

ETUDE STRUCTURALE DE COMPOSES ORGANOSILICIÉS PAR DIFFUSION RAYLEIGH DÉPOLARISÉE

II *. DÉTERMINATION DU SIGNE DES ANISOTROPIES OPTIQUES DE LIAISONS ET DE GROUPES SILICIÉS OU NON EN SÉRIES ALIPHATIQUE ET BENZENIQUE

M. BORDEAU

*Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au CNRS
 No. 35, Université de Bordeaux 1, 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 criterium of the "physical limits" is applied to ethylenic, benzenic and saturated compounds. This study, which establishes new values of group and bond optical anisotropies in the silicon series, shows that C—C, =C—C, C=C, C_Φ—X (X = F, Cl, Br, I) bond optical anisotropies and =C—Me, C_Φ—MH₃, C_Φ—M(CH₃)₃ (M = IVB element), C—CMe₃, C—SiMe₃ group optical anisotropies are positive, which justifies the choice of the positive values previously used in the organic series; therefore, the bonds and groups studied are more polarisable in the longitudinal way.

Résumé

Le critère des "limites physiques" défini dans l'article précédent est appliqué à des composés éthyléniques, benzéniques et saturés. Cette étude, qui établit de nouvelles valeurs d'anisotropies optiques de groupes et de liaisons en série siliciée, montre que les anisotropies optiques des liaisons C—C, =C—C, C=C, C_Φ—X (X = F, Cl, Br, I) et des groupes =C—Me, C_Φ—MH₃, C_Φ—M(CH₃)₃ (M = élément IVB), C—CMe₃, C—SiMe₃ sont positives, ce qui justifie le choix des valeurs positives antérieurement utilisées en série organique; les liaisons et les groupes étudiés sont donc plus polarisables dans la direction longitudinale.

* Pour partie I voir réf. 1.

I. Introduction

En vue de l'étude des structures géométriques et électroniques de composés organosiliciés par diffusion Rayleigh dépolarisée (DRD), nous avons proposé dans l'article précédent [1] un critère définissant des "limites physiques": de l'anisotropie optique γ_i d'une liaison i (AOL) à symétrie de révolution dont la polarisabilité optique (PO) moyenne est $\bar{\alpha}_i$:

$$-\frac{3}{2}\bar{\alpha}_i < \gamma_i < 3\bar{\alpha}_i \quad (1)$$

et de l'anisotropie optique d'un groupe (AOG) à symétrie de révolution:

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

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

Ce critère nécessite seulement la connaissance de la valeur des PO moyennes $\bar{\alpha}_i$, $\bar{\alpha}$, $\bar{\alpha}'$, $\bar{\alpha}''$ respectivement des liaisons i , Z-C, Z-M, M-C et, dans les cas des groupes, de la valeur de γ_H (γ_H est la notation abrégée de γ_{CH}).

Rappelons que l'anisotropie optique γ_i d'une liaison ou d'un groupe à symétrie de révolution est définie par la relation:

$$\gamma_i = \alpha_{\parallel}^i - \alpha_{\perp}^i \quad (4)$$

α_{\parallel}^i et α_{\perp}^i sont les PO principales longitudinale et transversale. L'anisotropie optique moléculaire (AOM) γ^2 s'exprime en fonction de γ_i [2] par la relation:

$$\begin{aligned} \gamma^2 = & \frac{1}{2} \{ [\sum_i \gamma_i (\beta_{x_iX}^2 - \beta_{x_iY}^2)]^2 + [\sum_i \gamma_i (\beta_{x_iY}^2 - \beta_{x_iZ}^2)]^2 + \\ & + [\sum_i \gamma_i (\beta_{x_iZ}^2 - \beta_{x_iX}^2)]^2 \} + 3 [(\sum_i \gamma_i \beta_{x_iX} \beta_{x_iY})^2 + \\ & + (\sum_i \gamma_i \beta_{x_iY} \beta_{x_iZ})^2 + (\sum_i \gamma_i \beta_{x_iZ} \beta_{x_iX})^2] \end{aligned} \quad (5)$$

Les coefficients β sont les cosinus directeurs de chacune des liaisons i avec les axes de référence.

Le calcul de l'AOM des dérivés substitués des alcanes, des cyclanes et du benzène fait toujours apparaître [3 à 5] un paramètre commode, S , défini par:

$$S = \gamma_i - \gamma_H \quad (6)$$

d'où la possibilité de calculer les "limites physiques" des paramètres $S_{CM(CH_3)_3}$ et $S_{C_{\phi}M(CH_3)_3}$ * indépendamment de γ_H ; par exemple:

$$-\frac{3}{2}\bar{\alpha}' - 3\bar{\alpha}'' < S_{CM(CH_3)_3} < 3\bar{\alpha}' + \frac{3}{2}\bar{\alpha}'' \quad (7)$$

* C et C_φ: atomes de carbone respectivement saturé et benzénique.

Par définition, à l'extérieur des précédentes "limites physiques", la valeur mathématique d'une AOL ou d'une AOG n'a pas de sens physique et par suite ce critère est susceptible d'éliminer l'une des deux racines de l'équation

$$\gamma_{\text{calc.}}^2 = \gamma_{\text{exp.}}^2.$$

Nous allons, dans cet article, appliquer ce critère à la détermination d'AO de liaisons et de groupes siliciés ou non dans le cas de composés éthyléniques, benzéniques et saturés. Les valeurs de γ^2 sont relatives à la référence

$$R_{i \text{ cyclohexane}} = 18.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1} [9].$$

II. Série éthylénique: anisotropies optiques des liaisons C—H, =C—H, =C—C, C=C

L'étude d'alcènes par DRD a tout d'abord été envisagée par Clément et Bothorel [6,7]; ces auteurs en ont déduit les valeurs des AO des liaisons =C—C, =C—H* et C=C en utilisant la référence d'usage à l'époque ($R_{i \text{ cyclohexane}} = 23.15 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$) et des angles valentiels de 120° autour de la double liaison C=C.

