

Journal of Organometallic Chemistry, 206 (1981) 9–20
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ETUDE STRUCTURALE DE COMPOSES ORGANOSILICIÉS PAR DIFFUSION RAYLEIGH DÉPOLARISÉE

III *. AMINES ET *N*-SILYL AMINES

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. CLÉMENT

Centre de Recherches Paul Pascal, 33405 Talence (France)

(Reçu le 20 juin 1980)

Summary

N—H, N—C, N—Si bond optical anisotropies and N—Me, N—*t*-Bu, N—SiR₃ (R = Me, Et, Pr), N_{py}—Me, N_{py}—SiMe₃ group optical anisotropies are determined from the molecular optical anisotropies of saturated or pyrrole-derived amines and *N*-silylamines. All these parameters are positive, which shows that the bonds and groups studied are more polarisable in the longitudinal direction.

Résumé

Les anisotropies optiques des liaisons N—H, N—C, N—Si et des groupes N—Me, N—*t*-Bu, N—SiR₃ (R = Me, Et, Pr), N_{py}—Me, N_{py}—SiMe₃ sont déterminées à partir des anisotropies optiques moléculaires d'amines et de *N*-silylamines saturées ou dérivées du pyrrole. Ces paramètres sont tous positifs, ce qui montre que les liaisons et les groupes étudiés sont plus polarisables dans la direction longitudinale.

Introduction

Afin d'étudier les structures géométriques et électroniques de *N*-silylamines par diffusion Rayleigh dépolarisée (DRD), nous allons tout d'abord, dans cet article, déterminer les anisotropies optiques de liaisons (AOL) et de groupes

* Pour parties I et II voir [1,2].

(AOG) à symétrie de révolution contenant un atome d'azote. Ces AOL et AOG sont calculées par comparaison des anisotropies optiques moléculaires (AOM) théoriques et expérimentales d'amines et de *N*-silylamines [1] dont les géométries sont connues ou assimilables à celles, connues, de molécules voisines.

Rappelons [1,2] que l'AOM γ^2 est une fonction du second degré des AOL et AOG γ_i ; dans le cas de liaisons ou de groupes à symétrie de révolution, par définition:

$$\gamma_i = \alpha_y^i - \alpha_z^i \quad (1)$$

(α_y^i et α_z^i étant les polarisabilités optiques (PO) principales longitudinale et transversale). Dans les cas de N—Si, N—SiMe₃, N_{py}—Me et N_{py}—SiMe₃ le choix de la racine physique de γ_i est effectué au moyen du critère des "limites physiques d'existence" défini dans les précédents articles [1 et 2].

I. Expressions générales des anisotropies optiques moléculaires des dérivés azotés étudiés. Données angulaires

On a reporté dans les Tableaux 1 et 2 les structures des amines et des silylamines étudiées qui sont actuellement connues avec une bonne précision grâce, essentiellement, à la diffraction électronique (DE) et à la spectrométrie de microondes (MO).

Les structures d'un certain nombre d'amines et d'alkylsilylamines étudiées dans ce travail, n'ont cependant pas été déterminées à ce jour. Dans ces cas, nous avons émis des hypothèses sur les angles valentiels (cf. Tableau 3).

Les AOM des dérivés azotés, exprimées en fonction des angles valentiels et des AO de liaisons et de groupes supposés de révolution, sont réunies dans les Tableaux 4 et 5. Les axes de référence et les angles utilisés dans les calculs sont représentés dans la Figure 1.

