

Journal of Organometallic Chemistry, 202 (1980) 123–136
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ETUDE STRUCTURALE DE COMPOSES ORGANOSILICIQUES PAR DIFFUSION RAYLEIGH DEPOLARISEE

I. ETUDE CRITIQUE DU SIGNE DES ANISOTROPIES OPTIQUES DE LIAISONS ET DE GROUPES SILICIQUES OU NON

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
(France)*

et C. CLEMENT

Centre de Recherches Paul Pascal, 33405 Talence (France)

(Reçu le 29 mai 1980)

Summary

The molecular optical anisotropies, γ^2 , of ethylenic compounds with C—t-Bu groups, of alkyl- and alkenyl-silanes with C—SiR₃ groups (R = Me, Et, Pr), amines and silylamines with N—R' groups (R' = Me, t-Bu, i-Pr) and N—SiR₃ groups, ethers, alcoxysilanes and disiloxanes with O—Me, O—t-Bu and O—SiR₃ groups, have been determined both in cyclohexane solution and in the pure liquid state by means of depolarized Rayleigh scattering (DRS). In order to interpret the results, a convenient criterium for determining the sign of the optical anisotropies of bonds and Z—MR₃ groups with ∞ -fold symmetry is proposed. The criterium, based on the positive character of the principal optical polarisabilities of bonds, only requires the knowledge of the mean polarisabilities of bonds, which are determined with 546 nm wavelength.

Résumé

Les anisotropies optiques moléculaires, γ^2 , de composés éthyléniques à groupes C—t-Bu, d'alkyl- et d'alcénylsilanes à groupes C—SiR₃ (R = Me, Et, Pr), d'amines et de silylamines à groupes N—R' (R' = Me, t-Bu, i-Pr) et N—SiR₃, d'éthers-oxydes, d'alcoxysilanes et de disiloxanes à groupes O—Me, O—t-Bu et O—SiR₃, ont été déterminées en solution dans le cyclohexane et à l'état liquide

* Cet article est le premier d'une série dont les résultats figurent dans la thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences No. 650 de M. Bordeaux, soutenue le 21 décembre 1979 à l'Université de Bordeaux I.

pur par diffusion Rayleigh dépolariée (DRD). En vue d'interpréter l'ensemble des résultats, il est proposé un critère commode pour la détermination du signe des anisotropies optiques de liaisons et de groupes $Z-MR_3$ à symétrie de révolution. Ce critère, basé sur le caractère positif des polarisabilités optiques principales de liaisons, nécessite seulement la connaissance des polarisabilités moyennes des liaisons; ces dernières sont déterminées dans ce travail pour la longueur d'onde de 546 nm.

I. Introduction

Depuis une quarantaine d'années, les dérivés organiques des éléments de la colonne IVB et en particulier du silicium, ont pris une importance croissante à la fois du point de vue pratique (applications dans l'industrie et en synthèse) et du point de vue théorique. En effet, l'atome de silicium présente deux différences fondamentales avec le carbone: une électronégativité plus faible et la possibilité d'utiliser ses orbitales $3d$ dans la formation de liaisons, d'où un comportement particulier au niveau de la réactivité et de la stéréochimie.

Dans le cadre des études physicochimiques relatives à ces composés, l'objectif de ce travail est la détermination des structures de molécules organosiliciées à l'état liquide, tant du point de vue géométrique que du point de vue électronique (en particulier, étude de la liaison $(p \rightarrow d)\pi$).

Parmi les différentes méthodes d'investigation actuellement à la disposition du chimiste, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la diffusion Rayleigh dépolariée (DRD) dont les possibilités en analyse conformationnelle ont été souvent exploitées par Bothorel et coll. (cf. par exemple réf. 1 à 9) pour la détermination d'angles valentiels ou d'angles dièdres de molécules organiques; par ailleurs, cette technique a permis de mettre en évidence la délocalisation des électrons π dans les hydrocarbures cycliques [10 à 12] et dans des hétérocycles conjugués [9,13,14].

II. Principe de l'analyse conformationnelle par DRD

La DRD permet d'atteindre directement, pour les composés en solution ou à l'état liquide pur, l'anisotropie optique moléculaire (AOM) γ^2 qui est une grandeur sensible à la géométrie et aux propriétés électroniques des molécules [1 à 14].

La théorie de la valence optique [15] montre que l'AOM d'un composé est une fonction du second degré des polarisabilités optiques (PO) principales de ses liaisons et de ses groupes, ou, si toutes les liaisons et tous les groupes sont de révolution, de leurs anisotropies optiques (AO) γ_i *:

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

α_{\parallel}^i et α_{\perp}^i sont les PO principales parallèlement et perpendiculairement à l'axe de symétrie de la liaison ou du groupe.

* Nous appelons "anisotropie optique de groupe" (AOG) l'AO d'un groupe à symétrie de révolution du type MR_3 lié à un atome Z, soit γ_{Z-MR_3} que nous écrivons γ_{ZMR_3} pour simplifier.

L'analyse conformationnelle par DRD s'effectue alors de la façon suivante: les paramètres optiques de liaisons nécessaires sont tout d'abord calculés à partir de molécules modèles présentant des analogies locales de conformation avec la molécule étudiée (hypothèse de la conservation des γ_i) et dont la géométrie est définie par ailleurs.

On compare ensuite les valeurs calculée et expérimentale de l'AOM de la molécule étudiée afin d'en déterminer soit un paramètre optique particulier ou une exaltation d'AOM si elle est "rigide" et si sa géométrie est connue par ailleurs, soit un paramètre géométrique (angle valentiel ou angle dièdre) si elle est "rigide" ou si l'on sait par ailleurs qu'elle possède une seule conformation, soit un paramètre énergétique lorsqu'elle possède des isomères de rotation de conformation définie par ailleurs.

Aucune AO de liaison (AOL) ou de groupe (AOG) silicié n'étant connue *, il est tout d'abord nécessaire de déterminer systématiquement ces paramètres de base. Les composés organosiliciés comportant une partie organique, nous serons conduits à utiliser les résultats de travaux antérieurs relatifs à des dérivés purement organiques et également à effectuer des études originales dans cette série.