Nous proposons dans un autre article [8] une étude plus complète d'alcènes à groupes méthyles, t-butyles et triméthylsilyles qui tient compte des géométries réelles; ce mémoire [8] comporte une étude critique des hypothèses utilisées pour le calcul des γ_i et envisage en particulier la comparaison de deux modèles, l'un supposant, et l'autre non, la symétrie de révolution de la liaison C=C.

Nous nous limitons dans le présent article à l'utilisation du critère des "limites physiques" dans la détermination des AO des liaisons C—H, =C—H, =C—C, C=C au moyen du modèle à symétrie de révolution de la liaison C=C.

Les expressions théoriques (b) des AOM des *cis*- and *trans*-butène-2 (I et II) et du tétraméthyléthylène (III) en fonction de $\gamma_{=CC}$, $\gamma_{=CH}$ et $\gamma_{=}$ sont rassemblées dans le Tableau 1. Celles des composés I et II ont été simplifiées en prenant $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = \alpha = \text{C}=\text{C}=\text{C}$ ($125^\circ 2$ pour I et $123^\circ 8$ pour II), à partir des structures expérimentales (diffraction électronique et spectrométrie de micro-ondes [10,11]) compte tenu de l'incertitude affectant les angles $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ [10]; par ailleurs, nous avons vérifié a posteriori que l'écart entre les valeurs utilisées des angles $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ et la valeur moyenne retenue par [10], n'introduisait pas d'erreur sensible dans le calcul de γ^2 en raison de la faible valeur de $\gamma_{=CH}$.

Les valeurs des trois paramètres $\gamma_{=CC}$, $\gamma_{=CH}$ et $\gamma_{=}$ sont calculées à partir du système de trois équations obtenues en égalant les expressions (b) aux valeurs expérimentales de l'AOM des composés étudiés (Tableau 1).

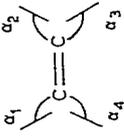
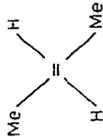
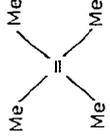
Ce calcul fait appel aux deux hypothèses suivantes: (1) $\gamma_{=CH} = \gamma_{CH}$ (ce qui permet d'éliminer les différences $\gamma_{=CH} - \gamma_{CH}$ dans les équations de I et de II; (2) conservation des AO de liaisons dans chacun de ces composés.

La résolution mathématique d'un tel système de trois équations du second degré à trois inconnues conduit à quatre jeux de solutions (Tableau 2).

L'application directe des limites physiques des AO de liaisons permet d'éliminer de façon très nette les jeux S_2 , S_3 , S_4 : en effet, sachant que les limites physiques inférieures de $\gamma_{=}$ et de $\gamma_{=CC}$ sont respectivement égales à -2.36 \AA^3 et -0.84 \AA^3 (cf. le Tableau 7 et la réf. [1]), on voit que les racines $\gamma_{=}$ = -2.65

* =C signifie atome de carbone éthylénique.

TABLEAU I
ANISOTROPIES OPTIQUES MOLECULAIRES CALCULEES ET EXPERIMENTALES

No.	Composé	Expressions de γ^2	γ_{exp}^2 (\AA^6) [7]	Géométries, références
I	cis-Butène - 2 	a	$\gamma_{\text{C}=\text{C}}^2 + 1.338(\gamma=\text{CMe} + \gamma=\text{CH})^2 - 0.0064(\gamma=\text{CMe} + \gamma=\text{CH})\gamma=$	[10,11]
		b	$\gamma_{\text{C}=\text{C}}^2 + 1.338\gamma^2_{\text{CC}} - 0.0064\gamma=\text{CC}\gamma=$	
II	trans-Butène - 2 	a	$\gamma_{\text{C}=\text{C}}^2 + 1.435(\gamma=\text{CMe} + \gamma=\text{CH})^2 - 0.143(\gamma=\text{CMe} + \gamma=\text{CH})\gamma= + 2.564(\gamma=\text{CMe} - \gamma=\text{CH})^2$	[11]
		b	$\gamma_{\text{C}=\text{C}}^2 + 1.435\gamma^2_{\text{CC}} - 0.143\gamma=\text{CC}\gamma= + 2.564(\gamma=\text{CC} - 2\gamma=\text{CH})^2$	
III	Tétraméthyl- éthylène 	a	$\gamma_{\text{C}=\text{C}}^2 + 5.626\gamma^2_{\text{CMe}} - 0.209\gamma=\text{CMe}\gamma=$	[12]
		b	$\gamma_{\text{C}=\text{C}}^2 + 5.626(\gamma=\text{CC} - \gamma=\text{CH})^2 - 0.209(\gamma=\text{CC} - \gamma=\text{CH})\gamma=$	

^a Equations complètes; on pose: $\gamma=\text{CMe} - \gamma=\text{CH} = S=\text{CMe}$; $\gamma=\text{CMe}$, $\gamma=\text{CH}$ et $\gamma=$ sont respectivement les AO des liaisons $\text{C}-\text{Me}$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$ et $\text{C}=\text{C}$.
^b Equations compte tenu de l'hypothèse $\gamma=\text{CH} = \gamma\text{CH}$ d'où $\gamma=\text{CC} - 2\gamma=\text{CH} = S=\text{CMe} = 1$.