(Suite sur la page 13)

TABLEAU 1
DONNÉES ANGULAIRES CONNUES DES AMINES ÉTUDIÉES

| Composés | Angle CNC (°) | Angle CNH (°) | Angle HNH (°) | Somme des angles de l'azote (°) | Méthode | Réf |
|---|--------------------|---------------|---------------|---------------------------------|---------|--------|
| MeNH ₂ | | 112° 3' | 105° 52' | 330 | MO | 3 |
| | | 112.3 | 105.8 | | MO | 4 |
| | | | | | DE | 5 |
| Me ₂ NH | 111.8 ± 0.6 | 107 | | 325.8 | DE | 6 |
| | 112.2 ± 0.2 | 108.8 ± 0.3 | | 329.8 | MO | 7 |
| Me ₃ N | 110.6 ± 0.6 | | | 331.8 | DE | 6 |
| | 108.7 ± 1 | | | 326.1 | MO | 8 |
| | 110.9 ± 0.6 | | | 332.7 | MO | 9 |
| i-PrNH ₂ ^a | | 109 ± 2 | | | MO | 10 |
| C ₄ H ₄ NH | 108.5 ^b | 125.75 | | 360 | MO | 11, 12 |
| C ₆ H ₅ NH ₂ | | 116 | 113° 6' ± 2 | 345 | MO | 13 |

^a CCN 108 ± 2°; liaison C—H et doublet de l'azote en position *trans* à 100%. ^b NCC 108° 5, CCC 107° 2; molécule plane.

TABLEAU 2
STRUCTURES CONNUES DES SILYLAMINES ^a

| Composés | r(Si—N) (Å) | Angle SiNSi (°) | Angle SiNC (°) | Angle CNC (°) | Somme des angles de l'azote (°) | Réf. ^d |
|--|----------------|-----------------------|----------------------|---------------------|---------------------------------------|-------------------|
| H ₃ SiNMe ₂ | 1.715(4) | | 120.0(4) | 111.1(12) | 351.1 | 14 |
| H ₃ SiNC ₄ H ₄ ^b | 1.736(6) | | 125.2(5) | 109.6 | 360 | 15 |
| Cl ₃ SiNMe ₂ | 1.657(12) | | 123.1(8) | 113.8 | 360 | 16 |
| F ₃ SiNMe ₂ | 1.654(15) | | 119.7(16) | 120.6 | 360 | 16 |
| Me ₃ SiNHMe | 1.72(30) | | 130(5) | | | 17 |
| (H ₃ Si) ₂ NH | 1.725(3) | 127.7(1) | | | 360 | 18 |
| (H ₃ Si) ₂ NMe | 1.726(3) | 125.4(4) | | | 360 | 19 |
| (H ₃ Si) ₂ NBF ₂ | 1.737(4) | 123.9(3) | | | 360 | 20 |
| (H ₃ Si) ₂ N—N(SiH ₃) ₂ | 1.731(4) | 129.5(7) | | | 360 | 21 |
| (Me ₃ Si) ₂ NH | 1.735(12) | 125.5(18) | | | 360 ^c | 22 |
| (Me ₂ SiNH) ₃ | 1.728(4) | 126.8(8) | | | | 23 |
| (Me ₂ SiNMe) ₄ | 1.735 | 122.8 | 118.0 | | | 24 |
| (H ₃ Si) ₃ N | 1.738(20) | 119.6(10) | | | 358.8 | 25 |
| | 1.734(2) | 119.7(1) | | | 359.1 | 26 |

^a Les incertitudes, entre parenthèses, portent sur le dernier chiffre significatif. ^b Squelette moléculaire plan. ^c Valeur prise par hypothèse par les auteurs. ^d Technique: DE sauf pour [24]; diffraction des rayons X.