III. Résultats expérimentaux

(1) Synthèse et purification des composés

La plupart des composés étudiés ont été synthétisés et purifiés par nos soins, les autres sont d'origine commerciale. Dans tous les cas, la pureté a été contrôlée par les techniques habituelles: CPV, RMN, IR.

Le cyclohexane utilisé comme solvant est de qualité "pour spectroscopie" et a été préalablement distillé sur sodium et stocké sur fils de sodium en caisson sec.

(2) Détermination des anisotropies optiques moléculaires et des polarisabilités optiques moléculaires moyennes

Les AOM des composés étudiés ont été déterminées à partir de mesures de l'intensité dépolarisée diffusée de solutions diluées dans le cyclohexane et, à titre comparatif, des liquides purs. Ces mesures ont été effectuées selon la technique décrite dans [17], à 25°C, au moyen d'un gammadiffusomètre [18] et à la longueur d'onde de 546 nm. L'intensité de référence est celle du cyclohexane, liquide étalon: $R_i_{\text{cyclohexane}} = 18.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ [19] (R_i est la constante dépolarisée de Lord Rayleigh).

L'incertitude expérimentale affectant γ^2 est en moyenne de 1 à 2% pour les liquides purs et de 3% pour les solutions. Dans un premier temps, nous avons négligé l'influence éventuelle de l'effet collisionnel dont l'étude est actuellement développée par l'un d'entre nous (C. Clément). C'est la raison pour laquelle toutes nos mesures sont effectuées en solution diluée dans le même solvant.

* Mis à part une première étude que nous avons effectuée [16] et qui sera discutée dans un prochain article.

Les polarisabilités optiques moléculaires (POM) moyennes ($\bar{\alpha}$) ont été calculées, à partir des valeurs des réfractions molaires (RM) mesurées dans les mêmes conditions que les AOM (λ 546 nm, t 25°C), au moyen de la relation:

$$RM = \frac{4\pi N}{3} \bar{\alpha} \text{ cm}^3, (N = \text{nombre d'Avogadro}) \text{ d'où } \bar{\alpha} (\text{\AA}^3) = 0.39631 RM (\text{cm}^3) \quad (2)$$

Les PO moyennes de liaisons que nous en déduisons et dont la plupart étaient inconnues à cette longueur d'onde, sont utilisées dans ce travail afin de déterminer les limites physiques des AOL.

Les indices de réfraction ont été mesurés au moyen d'un réfractomètre Bellingham du type Pulfrich (précision de 5×10^{-5}); les masses volumiques ont été mesurées au moyen d'un pycnomètre à deux branches préalablement étalonné avec de l'eau bidistillée: l'erreur relative ne dépasse pas 10^{-3} , ce qui conduit à une précision de 0.02 cm^3 sur la réfraction molaire.

Du fait de leur grande sensibilité à l'atmosphère, les amines et les silyl-amines ont été manipulées (filtrations, préparation des solutions, remplissage du pycnomètre) en caisson sec rempli d'argon avec contrôle du degré hygrométrique; la cuve du refractomètre subissait un balayage préalable à l'argon sec au moyen d'une seringue à travers une membrane de parafilm.

(3) Anisotropies optiques moléculaires et polarisabilités optiques moléculaires expérimentales

L'étude conformationnelle de dérivés siliciés de l'oxygène et de l'azote et la recherche d'informations d'ordre électronique sur les liaisons Si—O et Si—N nous ont conduits à effectuer une étude systématique de composés * en série aliphatique (alcane ramifiés, tri- et tétraalkylsilanes, alcènes et alcénylsilanes), en série aromatique (dérivés monosubstitués du benzène, dérivés méthylés du pyrrole, *N*-triméthylsilylpyrrole), de dérivés de l'azote (amines, mono-, di- et trisilylamines) et de dérivés de l'oxygène (éthers-oxydes, alcoxysilanes et disiloxanes).

Les résultats des mesures effectuées dans ce travail figurent dans les Tableaux 1 à 3 pour les AOM et dans les Tableaux 4 et 5 pour les POM.

IV. Etude critique du signe des anisotropies optiques de liaisons et de groupes siliciés ou non. Limites physiques

La résolution des équations du second degré en γ_i obtenues en égalant les valeurs des AOM calculées et expérimentales conduit en général à deux racines pour γ_i (ou à plusieurs jeux de racines, si on a un système d'équations); une seule (ou un seul jeu) ayant un sens physique, nous avons recherché des critères permettant de choisir.

La simple considération du signe de ces racines est en général insuffisante pour ce choix; en effet, le signe positif ou négatif de γ_i signifie respectivement que la plus grande polarisabilité optique principale de la liaison ou du groupe est soit longitudinale (α_{\parallel}) soit transversale (α_{\perp}), l'un ou l'autre cas n'étant pas impossible a priori.

* Cf. preliminary communications [20,21].

ANISOTROPIES OPTIQUES MOLECULAIRES EXPERIMENTALES DE DERIVES ETHYLENIQUES A GROUPES C-t-Bu, D'ALKYL- ET D'ALCENYLSILANES A GROUPES C-SiR₃ (R = Me, Et, Pr)

Composés	γ^2 (Å ⁶)	
	Liquides purs	Solutions dans le cyclohexane
t-BuCH=CH ₂	7.60 ± 0.08	8.10 ± 0.25
trans-t-BuCH=CH-t-Bu	15.90 ± 0.16	15.1 ± 0.4
trans-t-BuCH=CHMe	12.65 ± 0.13	12.60 ± 0.38
cis-t-BuCH=CHMe ^a	11.3 ± 0.3	11.3 ± 0.5
t-BuCH=CMe ₂	16.00 ± 0.16	15.70 ± 0.45
Me ₃ SiCH ₂ CH ₃	2.20 ± 0.02	2.2 ± 0.1
Me ₃ SiC ₆ H ₁₁	4.85 ± 0.05	5.30 ± 0.16
Me ₃ SiCH ₂ CHMe ₂	3.74 ± 0.04	3.7 ± 0.1
Me ₃ SiCH=CH ₂	8.65 ± 0.09	9.4 ± 0.3
trans-Me ₃ SiCH=CHSiMe ₃	22.1 ₅ ± 0.22	21.5 ₅ ± 0.50
cis-Me ₃ SiCH=CHMe		13.3 ₅ ± 0.30
trans-Me ₃ SiCH=CHMe		16.1 ± 0.4
trans-Me ₃ SiCH=CHtBu	18.7 ± 0.2	17.0 ± 0.5
Me ₃ SiPh	45.2 ± 0.5	52.0 ± 1.5
Et ₃ SiMe	2.98 ± 0.03	3.60 ± 0.12
Pr ₃ SiMe	5.26 ± 0.06	5.0 ₅ ± 0.15
Et ₃ SiH	4.10 ± 0.05	4.60 ± 0.15
Pr ₃ SiH	7.60 ± 0.08	6.7 ± 0.2