TABLEAU 2

JEUX DE SOLUTIONS POUR LES EQUATIONS DU TABLEAU 1

	S_1 (Å ³)	S_2 (Å ³)	S_3 (Å ³)	S_4 (Å ³)
$S_{=CMe}^a$	0.88 ± 0.04	0.88	-0.88	-0.88
$\gamma_{=CC}$	1.38 ± 0.10	1.00	-1.38	-1.00
$\gamma_{=CH}^b$	0.25 ± 0.07	0.06	-0.25	-0.06
$\gamma_{=}$	2.42 ± 0.10	-2.65	-2.42	2.65

^a $S_{=CMe} = \gamma_{=CC} - 2\gamma_{=CH}$. ^b L'utilisation d'un modèle qui ne suppose pas la symétrie de révolution de $C=C$, conduit à une valeur $\gamma_{=CH} = \gamma_{CH} = 0.00 \pm 0.05 \text{ Å}^3$ [8] que nous utiliserons dans le cas général.

ou même -2.42 , $\gamma_{=CC} = -1.38$ ou -1.00 sont exclues.

Les AO de liaisons retenues (S_i) sont donc toutes positives et nous confirmons là, de façon entièrement expérimentale, les conclusions prévues théoriquement par Veselov [13] et Regnier [14] pour $\dot{C}-C$ et par Bolton [15] pour $C-C$ et $C=C$, selon lesquelles ces liaisons sont plus polarisables dans la direction longitudinale.

III. Série benzénique: anisotropies optiques des liaisons et groupes $C_{\phi}-\Sigma$ avec $\Sigma = F, Cl, Br, I, CH_3, SiH_3$ et $M(CH_3)_3$ ($M = \text{element IVB}$)

Les composés benzéniques purement organiques ont tout d'abord été étudiés par Unanué et Bothorel [5] et plus récemment par Clément [16,17]. Nous présentons ici une étude critique générale du signe de l'AO des liaisons carbone benzénique-substituant en prenant les exemples des dérivés monosubstitués de [16] et d'un dérivé silicié non encore étudié par DRD, le phényltriméthylsilane.

On rappelle que l'AOM des dérivés benzéniques monosubstitués $\Phi\Sigma$, est donnée par la relation:

$$S_{C_{\phi}\Sigma}^2 - \gamma_{\phi} S_{C_{\phi}\Sigma} + \gamma_{\phi}^2 - \gamma_{\phi\Sigma}^2 = 0 \quad (8)$$

$S_{C_{\phi}\Sigma} = \gamma_{C_{\phi}\Sigma} - \gamma_{C_{\phi}H}$ (par analogie avec $\gamma_{=CH}$, dans le cas général [8], nous admettons que $\gamma_{C_{\phi}H} = 0$); γ_{ϕ}^2 et $\gamma_{\phi\Sigma}^2$ sont respectivement les AOM du benzène et du dérivé monosubstitué; $\gamma_{\phi} = \alpha_{\parallel}^{\phi} - \alpha_{\perp}^{\phi} = -6.22 \text{ Å}^3$ ($\alpha_{\parallel}^{\phi}$ et α_{\perp}^{ϕ} sont les PO respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe C_6 du cycle; γ_{ϕ} est négatif car il est bien connu que la délocalisation électronique est bien supérieure dans le plan moléculaire comme cela a d'ailleurs été montré par DRD [17]).

Inversement, connaissant les valeurs expérimentales des AOM du benzène et du dérivé monosubstitué, la résolution de cette équation conduit à deux racines mathématiques pour le paramètre $S_{C_{\phi}\Sigma}$.

On montre cependant, à partir des exemples ci-après ($\Sigma = X, CH_3, SiH_3, MMe_3$ avec $X = \text{halogène}$, $M = \text{élément de la colonne IVB}$), que la racine négative $\frac{1}{2}[\gamma_{\phi} - \sqrt{\gamma_{\phi}^2 - 4(\gamma_{\phi}^2 - \gamma_{\phi\Sigma}^2)}]$ est toujours exclue car elle est toujours inférieure à sa limite physique d'existence la plus faible (voir les relations 1 à 3, 6 et 7. Lorsque $\Sigma = X, CH_3$, cela se traduit par les relations (avec $\gamma_H = 0$) *:

$$\frac{1}{2}[\gamma_{\phi} - \sqrt{\gamma_{\phi}^2 - 4(\gamma_{\phi}^2 - \gamma_{\phi\Sigma}^2)}] < -\frac{3\bar{\alpha}}{2} \text{ soit } \bar{\alpha} < \frac{1}{3}(\sqrt{4\gamma_{\phi\Sigma}^2 - 3\gamma_{\phi}^2} - \gamma_{\phi}) \text{ que l'on}$$

* $\bar{\alpha}$ est la PO moyenne des liaisons $C_{\phi}-X$ et $C_{\phi}-C$.

TABLEAU 3

DERIVES MONOSUBSTITUES DU BENZENE $\Phi\Sigma$ ($\Sigma = X$ ET CH_3): CONDITIONS D'EXCLUSION DE LA RACINE NEGATIVE DE $S_{C\Phi\Sigma}$: $\bar{\alpha} < D_1$; CONDITION D'EXISTENCE DE LA RACINE POSITIVE: $\bar{\alpha} > D_2$

Σ	$\bar{\alpha}$ (\AA^3)	D_1 (\AA^3)	D_2 (\AA^3)
X = F	0.56 [5]	4.18	0.02
X = Cl	2.63 [5]	5.77	0.82
X = Br	3.75 [5]	6.44	1.16
X = I	6.00 [5]	7.56	1.71
CH_3	0.66 [1]	4.82	0.33