TABLEAU 3
ANGLES VALENTIELS UTILISÉS DANS LE CALCUL DES ANISOTROPIES OPTIQUES DES AMINES ET DES ALKYL-SILYLAMINES

| Composés | Angle SiNSi (°) | Angle SiNC (°) | Angle SiNH (°) | Angle CNC (°) | Angle HNH (°) | Angle CNH (°) |
|--|--------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Me ₃ SiNMe ₂ | | 120—123 ^a | | 111 | | |
| Et ₃ SiNMe ₂ | | 120—124 | | 111 | | |
| Pr ₃ SiNMe ₂ | | 120—125 ^b | | 111 | | |
| Et ₃ SiNH ₂ | | | 111—120 | | 106—111 | |
| Pr ₃ SiNH ₂ | | | 111—120 | | 106—111 | |
| Me ₃ SiNHMe | | 120—123 ^c | 111—120 | | | 107—111 |
| Me ₃ SiNHtBu | | 125—127 ^d | 111—120 | | | 107—111 |
| Me ₃ SiNC ₄ H ₄ | | 125.2 ^e | | | | |
| (Me ₃ Si) ₂ NH | 125.5 ^f | | 117.25 ^f | | | |
| (Me ₃ Si) ₂ NMe | 123.5—125.5 ^g | 118.25 | | | | |
| (Me ₃ Si) ₂ N-t-Bu | 120 ^h | 120 ^h | | | | |
| Me ₃ SiNHSiPr ₃ | 125.5 ⁱ | | 117.25 | | | |
| (Me ₃ Si) ₃ N | 120 ^j | | | | | |
| (Me ₃ Si) ₂ NSiPr ₃ | 120 ^j | | | | | |
| t-BuNH ₂ | | | | | 106 ^k | 112 ^k |
| t-BuNHMe | | | | 112 ^l | | 109.47 ^l |

^a SiNC(H₃SiNMe₂) 120° [14]; pour Me₃SiNMe₂, nous admettons jusqu'à 3° de plus en raison de l'effet stérique de SiMe₃; cf. SiOC dans H₃SiOMe (120°6 [27] ou 121°2 [28]) et Me₃SiOMe (122°5 [29]) ainsi que SiNC 123°1 dans Cl₂SiNMe₂ [16]. ^b Pour SiNC 125° et CNC 111° les trois liaisons de l'atome d'azote sont coplanaires. ^c Nous n'utilisons pas la valeur SiNC 130 ± 5° (DE [17]) qui est assez ancienne et a été calculée à partir de nombreuses hypothèses, car elle nous paraît peu précise en regard des mesures récentes sur H₃SiNMe₂ et Cl₃SiNMe₂. ^d Compte tenu des encombrements stériques, on attend SiNC de Me₃SiNH-t-Bu légèrement supérieur à SiNSi 125°5 de (Me₃Si)₂NH. ^e Structure de H₃SiNC₄H₄ (DE). ^f Squelette plan (DE). ^g SiNSi de (H₃Si)₂NMe (125°4) est inférieur de 2° à SiNSi de (H₃Si)₂NH (127°7). ^h Squelette plan en raison de l'encombrement des substituants de l'azote. ⁱ Plane par hypothèse. ^j Planes; angles de (H₃Si)₃N. ^k Structure de MeNH₂ (MO). ^l Structure de Me₂NH (DE, MO); nous avons montré par dipolométrie [30] que le remplacement de Σ = Me par Σ = t-Bu dans ΣOMe ne modifiait pas, de façon mesurable par cette technique, l'angle COC qui est de 112 ± 3°.

TABLEAU 4

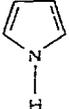
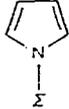
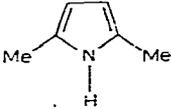
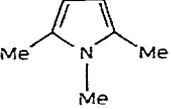
ANISOTROPIES OPTIQUES MOLÉCULAIRES THÉORIQUES D'AMINES ET DE N-SILYLAMINES