^a L'AOM du cis-t-BuCH=CHMe a été calculée à partir de la valeur 11.9 Å⁶ (identique pour le liquide pur et la solution) de l'AOM du mélange de cis (52.9 ± 0.5%) et de trans (47.1 ± 0.5%). Le dosage a été réalisé par CPV (colonne de silicones SE 30 à 25% lavée à l'HMDS; longueur 2 m; t: 47°C) à partir de six chromatogrammes présentant une parfaite séparation des pics, et par RMN (moyenne de six intégrations).

TABLEAU 2

ANISOTROPIES OPTIQUES MOLECULAIRES EXPERIMENTALES D'AMINES ET DE SILYLAMINES A GROUPES N-R' ET N-SiR₃ (R' = Me, t-Bu, i-Pr; R = Me, Et, Pr)

Composés	γ^2 (Å ⁶)	
	Liquides purs	Solutions dans le cyclohexane
t-BuNH ₂	1.40 ± 0.08	
t-BuNHMe	1.50 ± 0.03	
t-BuNMe ₂	1.76 ± 0.03	1.98 ± 0.10
t-BuNH-i-Pr	2.85 ± 0.05	
i-PrNH ₂	1.50 ± 0.03	
Me ₃ SiNHMe	2.06 ± 0.05	
Me ₃ SiNMe ₂	2.53 ± 0.05	2.6 ± 0.1
Me ₃ SiNH-t-Bu	2.93 ± 0.07	
Me ₃ SiNMe-i-Pr	3.85 ± 0.04	4.2 ₅ ± 0.13
(Me ₃ Si) ₂ NH	2.91 ± 0.03	2.90 ± 0.10
(Me ₃ Si) ₂ NMe	3.85 ± 0.04	3.90 ± 0.15
(Me ₃ Si) ₂ N-t-Bu	(solide)	6.4 ₅ ± 0.20
(Me ₃ Si) ₂ NPh		60.0 ± 1.2
(Me ₃ Si) ₃ N	(solide)	3.2 ± 0.1
Me ₃ SiPyr ^a	15.20 ± 0.15	18.9 ± 0.6
Et ₃ SiNH ₂	4.13 ± 0.05	4.2 ± 0.2
Et ₃ SiNMe ₂	3.10 ± 0.05	3.10 ± 0.25
Pr ₃ SiNH ₂	6.03 ± 0.08	6.10 ± 0.25
Pr ₃ SiNMe ₂	4.57 ± 0.06	4.6 ± 0.2
Pr ₃ SiNHSiMe ₃	5.30 ± 0.10	5.7 ± 0.2
Pr ₃ SiN(SiMe ₃) ₂	6.16 ± 0.08	6.6 ± 0.4

^a Pyr = pyrrolyl, C₄H₄N.

TABLEAU 3

ANISOTROPIES OPTIQUES MOLECULAIRES EXPERIMENTALES DE DERIVES OXYGENES A GROUPE O—Me, O—t-Bu ET O—SiR₃ (R = Me, Et, Pr)

Composés	γ^2 (Å ⁶)	
	Liquides purs	Solutions dans le cyclohexane
t-BuOMe	1.64 ± 0.02	1.90 ± 0.06
t-BuO-t-Bu	3.24 ± 0.04	3.31 ± 0.07
PhO-t-Bu		47.3 ± 1.4
Me ₃ SiOñ	2.01 ± 0.02	2.56 ± 0.07
Et ₃ SiOH	2.69 ± 0.03	3.7 ₅ ± 0.15
Pr ₃ SiOH	5.1 ± 0.2 ^a	5.2 ₅ ± 0.20
Me ₃ SiOMe	1.78 ± 0.02	
Et ₃ SiOMe	2.98 ± 0.04	2.9 ₅ ± 0.12
Pr ₃ SiOMe	5.11 ± 0.07	
Me ₃ SiO-t-Bu	2.34 ± 0.03	
Et ₃ SiO-t-Bu	3.27 ± 0.04	
Pr ₃ SiO-t-Bu	4.42 ± 0.06	4.40 ± 0.15
Me ₃ SiO-i-Pr	2.52 ± 0.04	2.5 ₅ ± 0.10
Me ₃ SiOCH ₂ -t-Bu	2.74 ± 0.04	3.7 ± 0.3
Me ₃ SiOPh	49.5 ± 0.5	54.2 ± 1.5
Me ₃ SiOSiMe ₃	2.34 ± 0.03	2.36 ± 0.05
Me ₃ SiOSiEt ₃	3.65 ± 0.05	3.6 ₅ ± 0.10
Et ₃ SiOSiEt ₃	4.50 ± 0.06	4.6 ± 0.2
Me ₃ SiOSiPr ₃	5.99 ± 0.08	
Et ₃ SiOSiPr ₃	6.67 ± 0.09	
Pr ₃ SiOSiPr ₃	9.05 ± 0.12	9.0 ± 0.3

^a Liquide pur très visqueux difficile à dépoussiérer.

Jusqu'à présent, seule la racine positive a été retenue [9,12,14] sauf dans le cas du cycle benzénique ($\gamma_{\Phi} = -6.22 \text{ \AA}^3$ [14]) pour lequel la valeur de α_{\parallel} (parallèlement à l'axe C₆) est, sans ambiguïté, nettement inférieure à celle de α_{\perp} (dans le plan aromatique) en raison de la forte conjugaison électronique.