TABLEAU 4

DERIVES MONOSUBSTITUES DU BENZENE $\Phi\Sigma$ ($\Sigma = \text{CH}_3, \text{SiH}_3$ ET MMe_3): CONDITION D'EXCLUSION DE LA RACINE NEGATIVE DE $S_{C\Phi\Sigma}$: $\frac{\bar{\alpha}'}{2} + \bar{\alpha}'' < \frac{1}{2}D_1$ ET CONDITION D'EXISTENCE DE LA RACINE POSITIVE: $\bar{\alpha}' + \frac{\bar{\alpha}''}{2} > D_2$

Σ	$\bar{\alpha}$ (\AA^3)	$\bar{\alpha}''$ (\AA^3)	$\frac{\bar{\alpha}'}{2} + \bar{\alpha}''$ (\AA^3)	$\frac{1}{2}D_1$ (\AA^3)	$\bar{\alpha}' + \frac{\bar{\alpha}''}{2}$ (\AA^3)	D_2 (\AA^3)
$\text{MMe}_3 = \text{CMe}_3$	0.66 [1]	0.52 [1]	0.85	2.44	0.92	0.36
$\text{MMe}_3 = \text{SiMe}_3$	1.27 [1]	0.99 ₅ [1]	1.63	2.63	1.69	0.56
$\text{MMe}_3 = \text{GeMe}_3$	1.21 [18]	1.21 [18]	1.82			
$\text{MMe}_3 = \text{SnMe}_3$	1.50 [18]	1.65 [18]	2.40			
$\text{MMe}_3 = \text{PbMe}_3$	2.08 [18]	2.08 [18]	3.12			
CH_3	0.66 [1]	0.67 [1]	1.00	2.41	1.00	
SiH_3	1.19 [1]	1.29 [1]	1.89			

note $\bar{\alpha} < D_1$ (cf. Tableau 3); lorsque $\Sigma = \text{CH}_3, \text{SiH}_3, \text{MMe}_3$, on a *: $\frac{1}{2}[\gamma_\Phi - \sqrt{\gamma_\Phi^2 - 4(\gamma_\Phi^2 - \gamma_{\Phi\Sigma}^2)}] < -\frac{3\bar{\alpha}'}{2} - 3\bar{\alpha}''$ d'où $\frac{\bar{\alpha}'}{2} + \bar{\alpha}'' < \frac{1}{2}D_1$ (cf. Tableau 4). Nous avons d'ailleurs vérifié que la racine positive est effectivement toujours permise car les relations $\bar{\alpha} > \frac{1}{6}(\gamma_\Phi + \sqrt{4\gamma_{\Phi\Sigma}^2 - 3\gamma_\Phi^2})$ ou encore $\bar{\alpha} > D_2$ (lorsque $\Sigma = X, \text{CH}_3$; cf. Tableau 3) et $\bar{\alpha}' + \frac{\bar{\alpha}''}{2} > D_2$ (lorsque $\Sigma = \text{CH}_3, \text{MMe}_3$; cf. Tableau 4) sont toujours vérifiées, ce qui justifie le choix des racines positives antérieurement utilisées dans les cas $\Sigma = X, \text{CH}_3, \text{CMe}_3$.

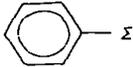
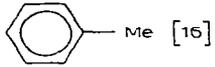
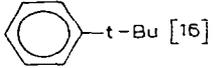
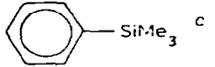
Les paramètres optiques de $\text{C}_\Phi\text{-Me}$, $\text{C}_\Phi\text{-t-Bu}$ et $\text{C}_\Phi\text{-SiMe}_3$ sont réunis dans le Tableau 5 (pour $\gamma_{C\Phi H} = 0$).

Remarque. L'étude des Tableaux 3 et 4 montre que l'on peut attacher un certain caractère prévisionnel aux critères utilisés. En effet, pour $\Sigma = X$ (Tableau 3), la plus faible valeur de D_1 (4.18\AA^3), calculée à partir du dérivé fluoré permet encore d'exclure la racine négative dans le cas des dérivés chlorés et bromés ($\bar{\alpha}_{C\Phi X} < 4.18 \text{\AA}^3$) sans nécessiter la connaissance de leurs AOM expérimentales.

Pour $\Sigma = \text{MMe}_3$, on peut, à partir du Tableau 4 et sans même faire appel aux

* $\bar{\alpha}'$ et $\bar{\alpha}''$ sont respectivement les PO moyennes des liaisons $\text{C}_\Phi\text{-M}$ et M-C (ou M-H).

TABLEAU 5
PARAMETRES OPTIQUES DE C₆H₅-Me, C₆H₅-t-Bu ET C₆H₅-SiMe₃

	γ^{2+} (Å ⁶) ^a	$\gamma^{2\infty}$ (Å ⁶) ^a	$S_{C_6H_5\Sigma} = \gamma_{C_6H_5\Sigma}$ (Å ³) ^b
 Me [16]	47.0	46.0	1.01 ± 0.15
 t-Bu [16]	48.3	46.7	1.09 ± 0.15
 SiMe ₃ ^c	42.2 ₅	52.0	1.68 ± 0.15

^a γ^{2+} et $\gamma^{2\infty}$: + signifie "à l'état liquide pur" et ∞ signifie "en solution infiniment diluée". ^b Les paramètres $S_{C_6H_5\Sigma}$ sont déterminés à partir des solutions. ^c Réf. 1.

valeurs de γ_{exp}^2 , prévoir l'exclusion des racines négatives de $S_{C_6H_5GeMe_3}$ et de $S_{C_6H_5SnMe_3}$: en effet, dans ces deux cas, la somme $\frac{\bar{\alpha}'}{2} + \bar{\alpha}''$ est inférieure à la valeur de $\frac{1}{2}D_1$ déterminée pour C₆H₅-SiMe₃ (2.63 Å³); elle est donc, a fortiori, inférieure aux valeurs attendues de $\frac{1}{2}D_1$ dans les cas M = Ge et Sn. De même (Tableau 4), la relation $\frac{\bar{\alpha}'}{2} + \bar{\alpha}'' < 2.41 \text{ Å}^3$ (valeur de $\frac{1}{2}D_1$ correspondant à $\Sigma = CH_3$) est encore

vérifiée pour SiH₃, ce qui exclut également la racine négative du paramètre $S_{C_6H_5SiH_3}$.