| Composés | Expressions de γ^2 ^a |
|--|---|
| ΣNR_2 ^b | $\gamma_{N\Sigma}^2 - 2(1 - 3 \cos^2 \beta) \gamma_{N\Sigma} \gamma_{NR} + (1 + 3 \cos^2 \alpha) \gamma_{NR}^2$ |
| t-BuNHMe | $\gamma_{NH}^2 + \gamma_{NtBu}^2 + \gamma_{NMe}^2 - (1 - 3 \cos^2 \beta) (\gamma_{NtBu} + \gamma_{NMe}) \gamma_{NH}$ + $(3 \cos^2 \alpha - 1) \gamma_{NtBu} \gamma_{NMe}$ |
| Me ₃ N | γ_{NMe}^2 |
| i-PrNH ₂ (trans) ^c | $\gamma_{CN}^2 + \frac{4}{3} \gamma_{NH}^2 + \frac{4}{3} \gamma_{CC}^2 + \frac{11}{3} \gamma_H^2 - \frac{4}{3} \gamma_{CN} \gamma_{NH}$ - $\frac{4}{3} \gamma_{CN} \gamma_{CC} + \frac{2}{3} \gamma_{CN} \gamma_H + \frac{8}{3} \gamma_{NH} \gamma_{CC} - 4 \gamma_{NH} \gamma_H - 4 \gamma_{CC} \gamma_H$ |
| (Me ₃ Si) ₂ NΣ ^d | $\gamma_{NSiMe_3}^2 (1 + 3 \cos^2 \alpha) + \gamma_{NSiMe_3} \gamma_{N\Sigma} (1 + 3 \cos \alpha) + \gamma_{N\Sigma}^2$ |
| Me ₃ SiNHSiPr ₃ | $\gamma_{NSiMe_3}^2 + \gamma_{NSiPr_3}^2 + \gamma_{NH}^2 + \gamma_{NSiMe_3} \gamma_{NSiPr_3} (3 \cos^2 \alpha - 1)$ + $\frac{1}{2} \gamma_{NH} (\gamma_{NSiMe_3} + \gamma_{NSiPr_3}) (3 \cos \alpha + 1)$ |
| (Me ₃ Si) ₃ N | $3(1 + \cos^2 \alpha + \cos \alpha) \gamma_{NSiMe_3}^2$ |
| (Me ₃ Si) ₂ NSiPr ₃ | $\gamma_{NSiMe_3}^2 (1 + 3 \cos^2 \alpha) + \gamma_{NSiMe_3} \gamma_{NSiPr_3} (1 + 3 \cos \alpha) + \gamma_{NSiPr_3}^2$ |

^a α et β sont définis dans la Fig. 1. ^b $\Sigma = \text{Me}$, $R = \text{H}$; $\Sigma = \text{t-Bu}$, $R = \text{H}$, Me ; $\Sigma = \text{SiMe}_3$, SiEt_3 , SiPr_3 , $R = \text{H}$, Me . ^c Me₂CHNH₂-trans: Liaison C—H et doublet de l'azote en position trans. ^d $\Sigma = \text{H}$, Me , t-Bu .

TABLEAU 5

ANISOTROPIES OPTIQUES MOLÉCULAIRES THÉORIQUES DANS LA SÉRIE DU PYRROLE

| Composés | Expressions de γ^2 ^a |
|--|---|
|  | $U^2 + V^2 + UV$ |
|  ^b | $(U + S'_{Npy\Sigma})^2 + V^2 + (U + S'_{Npy\Sigma}) V$ |
|  | $(U - \frac{1 + \sqrt{5}}{2} S_{CMe})^2 + (V + \frac{5 + \sqrt{5}}{4} S_{CMe})^2$ + $(U - \frac{1 + \sqrt{5}}{2} S_{CMe})(V + \frac{5 + \sqrt{5}}{4} S_{CMe})$ |
|  | $(U + S'_{NpyMe} - \frac{1 + \sqrt{5}}{2} S_{CMe})^2 + (V + \frac{5 + \sqrt{5}}{4} S_{CMe})^2$ + $(U + S'_{NpyMe} - \frac{1 + \sqrt{5}}{2} S_{CMe})(V + \frac{5 + \sqrt{5}}{4} S_{CMe})$ |

^a Par définition: $U = \alpha_{xx} - \alpha_{yy}$ et $V = \alpha_{yy} - \alpha_{zz}$; les paramètres α_{ij} désignent les composantes du tenseur de polarisabilité moléculaire du pyrrole suivant le système principal de référence $Oxyz$ (cf. Fig. 1d et [31]); $S'_{Npy\Sigma} = \gamma_{Npy\Sigma} - \gamma_{NpyH}$; $S_{CMe} = \gamma_{CMe} - \gamma_{CH}$. Seuls ces paramètres interviennent dans le calcul de γ^2 ; il n'est donc pas nécessaire de connaître les AO de liaison. L'orientation relative des liaisons du cycle n'a pas besoin non plus d'être connue. Seule intervient l'orientation des substituants par rapport au système d'axes de référence [31]. ^b $\Sigma = \text{Me}$, SiMe_3 .