Cependant, devant la difficulté du choix de la racine "physique" de certaines AO de groupes organosiliciés [16,21], nous sommes amenés à faire une étude critique générale du choix de la racine physique des anisotropies optiques de liaisons et de groupes Z—MR₃ à symétrie de révolution. Nous introduisons pour cela le critère des "limites physiques de la valeur d'une AOL ou d'une AOG".

(A) *Limites physiques de la valeur de l'anisotropie optique d'une liaison chimique ou d'un groupe*

(1) *Cas d'une liaison.* La polarisabilité optique (PO) moyenne d'une liaison exprimée dans son système d'axe principaux Oxyz, est par définition:

$$\bar{\alpha}_i = \frac{\alpha_{xx}^i + \alpha_{yy}^i + \alpha_{zz}^i}{3} \quad (3)$$

soit, pour une liaison à symétrie de révolution:

$$\bar{\alpha}_i = \frac{\alpha_{\parallel}^i + 2\alpha_{\perp}^i}{3} \quad (4)$$

(suite sur la page 131)

TABLEAU 4

POLARISABILITES OPTIQUES MOLECULAIRES MOYENNES DE COMPOSES ORGANIQUES
(λ 546 nm, t 25°C)

Composés organiques	$\bar{\alpha}_{\text{exp}}$ (\AA^3)	$\bar{\alpha}_{\text{calc}}$ (\AA^3)	$\frac{\bar{\alpha}_{\text{calc}} - \bar{\alpha}_{\text{exp}}}{\bar{\alpha}_{\text{calc}}} \times 100$	Réf.
Diméthyl-2,2 butane	11.96	11.96	0	<i>a</i>
Triméthyl-2,2,4 pentane	15.67	15.67	0	<i>a</i>
Benzène	10.35	10.35	0	<i>a</i>
Toluène	12.38	12.35	-0.2	<i>a</i>
Ethylbenzène	14.11	14.20	+0.6	<i>a</i>
n-Propylbenzène	16.02	16.05	+0.2	<i>a</i>
n-Butylbenzène	17.90	17.90	0	<i>a</i>
t-Butylbenzène	17.96	17.92	-0.2	<i>a</i>
<i>cis</i> -Butène-2 (I)	7.98	8.03	+0.6	[22]
<i>trans</i> -Butène-2 (II)	8.02	8.03	+0.1	[22]
Méthyl-2 propène (III)	8.08	8.03	-0.6	[22]
Méthyl-2 butène-2 (IV)	9.97	9.93	-0.4	[22]
Tétraméthyléthylène (V)	11.82	11.83	+0.1	[22]
t-Butyléthylène (VI)	11.82	11.79	-0.2	<i>a</i>
<i>trans</i> -Diméthyl-4,4 pentène-2 (VII)	13.70	13.69	-0.07	<i>a</i>
<i>cis</i> -Diméthyl-4,4 pentène-2 (VIII)	13.57	13.69	+0.9	<i>a</i>
<i>trans</i> -Di-t-butyléthylène (IX)	19.26	19.33	-0.2	<i>a</i>
Triméthyl-2,4,4 pentène-2 (X)	15.56	15.59	+0.2	<i>a</i>
Isodi-t-butyléthylène (XI)	18.83	19.33	+2.6	<i>a</i>
Butène-1	7.99	8.01	+0.2	[22]
Pentène-1	9.87	9.86	-0.1	[22]
Hexène-1	11.74	11.71	-0.3	[22]
Heptène-1	13.60	13.57	-0.2	[22]
Octène-1	15.43	15.42	-0.1	[22]
Nonène-1	17.25	17.27	+0.1	[22]
Décène-1	19.12	19.12	0	[22]
Dodecène-1	22.79	22.83	+0.2	[22]
Tétradécène-1	26.49	26.53	+0.1	[22]
Hexadécène-1	30.18	30.23	+0.2	[22]
Ether diéthylique	8.96	8.92	-0.4	<i>a</i>
Ether dipropylique	12.63	12.63	0	<i>a</i>
Ether dibutylique	16.31	16.33	+0.1	<i>a</i>
Ether dipentylique	20.01	20.03	+0.1	<i>a</i>
Ether dihexylique	23.70	23.74	+0.2	<i>a</i>
Oxyde de méthyle et de t-butyle	10.68	10.68	0	<i>a</i>
Ether di-t-butylque	16.27	16.26	-0.1	<i>a</i>
Anisole	13.21	13.20	-0.1	[14]
<i>p</i> -Méthylanisole	15.23	15.23	0	[14]
Méthanol	3.28	3.28	0	<i>a</i>
Ethanol	5.15	5.13	-0.4	<i>a</i>
Propanol	6.98	6.98	0	<i>a</i>
Butanol	8.82	8.84	+0.2	<i>a</i>
Triméthylamine	8.03	7.98	-0.6	<i>a</i>
Ethyl-diméthylamine	9.79	9.83	+0.4	<i>a</i>
Méthylamine	4.08	4.11	+0.7	<i>a</i>
Ethylamine	5.94	5.96	+0.3	<i>a</i>
Isopropylamine	7.82	7.81	-0.1	<i>a</i>
Diméthylamine	6.06	6.04	-0.3	<i>a</i>
t-Butylamine	9.71	9.54	-1.8	<i>a</i>
t-Butylméthylamine	11.42	11.47	+0.4	<i>a</i>
t-Butylisopropylamine	15.21	15.18	-0.2	<i>a</i>
t-Butyl-diméthylamine	13.31	13.41	+0.7	<i>a</i>
<i>N</i> -t-Butylpyrrole	15.64 ^b	15.66	+0.1	[23]
Aniline	12.13	12.09	-0.3	<i>a</i>
<i>p</i> -Méthylaniline	14.09 ^c	14.12	+0.2	<i>a</i>

^a Ce travail. ^b Raie D du Na. ^c A 45°C.

