin, N.A. Nedolya et M.G. Voronkov, *Org. Reactiv.*, 8 (1971) 1047.
- 23 V.P. Mileshekevich, G.A. Nikolaev, A.V. Karlin et L.G. Parshina, *Org. Reactiv.*, 9 (1972) 805.
- 24 J. Pola et V. Chvalovsky, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 43 (1978) 3380.
- 25 J. Pola, Z. Papouskova et V. Chvalovsky, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 41 (1976) 239.
- 26 J. Pola et V. Chvalovsky, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 43 (1978) 746.
- 27 J. Pola, M. Jakoubkova et V. Chvalovsky, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 43 (1978) 753.
- 28 N.I. Sergina, M.G. Voronkov, M. Jakoubkova et V. Chvalovsky, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 39 (1974) 1740.
- 29 N.I. Shergina, B.A. Trofimov, N.V. Strashnikova, N.A. Nedolya, V.V. Keito et M.G. Voronkov, *Zhur. Obshchei Khim.*, 48 (1978) 2245.
- 30 J. Pola et V. Chvalovsky, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 43 (1978) 3385.
- 31 J. Pola, M. Jakoubkova et V. Chvalovsky, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 43 (1978) 3391.
- 32 J. Pola, M. Jakoubkova et V. Chvalovsky, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 43 (1978) 3373.
- 33 M. Charton, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 1222.
- 34 Yu.A. Zhdanov et V.I. Minkin, *Analyse par corrélation en chimie organique*, Univ. de Rostov, Rostov, 1966.
- 35 C.G. Pitt, *J. Organometal. Chem.*, 61 (1973) 49.
- 36 P. Bothorel, C. Such et C. Clément, *J. Chim. Phys.*, 69 (1972) 1453.
- 37 M. Bordeau, E. Frainnet et C. Clément, *J. Organometal. Chem.*, en préparation.
- 38 Q. Shen, *J. Mol. Structure*, 51 (1979) 61.
- 39 C.G. Pitt, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1971) 816.