IV. Composés saturés: anisotropies optiques de C-CMe₃ et de C-SiMe₃

A. Anisotropie optique de C-CMe₃: étude du t-butylcyclohexane et du diméthyl-2,2 butane

Les AOG γ_{CtBu} (1.30 Å³ avec $\gamma_{CH} = 0$ [8]) et γ_{CotBu} (1.09 Å³ Tableau 5) sont positives et du même ordre de grandeur; par suite, dans le cas des dérivés saturés, il est raisonnable d'attendre que γ_{CtBu} soit également positive, ce que nous allons effectivement montrer. Dans cette série, la valeur de γ_{CtBu} peut être obtenue à partir du t-butylcyclohexane et du diméthyl-2,2 butane.

(1) *Cyclohexane et t-butylcyclohexane.* Parmi les diverses conformations du cyclohexane, la conformation dite "chaise" est de loin la plus stable à température ordinaire (98 à 99%; cf. par exemple [4,19,20]).

Dans le cas du t-butylcyclohexane, l'interconversion est quasiment bloquée, le groupe t-Bu étant en position équatoriale, car la différence d'enthalpie libre entre les formes équatoriale et axiale est très élevée, de l'ordre de 3.6 à 5.6 kcal/mol selon les auteurs [19 à 21]; ce qui signifie un pourcentage de forme équatoriale supérieur à 99.8%. Nous pourrions donc négliger la présence de la forme axiale dans le calcul de γ^2 .

Foulani et Clément [4,21] ont calculé les AOM de dérivés substitués du

TABLEAU 6

ANISOTROPIES OPTIQUES MOLECULAIRES EXPERIMENTALES ET THEORIQUES DES ALCANES ET ALKYL SILANES ETUDIÉS

Composés ^a	γ^2 théoriques cyclohexane et M = C, Si	γ_{exp}^2 (Å ⁶)				
		cyclohexane et M = C			M = Si [1]	
		Liquide pur	Solution cyclo- hexane	Réf.	Liquide pur	Solution cyclo- hexane
C ₆ H ₁₂	$4\Gamma_{\text{cy}}^2$	1.57		[4,23,24]		
Me ₃ MC ₆ H ₁₁ ^b	$4\Gamma_{\text{cy}}^2 + S_{\text{CMMe}_3}^2 + \frac{4}{3}\Gamma_{\text{cy}} \cdot S_{\text{CMMe}_3}$	4.31	4.32	[21]	4.85	5.3
Me ₃ MCH ₂ CH ₃	$\Gamma^2 - \frac{2}{3}\Gamma \cdot S_{\text{CMMe}_3} + S_{\text{CMMe}_3}^2$	1.60		[3,23]	2.20	2.2

^a Carbones tétraédriques; conformation "chaise" pour les cycles. ^b Me₃M équatorial.

cyclohexane (a) à partir d'une conformation "approchée" du cycle (carbones tétraédriques), (b) à partir de sa conformation réelle*.

Dans les deux cas, le calcul montre qu'il n'y a pas de modification des γ de substituants, à condition d'utiliser les valeurs correspondantes du paramètre Γ_{cy} ** relatif au cycle; ces dernières sont déterminées à partir du cyclohexane.

Pour notre part, nous avons calculé les AOM théoriques du cyclohexane et du t-butylcyclohexane dans le cas le plus simple de la structure tétraédrique (cf. le Tableau 6 qui contient également les valeurs expérimentales de γ^2). A partir du cyclohexane, on détermine $\Gamma_{\text{cy}} = 0.63 \text{ \AA}^3$. La valeur de Γ_{cy} reportée dans l'expression de l'AOM du t-butylcyclohexane permet de calculer les valeurs du paramètre $S_{\text{CtBu}} = \gamma_{\text{CtBu}} - \gamma_{\text{H}}$ (Tableau 7).

Afin d'éliminer l'une des deux racines obtenues, il faut déterminer les limites physiques du paramètre $S_{\text{Ct-Bu}}$. Pour cela, si l'on utilise la relation 7, on obtient: $-\frac{9}{2}\bar{\alpha}_{\text{C}} < S_{\text{CtBu}} < \frac{9}{2}\bar{\alpha}_{\text{C}}$ ($\bar{\alpha}_{\text{C}} = 0.52 \text{ \AA}^3$ [1] est la PO moyenne d'une liaison C—C_q avec C_q = atome de carbone quaternaire), soit $-2.34 \text{ \AA}^3 < S_{\text{CtBu}} < 2.34 \text{ \AA}^3$; on voit que les limites ainsi calculées sont trop éloignées pour permettre d'éliminer une racine. Cependant nous savons que γ_{CC} est positif pour des raisons théoriques [13 à 15] et expérimentales (§ II), ce qui permet de rapprocher ces limites d'après les relations 1 et 2:

$$0 < \gamma_{\text{CC}_q} < 3\bar{\alpha}_{\text{C}} \text{ d'où } -\gamma_{\text{H}} < \gamma_{\text{C}_q\text{Me}} < 3\bar{\alpha}_{\text{C}} - \gamma_{\text{H}} \quad (9)$$

$$\text{d'où } -3\bar{\alpha}_{\text{C}} + \gamma_{\text{H}} < \gamma_{\text{CtBu}} < 3\bar{\alpha}_{\text{C}} + \gamma_{\text{H}} \text{ et } -3\bar{\alpha}_{\text{C}} < S_{\text{CtBu}} < 3\bar{\alpha}_{\text{C}} \quad (10)$$

$$\text{d'où } -1.56 \text{ \AA}^3 < S_{\text{CtBu}} < 1.56 \text{ \AA}^3 \quad (11)$$