TABLEAU 5

POLARISABILITES OPTIQUES MOLECULAIRES MOYENNES DE COMPOSES ORGANOSILICIÉS
($\lambda = 546 \text{ nm}$ $t = 25^\circ \text{C}$)

Composés organosiliciés	$\bar{\alpha}_{\text{exp}} (\text{Å}^3)^a$	$\bar{\alpha}_{\text{calc}} (\text{Å}^3)$	$\frac{\bar{\alpha}_{\text{calc}} - \bar{\alpha}_{\text{exp}}}{\bar{\alpha}_{\text{calc}}} \times 100$
$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_3$	13.85	13.87	0.1
$\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{H}_{11}$	20.38	20.37	-0.05
$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CHMe}_2$	17.58	17.57	-0.06
Et_3SiMe	17.48	17.47	-0.06
Pr_3SiMe	23.02	23.02	0
Me_3SiPh	19.96	19.96	0
$\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$	13.75	13.75	0
<i>trans</i> - $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHMe}$	15.72	15.76	+0.3
<i>cis</i> - $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHMe}$	15.65	15.65	0
<i>trans</i> - $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CH-t-Bu}$	21.40	21.39	-0.05
<i>trans</i> - $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHSiMe}_3$	23.54	23.51	-0.1
Et_3SiH	15.76	15.79	+0.2
Pr_3SiH	21.34	21.33	-0.05
Bu_3SiH	26.96	26.90	-0.2
Et_2MeSiH	13.96	13.96	0
<i>i</i> - Pr_2MeSiH	17.68	17.66	-0.1
$\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$	20.45	20.44	-0.05
$\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2\text{SiMe}_3$	28.85	28.86	+0.03
Me_3SiOH	10.46	10.46	0
Me_3SiOMe	12.29	12.31	+0.2
$\text{Me}_3\text{SiO-t-Bu}$	17.90	17.90	0
$\text{Me}_3\text{SiO-i-Pr}$	16.08	16.07	-0.1
$\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$	19.52	19.52	0
Me_3SiOPh	20.29	20.29	0
Et_3SiOH	15.89	15.88	-0.1
Et_3SiOMe	17.71	17.73	+0.1
$\text{Et}_3\text{SiO-t-Bu}$	23.31	23.32	+0.04
$\text{Et}_3\text{SiOSiMe}_3$	24.88	24.94	+0.2
$\text{Et}_3\text{SiOSiEt}_3$	30.24	30.30	+0.2
Pr_3SiOH	21.32	21.42	+0.4
Pr_3SiOMe	23.35	23.37	+0.1
$\text{Pr}_3\text{SiO-t-Bu}$	28.94	28.86	-0.3
$\text{Pr}_3\text{SiOSiMe}_3$	30.42	30.48	+0.2
$\text{Pr}_3\text{SiOSiEt}_3$	35.95	35.88	-0.2
$\text{Pr}_3\text{SiOSiPr}_3$	41.43	41.43	0
Me_3SiNHMe	13.21	13.24	+0.2
$\text{Me}_3\text{SiNH-t-Bu}$	18.80	18.69	-0.6
$\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$	14.92	15.18	+1.7
$\text{Me}_3\text{SiNMe-i-Pr}$	18.78	18.88	+0.5
Me_3SiPyr	17.24	17.24	0
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$	20.51	20.48	-0.1
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}$	22.25	22.32	+0.3
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$	29.75 ^b	29.70	-0.2
Et_3SiNH_2	16.71	16.80	+0.5
$\text{Et}_3\text{SiNMe}_2$	20.51	20.67	+0.8
Pr_3SiNH_2	22.47	22.34	-0.6
$\text{Pr}_3\text{SiNMe}_2$	25.98	26.21	+0.9
$\text{Pr}_3\text{SiNHSiMe}_3$	31.52	31.48	-0.1
$\text{Pr}_3\text{SiN}(\text{SiMe}_3)_2$	40.57	40.61	+0.1

^a Ce travail; ^b Raie D [24].

Les PO principales α_{\parallel} et α_{\perp} d'une liaison sont des éléments tensoriels et par suite, elles sont obligatoirement positives. En combinant les relations 1 et 4, on obtient les conditions physiquement nécessaires:

$$\alpha_{\parallel}^i = \frac{3\bar{\alpha}_i + 2\gamma_i}{3} > 0 \text{ et } \alpha_{\perp}^i = \frac{3\bar{\alpha}_i - \gamma_i}{3} > 0 \quad (5)$$

On en déduit:

$$-\frac{3\bar{\alpha}_i}{2} < \gamma_i < 3\bar{\alpha}_i \quad (6)$$

Il suffit donc de connaître la PO moyenne $\bar{\alpha}_i$ d'une liaison pour déterminer les limites au delà desquelles, la valeur mathématique de son anisotropie optique n'a pas de sens physique.

(2) *Cas d'une groupe Z-MR₃ (M-R à symétrie de révolution)*. L'application directe de la relation précédente aux groupes Z-MR₃ est possible, mais étant donné la forte valeur de leurs PO moyennes (Tableau 6), cela conduirait à des limites physiques trop éloignées l'une de l'autre pour être utilisables efficacement comme critère du choix de leurs AO.

Cependant, on peut obtenir des limites physiques beaucoup plus rapprochées dans les cas où l'atome central M est tétraédrique et où les liaisons M-R peuvent être considérées à symétrie de révolution (par exemple pour R = H, Me); en effet, la décomposition tensorielle de l'AO d'un tel groupe Z-MR₃ s'exprime par une relation simple:

$$\gamma_{ZMR_3} = \gamma_{ZM} - \gamma_{MR} \quad (7)$$

(a) Z-CH₃: γ_{ZC} inconnue et γ_{CH} (notation simplifiée γ_H) connue: La combinaison des relations 6 et 7 conduit aux limites physiques suivantes pour la liaison Z-CH₃ ($\bar{\alpha}$ est la PO moyenne de la liaison Z-C):

$$-\frac{3\bar{\alpha}}{2} - \gamma_H < \gamma_{ZCH_3} < 3\bar{\alpha} - \gamma_H \quad (8)$$

(b) Z-M(CH₃)₃: γ_{ZM} et γ_{MCH_3} inconnues. Soient $\bar{\alpha}'$ et $\bar{\alpha}''$ respectivement les PO moyennes des liaisons Z-M et M-C. On a:

$$-\frac{3\bar{\alpha}'}{2} < \gamma_{Z-M} < 3\bar{\alpha}', \quad -\frac{3\bar{\alpha}''}{2} < \gamma_{M-C} < 3\bar{\alpha}''$$

$$\text{d'où } -\frac{3\bar{\alpha}'}{2} - \gamma_H < \gamma_{M-CH_3} < 3\bar{\alpha}'' - \gamma_H$$

$$\text{et } -\frac{3\bar{\alpha}'}{2} - 3\bar{\alpha}'' + \gamma_H < \gamma_{ZM(CH_3)_3} < 3\bar{\alpha}' + \frac{3\bar{\alpha}''}{2} + \gamma_H \quad (9)$$

Il suffit donc de connaître les PO moyennes des liaisons Z-M et M-C ainsi que la valeur de γ_H pour déterminer les limites au delà desquelles la valeur mathématique de l'AO du groupe Z-M(CH₃)₃ n'a plus de sens physique

TABLEAU 6

POLARISABILITES OPTIQUES MOYENNES DE GROUPES Z-MR₃ AVEC Z = C, N, O ET R = Me, Et, Pr (λ 546 nm, t 25°C)

Z-MR ₃	$\bar{\alpha}$ (Å ³)
C-Me	2.52 ± 0.01
=C-Me	2.57 ± 0.04
C _{Ph} -Me (Ph-Me)	2.70 ± 0.03
C-t-Bu	8.10 ± 0.02
=C-t-Bu	8.20 ± 0.05
C _{Ph} -t-Bu	8.28 ± 0.03
C-SiMe ₃	10.01 ± 0.02
=C-SiMe ₃ (<i>trans</i> -Me ₃ SiCH=CHR; R = groupe alkyle et SiMe ₃)	10.28 ± 0.04
C _{Ph} -SiMe ₃	
=C-SiMe ₃ (Me ₃ SiCH=CH ₂ et <i>cis</i> -Me ₃ SiCH=CHMe)	10.17 ± 0.04
C-SiEt ₃ (Et ₃ SiMe)	15.47 ± 0.03
C-SiPr ₃ (Pr ₃ SiMe)	21.01 ± 0.03
O-Me	2.61 ± 0.01
O-t-Bu	8.13 ± 0.03
O-SiMe ₃	9.76 ± 0.01
O-SiMe ₃ (de Me ₃ SiOPh)	9.69 ± 0.03
O-SiEt ₃	15.17 ± 0.03
O-SiPr ₃	20.72 ± 0.08
N-Me	2.66 ± 0.02
N-t-Bu	8.10 ± 0.10
N-SiMe ₃	9.86 ± 0.07
N _{Pyr} -SiMe ₃ ^a	9.73 ± 0.05
N-SiEt ₃	15.23 ± 0.03
N-SiPr ₃	20.9 ± 0.1

^a N_{Pyr} signifie N de pyrrolyl.

(cas général: $\gamma_H = 0$ [25]; en série éthylénique, avec un modèle à symétrie de révolution de la liaison C=C: $\gamma_H = 0.25 \text{ \AA}^3$ [17,25]).

(B) *Polarisabilités optiques moyennes de liaisons et de groupes en séries organique et organosilicique (longueur d'onde λ 546 nm). Application à la détermination des limites physiques des valeurs de leurs anisotropies optiques*

Les POM moyennes expérimentales des composés organiques et organosiliciés, rassemblées dans les Tableaux 4 et 5, ont permis de calculer les PO moyennes des groupes et des liaisons étudiées, compte tenu des paramètres relatifs aux liaisons C-H et C-C déterminés par ailleurs [26,27]; nous avons retenu pour chacune de ces PO de groupes et de liaisons, la valeur moyenne obtenue à partir de séries de composés homologues (Tableaux 6 à 8).

Remarque: Ces PO de liaisons et de groupes obtenues à la longueur d'onde de 546 nm sont peu différentes de celles que l'on peut déduire des réfractions déterminées avec la raie D du sodium par Denbigh [28], Vogel [29,30] et Warrick [31].

Les PO de liaisons des alcènes ne peuvent pas être déterminées directement car les équations correspondant à ces composés ne sont pas indépendantes;

TABLEAU 7

POLARISABILITES OPTIQUES MOYENNES DE LIAISONS ET LIMITES PHYSIQUES DE γ_i EN SERIE ORGANIQUE (λ 546 nm, t 25°C)

Liaisons i (ou groupe)	Séries	$\bar{\alpha}_i$ (\AA^3)	Limites physiques de γ_i	
			$-\frac{3\bar{\alpha}_i}{2}$ (\AA^3)	$3\bar{\alpha}_i$ (\AA^3)
C—H	Alcanes non cycliques [26]	0.670 \pm 0.008	-1.00	2.01
	Cyclohexane [27]	0.68 \pm 0.01	-1.02	2.04
C—C	Alcanes normaux et ramifiés sans t-Bu [26]	0.510 \pm 0.008	-0.77	1.53
	C—t-Bu	0.520 \pm 0.008	-0.78	1.56
	Cyclohexane [27]	0.48 \pm 0.01	-0.72	1.44
=C—C	Alcènes 1 et 2: =C—Me	0.56 \pm 0.04	-0.84	1.68
	=C—t-Bu	0.62 \pm 0.05	-0.92	1.83
C _{Ph} —C	Benzénique	0.66 \pm 0.03	-0.99	1.98
C=C	Alcènes-1 et -2	1.57 \pm 0.02	-2.36	4.71
C—O	Ethers-oxydes normaux	0.60 \pm 0.01	-0.90	1.80
	O—t-Bu	0.54 \pm 0.03	-0.81	1.62
C _{Ph} —O	Ethers-oxydes aromatiques	0.91 \pm 0.02	-1.37	2.73
C—O—H	Alcools	1.27 \pm 0.02	-1.91	3.81
O—H	H ₂ O	0.74 \pm 0.01		
	Alcools ^a	0.67 \pm 0.02		
	Moyenne ^b	0.70 \pm 0.04	-1.05	2.10
N—H	Amines aliphatiques	0.72 ₅ \pm 0.015	-1.09	2.17
C—N	Amines aliphatiques	0.65 \pm 0.015	-0.98	1.95
	N—t-Bu	0.50 \pm 0.05	-0.75	1.50
C _{Ph} —N(H ₂)	Amines aromatiques	0.96 \pm 0.04	-1.44	2.88
C—N _{Pyr}	N-t-Butylpyrrole	0.54 \pm 0.04	-0.72	1.44
C ₆ H ₅	Benzène	9.68 \pm 0.01		
CH ₃ C ₆ H ₄	Toluène	11.71 \pm 0.01		
Pyr	Pyrrole	7.51 \pm 0.02		
C ₆ H ₁₁	Cyclohexane	10.36 \pm 0.01		