Cette nouvelle condition implique que la racine négative -2.13 \AA^3 de S_{CtBu} soit exclue. On obtient donc à par* du t-butylcyclohexane: $S_{\text{CtBu}} = \gamma_{\text{CtBu}} =$

* La structure du cyclohexane a fait l'objet de nombreuses études par spectroscopie de microondes et par diffraction électronique. La dernière par diffraction électronique semble mettre fin à une certaine controverse [22]: $\widehat{\text{CCC}} = 111.4 \pm 0.2^\circ$, $\widehat{\text{HCH}} = 107.5 \pm 1.5^\circ$, angle dièdre des plans formés par 4C successifs: $\phi = 54.9 \pm 0.4^\circ$.

** Pour la structure tétraédrique $\Gamma_{\text{cy}} = \gamma_{\text{CC}} - 2\gamma_{\text{H}}$ [4,21].

TABLEAU 7
ANISOTROPIES OPTIQUES DES GROUPES C-t-Bu ET C-SiMe₃

Composés ^a	M = C		M = Si	
	$S_{CtBu} = \gamma_{CtBu} (\text{Å}^3)^c$		$S_{CSiMe_3} = \gamma_{CSiMe_3} (\text{Å}^3)^c, d$	
	rac. (+) ^e	rac. (-) ^e	rac. (+) ^e	rac. (-) ^e
Me ₃ MC ₆ H ₁₁ ^b	1.29	-2.13	1.56	-2.40
Me ₃ MCH ₂ CH ₃	1.28	-0.75	1.54	-1.01

a, b Voir les notes a et b du Tableau 6. c $\gamma_H = 0$ [8]. d A partir de la valeur expérimentale de l'angle \widehat{SiCC} ($114^\circ 2'$), on obtient $S_{CSiMe_3} = \gamma_{CSiMe_3} = 1.45 \pm 0.02 \text{ Å}^3$ (voir texte). e $\pm 0.02 \text{ Å}^3$.

$1.29 \pm 0.02 \text{ Å}^3$; on note de plus, que la valeur de γ_{CtBu} obtenue ici est du même ordre de grandeur que les valeurs déterminées en série éthylénique (1.30 Å^3 [8]) et benzénique (1.09 Å^3 , cf. Tableau 5).

(2) *Diméthyl-2,2 butane*. Connaissant $\Gamma = 0.80 \text{ Å}^3$ déterminé à partir des alcanes normaux [25] et sachant maintenant que l'on doit retenir la racine positive *, on en déduit $S_{CtBu} = \gamma_{CtBu} = 1.28 \pm 0.02 \text{ Å}^3$ (cf. Tableaux 6 et 7).

On voit donc que l'AO de la liaison C-t-Bu est la même lorsqu'elle appartient au t-butylcyclohexane (position équatoriale) et au diméthyl-2,2 butane.

(3) *Anisotropie optique des liaisons C-C_q et C_q-Me de C-C_qMe₃*. Nous supposons que la décomposition tensorielle de l'AO de C-t-Bu (ou C-C_qMe₃) en fonction de γ_{CC_q} et de γ_{C_qMe} est toujours possible, ces dernières étant des AO apparentes incluant les effets des interactions électrostatiques existant au sein de C-C_qMe₃ (les liaisons C_q-Me ont une direction tétraédrique comme cela a été observé récemment par diffraction électronique pour le di-t-butyl-méthane: $\widehat{CC_qMe} = 110.6 \pm 2.8^\circ$ [26]):

$$\gamma_{CtBu} = \gamma_{CC_q} - \gamma_{C_qMe} = 1.28 \text{ Å}^3 \quad (12)$$

La relation 12, compte tenu des limites physiques suivantes de γ_{CC_q} et de γ_{C_qMe} (cf. relation (9): $0 < \gamma_{CC_q} < 1.56 \text{ Å}^3$ et $0 < \gamma_{C_qMe} < 1.56 \text{ Å}^3$), permet de préciser la valeur de ces paramètres:

$$0 < \gamma_{C_qMe} < 0.28 \text{ Å}^3, 1.28 \text{ Å}^3 < \gamma_{CC_q} < 1.56 \text{ Å}^3 \quad (13)$$

On voit donc: (a) que les liaisons C-C_q et C_q-C_(Me) ont des AO très différentes; (b) que la valeur de γ_{C_qMe} est faible, très proche de 0.

Remarquons toutefois que ce calcul suppose la colinéarité des dipôles induits au sein des liaisons C_q-Me avec l'axe de ces liaisons. En fait, ces liaisons sont en interaction forte du fait de leur proximité et on ne connaît plus la position réelle des dipôles induits. Le précédent calcul est donc une simplification commode qui sera suffisante pour l'appréciation des limites physiques des γ des groupes de ce type.

* L'AOM du diméthyl-2,2 butane (6.31 Å^6) calculée avec la racine négative de S_{CtBu} du t-butylcyclohexane est très différente de son AOM expérimentale ($1.60 \pm 0.02 \text{ Å}^6$), ce qui est un argument de plus pour éliminer cette racine négative.