^a Pour les alcools, on n'obtient en toute rigueur que $\bar{\alpha}_{\text{COH}}$; $\bar{\alpha}_{\text{OH}}$ a été calculée en retranchant la valeur de $\bar{\alpha}_{\text{CO}}$ des éthers normaux à la valeur de $\bar{\alpha}_{\text{COH}}$. ^b Moyenne des $\bar{\alpha}_{\text{OH}}$ précédents.

cependant, en admettant l'additivité des PO $\bar{\alpha}_{\text{=CH}}$, $\bar{\alpha}_{\text{=CMe}}$ et $\bar{\alpha}_{\text{=CtBu}}$, nous avons calculé les différences $\bar{\alpha}_{\text{=CMe}} - \bar{\alpha}_{\text{=CH}} = 1.90 \pm 0.04 \text{ \AA}^3$ et $\bar{\alpha}_{\text{=CtBu}} - \bar{\alpha}_{\text{=CH}} = 7.53 \pm 0.05 \text{ \AA}^3$ à partir des alcènes I à X (Tableau 4); les valeurs de $\bar{\alpha}_{\text{=CMe}}$, de $\bar{\alpha}_{\text{=CtBu}}$ et de $\bar{\alpha}_{\text{=CC}}$ déduites en supposant $\bar{\alpha}_{\text{=CH}} = \bar{\alpha}_{\text{CH}}$ (hypothèse justifiée car $\gamma_{\text{=CH}} = \gamma_{\text{CH}}$ [25]), nous ont permis de calculer $\bar{\alpha}_{\text{=}}$ à partir de 8 alcènes-2 et de 12 alcènes-1 (Tableaux 4 et 7).

Les POM moyennes calculées à partir des paramètres de liaison des Tableaux 7 et 8 ont été également portées dans les Tableaux 4 et 5. Les écarts entre les valeurs calculées et expérimentales sont toujours faibles, inférieurs en moyenne à 0.5%. L'additivité de ces paramètres de liaison est donc, en général, bien confirmée; toutefois, on a tenu compte de légers écarts en modifiant les PO des liaisons ou des groupes correspondants: c'est le cas des liaisons C—O de O—t-Bu, C—N de N—t-Bu (Tableau 7) et de C_{Ph}—Me (Tableau 6); nous avons noté de même (Tableau 6) que les PO de C_{sp²}—MMe₃ sont légèrement supérieures à celles de C—MMe₃ respectivement de 1 à 2% (M = C) et de 2 à 3% (M =

TABLEAU 8

POLARISABILITES OPTIQUES MOYENNES DE LIAISONS ET LIMITES PHYSIQUES DE γ_i EN SERIE ORGANOSILICIQUE (λ 546 nm, t 25°C)

Liaisons i	Séries	$\bar{\alpha}_i$ (Å ³)	Limites physiques de γ_i	
			$-\frac{3\bar{\alpha}_i}{2}$ (Å ³)	$3\bar{\alpha}_i$ (Å ³)
C—Si	Tétraalkylsilanes			
	de C—SiMe ₃	0.995 ± 0.01	-1.49	2.98
	de C—SiR ₃ (R = Et, Pr)	0.97 ± 0.01	-1.46	2.91
=C—Si	<i>trans</i> -Me ₃ SiCH=CHR (R = groupe alkyle ou SiMe ₃)	1.27 ± 0.04	-1.91	3.81
C _{Ph} —Si	Me ₃ SiPh			
=C—Si	Me ₃ SiCH=CH ₂ et	1.16 ± 0.04	-1.74	3.48
	<i>cis</i> -Me ₃ SiCH=CHMe			
H—Si	Trialkylsilanes	1.29 ± 0.03	-1.94	3.87
O—Si	Trialkylalcoxy- silanes et hexaalkyl- disiloxanes			
	de O—SiMe ₃	0.745 ± 0.01	-1.12	2.24
	de O—SiR ₃ (R = Et, Pr)	0.68 ± 0.07	-1.02	2.04
	Me ₃ SiOPh	0.68 ± 0.03	-1.02	2.04
N—Si	Mono-, bis- et tris- <i>N</i> -trialkylsilylamines	0.85 ± 0.07	-1.28	2.55
N _{Pyrr} —Si	Me ₃ SiPyr	0.72 ± 0.05	-1.08	2.16
Si—Si	Perméthyl-di- et trisilanes	2.41 ± 0.02	-3.62	7.23

Si). Nous avons également remarqué un net écart de 2.6% sur la POM de l'iso-di-t-butyléthylène (XI) (Tableau 4; les PO de liaison utilisées ont été celles de la série éthylénique); cela peut être dû à la présence d'interactions électrostatiques fortes au sein de ce composé qui présente de fortes tensions stériques.

Les POM moyennes de liaisons obtenues permettent de déterminer les limites physiques des valeurs des AO des liaisons et des groupes étudiés (Tableaux 7 à 9).

V. Conclusion

La connaissance des PO moyennes de liaisons permet de calculer des "limites physiques" de l'AO des liaisons et des groupes Z—MR₃ à symétrie de révolution.

Nous verrons, en particulier dans les articles No. II [32] et III [33], que l'application directe de ce critère permet de déterminer sans ambiguïté la racine donnant la valeur des γ_i en séries éthylénique, benzénique et pyrrolique; dans les autres cas étudiés, il sera également possible de choisir à condition de pouvoir diminuer l'intervalle séparant ces "limites physiques" compte tenu de nouvelles données expérimentales et théoriques.

TABLEAU 9

LIMITES PHYSIQUES DES VALEURS DES ANISOTROPIES OPTIQUES DES GROUPES Z-MR₃

Z-CH ₃	Limites physiques de γ_{ZCH_3} (Å ³)	
	$-3\frac{\bar{\alpha}}{2} - \gamma_H$	$3\bar{\alpha} - \gamma_H^a$
C-Me	-0.77	1.54
=C-Me	-0.84	1.68
C _{Ph} -Me	-0.99	1.98
O-Me	-0.90	1.80
N-Me	-0.98	1.95
Si-Me	-1.49	2.98
Z-M(CH ₃) ₃	Limites physiques de $\gamma_{ZM(CH_3)_3}$ (Å ³)	
	$-3\frac{\bar{\alpha}}{2} - 3\bar{\alpha}'' + \gamma_H$	$3\bar{\alpha}' + 3\frac{\bar{\alpha}''}{2} + \gamma_H^a$
C-t-Bu	-2.36	2.34
=C-t-Bu	-2.48 ^d	2.61 ^d
C _{Ph} -t-Bu	-2.55	2.76
O-t-Bu	-2.37	2.40
N-t-Bu	-2.31	2.28
N _{pyr} -t-Bu	-2.28	2.22
C-SiMe ₃	-4.47	4.47
=C-SiMe ₃ ^b	-4.89 ^d	5.30 ^d
C _{Ph} -SiMe ₃		
=C-SiMe ₃ ^c	-4.72	4.97
O-SiMe ₃	-4.10	3.73
N-SiMe ₃	-4.26	4.04
N _{pyr} -SiMe ₃	-4.06	3.65

^a $\bar{\alpha}$, $\bar{\alpha}'$, $\bar{\alpha}''$ sont respectivement les PO moyennes des liaisons Z-C, Z-M et M-C. N_{pyr} = N de pyrrolyl; cas général $\gamma_H = 0 \text{ \AA}^3$ [25]. ^b *trans*-Me₃SiCH=CHR (R = groupe alkyle et SiMe₃). ^c Me₃SiCH=CH₂ et *cis*-Me₃SiCH=CHMe. ^d Dans le cas particulier du modèle à symétrie de révolution de C=C $\gamma_H = 0.25 \text{ \AA}^3$ [17,25]; il faut donc ajouter 0.25 Å³ aux valeurs ci-dessus pour obtenir les limites physiques correspondantes.

Bibliographie

- 1 P. Bothorel, J. Colloid. Sci., 27 (1968) 529.
- 2 P. Foulani et C. Clément, Bull. Soc. Chim. Fr., (1969) 3462.
- 3 P. Foulani et C. Clément, Bull. Soc. Chim. Fr., (1970) 450.
- 4 P. Foulani et C. Clément, Bull. Soc. Chim. Fr., (1970) 4308.
- 5 P. Foulani et C. Clément, Bull. Soc. Chim. Fr., (1971) 3444.
- 6 J.P. Rioux et C. Clément, Bull. Soc. Chim. Fr., (1970) 2139.
- 7 J.P. Rioux, C. Clément, R. Jacquier, G. Tarrago et J. Elguero, Bull. Soc. Chim. Fr., (1970) 2144.
- 8 M. Avignon, P. Bothorel et C. Garrigou-Lagrange, Biopolymers, 12 (1973) 1651.
- 9 J.P. Canselier et C. Clément, J. Chim. Phys., 76 (1979) 699.
- 10 A. Unanué et P. Bothorel, Bull. Soc. Chim. Fr., (1966) 1640.
- 11 P. Bothorel et A. Unanué, Bull. Soc. Chim. Fr., (1968) 754.
- 12 C. Clément, J. Chim. Phys., 75 (1978) 626.
- 13 J.P. Canselier et C. Clément, 5th Symp. Chem. Heterocyclic compounds, Bratislava, 7-11 Juillet 1975.
- 14 J.P. Canselier et C. Clément, J. Chim. Phys., 75 (1978) 880.
- 15 E.H.L. Meyer et G. Otterbein, Physik. Z., 32 (1931) 290.

- 16 M. Bordeau, J. Dédier, E. Frainnet et P. Bothorel, *J. Organometal. Chem.*, **61** (1973) 103.
- 17 C. Clément et P. Bothorel, *J. Chim. Phys.*, **61** (1964) 878; **61** (1964) 1262.
- 18 J.J. Piaud, *J. Chim. Phys.*, **59** (1962) 215; Brevet CNRS France, 1967, No. 102348.
- 19 P. Bothorel, C. Such et C. Clément, *J. Chim. Phys.*, **69** (1972) 1453.
- 20 M. Bordeau, E. Frainnet et C. Clément, *J. Organometal. Chem.*, **170** (1979) C44.
- 21 M. Bordeau, E. Frainnet et C. Clément, *J. Organometal. Chem.*, **170** (1979) C47.
- 22 C. Clément et R. Seurin, *J. Chim. Phys.*, **68** (1971) 22.
- 23 J. Nagy, P. Hencsei et E. Gergő, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **367** (1969) 293.
- 24 J. Goubeau et J. Jimenez-Barbera, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **303** (1960) 217.
- 25 M. Bordeau et C. Clément, *J. Chim. Phys.*, No. I et II, en préparation.
- 26 C. Clément, *C.R. Acad. Sc. Paris, Sér. C*, **255** (1962) 863; **264** (1967) 1228.
- 27 C. Clément et P. Foulani, *C.R. Acad. Sc. Paris, Sér. C.*, **267** (1968) 556.
- 28 B. Vickery et K. Denbigh, *Trans. Faraday Soc.*, **45** (1949) 61.
- 29 A.I. Vogel, W.T. Cresswell, G.H. Jeffery et J. Leicester, *J. Chem. Soc.*, (1952) 514.
- 30 A.I. Vogel, W.T. Cresswell et J. Leicester, *J. Phys. Chem.*, **58** (1964) 174.
- 31 E.L. Warrick, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68** (1946) 2455.
- 32 M. Bordeau et C. Clément, *J. Organometal. Chem.*, **202** (1980) 137.
- 33 M. Bordeau, E. Frainnet et C. Clément, *J. Organometal. Chem.*, en préparation.