B. Anisotropie optique de C—SiMe₃. Etude du triméthylcyclohexylsilane et du triméthyléthylsilane

On sait à l'heure actuelle par diffraction électronique et par spectrométrie de microondes que l'atome de silicium d'un groupe Me₃Si est tétraédrique (cf. Me₃SiH, Me₃Si et Me₃SiSiMe₃ [27 à 30]).

L'angle $\widehat{\text{SiCC}}$ de H₃SiCH₂CH₃ a fait l'objet de calculs théoriques. Les valeurs de 113°6 et de 117°4 ont été obtenues respectivement par la méthode de Westheimer [31,32] et par MINDO/3 [33]. Notons toutefois que, si la première méthode rend habituellement bien compte des géométries [34], les valeurs des angles calculées par la seconde méthode sont généralement trop fortes de 3 à 8° [33,35]. En effet, par spectrométrie de microondes, Petersen [36] a trouvé $\widehat{\text{SiCC}} = 113^\circ 2$ pour H₃SiCH₂CH₃ et Hayashi et Matsumura [37] ont obtenu $\widehat{\text{SiCC}} = 114^\circ 2$ pour MeH₂SiCH₂CH₃. Nous retiendrons, en première approximation, cette dernière valeur pour Me₃SiCH₂CH₃ et Me₃SiC₆H₁₁.

Cependant, pour simplifier, nous utiliserons tout d'abord la structure tétraédrique pour calculer et comparer les valeurs du paramètre optique S (ou γ) de C—SiMe₃ dans ces deux composés; nous calculerons ensuite la valeur réelle des paramètres S et γ correspondant à la valeur retenue de $\widehat{\text{SiCC}}$, à partir de Me₃SiCH₂CH₃.

La conformation préférentielle du triméthylcyclohexylsilane n'a pu être déterminée expérimentalement par RMN [32]. Cependant, la différence d'enthalpie libre $\Delta G = G_a - G_e$ entre les formes axiale et équatoriale, a été calculée de façon théorique: 3.41 kcal/mol [32], 3.88 kcal/mol [38]. Bien que ces valeurs soient inférieures à celles du t-butylcyclohexane car la liaison C—Si est plus longue que C—C, elles représentent aussi dans ce cas, des pourcentages de forme équatoriale voisins de 100%: respectivement 99.67 et 99.85%. Nous pourrions donc ici également négliger la forme axiale dans le calcul de γ^2 .

La résolution des équations obtenues en égalant les valeurs calculées et expérimentales (solutions dans le cyclohexane) des AOM de Me₃SiCH₂CH₃ et de Me₃SiC₆H₁₁ (Tableau 6) conduit à deux couples de racines pour le paramètre S_{CSiMe_3} (ou γ_{CSiMe_3} , Tableau 7).

Cependant, seules les racines positives sont à retenir pour les deux raisons suivantes:

(1) Les deux racines positives sont égales à l'incertitude expérimentale près alors que les deux racines négatives sont très différentes. Or, dans des cas de structures analogues, nous venons de montrer à partir de t-BuC₆H₁₁ et de t-BuCH₂CH₃ que les paramètres S_{CtBu} et γ_{CtBu} étaient effectivement invariants.

(2) On peut montrer que la racine négative -2.40 \AA^3 de S_{CSiMe_3} ou de γ_{CSiMe_3} obtenue pour Me₃SiC₆H₁₁ est physiquement exclue. Il est nécessaire pour cela d'apprécier l'AO du groupe Si—Me. Tout d'abord, une série de calculs non utilisables a été proposée. Par exemple les résultats obtenus par la "δ function method" [39] ne sont pas compatibles avec les polarisabilités optiques moyennes des liaisons Si—C et C—H; en effet, ils conduisent à des valeurs négatives de $\alpha_{\parallel}^{\text{SiC}}$ sans sens physique. Par ailleurs, il a été montré dans [40] que la méthode de Lippincott et Stutman [41] donne des valeurs d'AO de liaisons incorrectes. D'autres équations ont été proposées [42], mais les valeurs calculées de γ_{SiMe} se sont avérées inapplicables dans certains cas [43].

Une méthode de calcul des polarisabilités longitudinales de liaisons à partir

des fréquences de vibration de valence, a été développée par Le Fevre [44]. Voronkov et coll. [43] obtiennent par cette méthode $\alpha_{\parallel}^{\text{SiC}} = 0.94 \text{ \AA}^3$ et $\alpha_{\perp}^{\text{SiC}} = 0.96 \text{ \AA}^3$, c'est-à-dire $\gamma_{\text{SiC}} \approx 0$. Il s'ensuit donc que la liaison Si—C et par suite le groupe Si—Me dans SiMe_3 sont essentiellement isotropes ($\gamma_{\text{H}} = 0$). Ce résultat rejoint l'observation que nous avons faite pour $\gamma_{\text{C}_q\text{Me}}$ qui est voisine de 0 dans $\text{C—C}_q\text{Me}_3$ (§ IV.A.3).

La valeur $\gamma_{\text{SiMe}} = 0$ entraîne $\gamma_{\text{CSiMe}_3} \approx \gamma_{\text{CSi}_{\text{ax}}}$. Les limites physiques de γ_{CSiMe_3} se réduisent alors à celles de la liaison C—Si_{ax} (située dans l'axe du groupe C—SiMe₃): (-1.49 et 2.98 \AA^3) [1], ce qui exclut la racine négative -2.40 \AA^3 .

En fait, avec $\widehat{\text{SiCC}} = 114^\circ 2$, on obtient $S_{\text{CSiMe}_3} = \gamma_{\text{CSiMe}_3} = 1.45 \pm 0.02 \text{ \AA}^3$ à partir de Me_3SiEt .

On voit donc que l'AO de C—SiMe₃ en série saturée est du même ordre de grandeur que les valeurs 1.79 et 1.68 \AA^3 obtenues respectivement en séries éthylénique et benzénique ([8] et Tableau 5).

V. Conclusion

Le critère des "limites physiques" d'existence des γ de liaisons ou de groupes, appliqué à des composés éthyléniques, benzéniques, et saturés, a permis de déterminer le signe positif de leurs AOL et AOG. Ce résultat justifie, en particulier, le choix des valeurs positives antérieurement utilisées en série organique. Les liaisons et les groupes étudiés sont donc plus polarisables dans la direction longitudinale.

Après avoir appliqué le critère des limites physiques d'existence des γ à des liaisons et des groupes dont les AO ont, pour la plupart, été précédemment déterminées, nous utiliserons à nouveau ce critère lors de l'étude d'AO de liaisons et de groupes non encore connues, par exemple pour N—H, N—C, N—Si, O—Si, N—Me, N—t-Bu, N—SiR₃, O—SiR₃ (R = groupe alkyle). Ce travail fera l'objet d'une prochaine publication.

Bibliographie

- 1 M. Bordeau, C. Clément et E. Frainnet, *J. Organometal. Chem.*, **202** (1980) 123.
- 2 P. Bothorel, *J. Colloid, Sci.*, **27** (1968) 529.
- 3 C. Clément et P. Bothorel, *J. Chim. Phys.*, **61** (1964) 1282.
- 4 P. Foulani et C. Clément, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 3462.
- 5 A. Ananué et P. Bothorel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 1640.
- 6 C. Clément et P. Bothorel, *J. Chim. Phys.*, **61** (1964) 1262.
- 7 C. Clément et R. Seurin, *J. Chim. Phys.*, **68** (1971) 22.
- 8 M. Bordeau et C. Clément, *J. Chim. Phys.*, en préparation.
- 9 P. Bothorel, C. Such et C. Clément, *J. Chim. Phys.*, **69** (1972) 1453.
- 10 A. Almenningen, I.M. Anfinsen et A. Haaland, *Acta Chem. Scand.*, **24** (1970) 43.
- 11 T.N. Sarachman, *J. Chem. Phys.*, **49** (1968) 3146.
- 12 L. Pauling et L.O. Brockway, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59** (1937) 1223.
- 13 M.G. Veseľov et V.N. Filippovich, *Vestnik Leningrad Univ.*, **2** (1953) 99.
- 14 S. Regnier et J. Regnier, *J. Chim. Phys.*, **51** (1954) 181.
- 15 H.C. Bolton, *Trans. Faraday Soc.*, **50** (1954) 1261.
- 16 C. Clément, *J. Chim. Phys.*, **75** (1978) 626.
- 17 C. Clément, *J. Chim. Phys.*, **75** (1978) 747.
- 18 A.I. Vogel, W.T. Cresswell et J. Leicester, *J. Phys. Chem.*, **58** (1954) 174.
- 19 N.L. Allinger, J.A. Hirsch, M.A. Miller, I.J. Tyminski et F.A. Van-Catlege, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1968) 1199.

- 20 E.L. Eliel, N.L. Allinger, S.J. Angyal et G.A. Morrison, *Conformational Analysis*, Interscience, New York, 1965.
- 21 P. Foulani et C. Clément, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 450.
- 22 O. Bastiansen, L. Fernholt, H. Seip, H. Kambara et K. Kuchitsu, *J. Mol. Structure*, 18 (1973) 163.
- 23 C. Clément, et P. Bothorel, *J. Chim. Phys.*, 61 (1964) 878.
- 24 J.J. Piaud, *J. Chim. Phys.*, 59 (1962) 215.
- 25 J.P. Canselier et C. Clément, *J. Chim. Phys.*, 75 (1978) 880.
- 26 L.S. Bartell et W.F. Bradford, *J. Mol. Structure*, 37 (1977) 113.
- 27 A.C. Bond et L.O. Brockway, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 3312.
- 28 L. Pierce et D.H. Petersen, *J. Chem. Phys.*, 33 (1960) 907.
- 29 L.O. Brockway et N.R. Davidson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 3287.
- 30 B. Beagley, J.J. Monaghan et T.G. Hewitt, *J. Mol. Structure*, 8 (1971) 401.
- 31 R.J. Ouellette, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 7674.
- 32 R.J. Ouellette, D. Baron, J. Stolfo, A. Rosenblum et P. Weber, *Tetrahedron*, 28 (1972) 2163.
- 33 M.J.S. Dewar, D.H. Lo et C.A. Ramsden, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1311.
- 34 N.L. Allinger, *Advan. Phys. Org. Chem.*, 13 (1976) 1.
- 35 R.C. Bingham, M.J.S. Dewar et D.H. Lo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1294.
- 36 D.H. Petersen, Doctoral thesis, The University of Notre Dame, 1961, South Bend Ind., cité par [37].
- 37 M. Hayashi et C. Matsumura, *Bull. Chem. Soc., Japan*, 45 (1972) 732.
- 38 M.T. Tribble et N.L. Allinger, *Tetrahedron*, 28 (1972) 2147.
- 39 W.R. Russo et W.J. Nelson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 455.
- 40 W.H. Nelson, *J. Phys. Chem.*, 76 (1972) 1502.
- 41 E.R. Lippincott et J.M. Stutman, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 2926.
- 42 T.V. Long et R.A. Plane, *J. Chem. Phys.*, 43 (1965) 457.
- 43 O.A. Samarina, A.N. Vereshchagin, E.A. Ishmaeva, S.G. Vul'Fson, V.M. D'Yakov, V.P. Baryshok, M.G. Voronkov et A.N. Pudovik, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 4 (1977) 785.
- 44 R.J.W. Le Fèvre, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 3 (1965) 1.