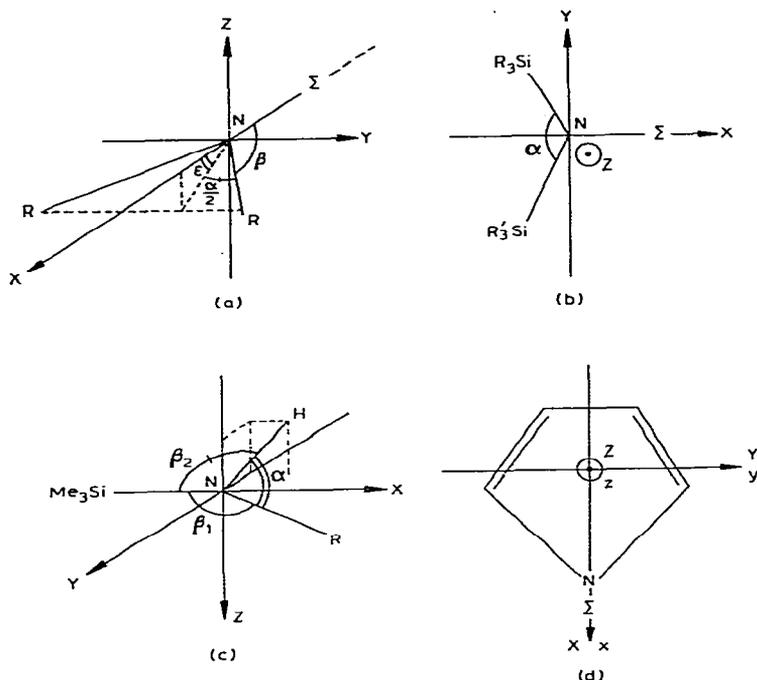


Fig. 1. Axes de référence et angles utilisés dans les calculs des AOM des dérivés azotés (cf. Tableaux 4 et 5).

II. Anisotropies optiques des groupes N—CH₃, N—CMe₃ et des liaisons N—H et N—C

A. Groupe N—Me et liaison N—C; étude de Me₃N

L'AOM de Me₃N (0.96 Å⁶ [32]) permet, compte tenu de la structure tétraédrique de ce composé, de calculer les valeurs des AO du groupe N—Me et de la liaison N—C ($\gamma_{CH} = \gamma_H = 0$ [33]):

$$\gamma_{NMe} = \gamma_{NC} = \pm 0.98 \pm 0.02 \text{ Å}^3$$

Le signe de ce paramètre est précisé ci-après.

B. Groupe N—t-Bu et liaison N—H. Étude de t-BuNH₂, t-BuNHMe, i-PrNH₂ et MeNH₂

Pour ce calcul, nous supposons que l'AO de N—Me se conserve dans Me₃N et dans t-BuNHMe et qu'il en est de même pour les AO de N—H et de N—t-Bu dans t-BuNH₂ et t-BuNHMe.

La comparaison des AOM théoriques (Tableau 4) et expérimentales (1.40 ± 0.08 Å⁶ pour t-BuNH₂ et 1.50 ± 0.03 Å⁶ pour t-BuNHMe [1]) de ces amines permet d'établir trois relations $\gamma_{NtBu} = f(\gamma_{NH})$: l'une, directement à partir de t-BuNH₂ (courbe a Fig. 2):

$$\gamma_{NtBu}^2 - 1.159 \gamma_{NH} \gamma_{NtBu} + 1.229 \gamma_{NH}^2 - 1.40 = 0 \quad (2)$$

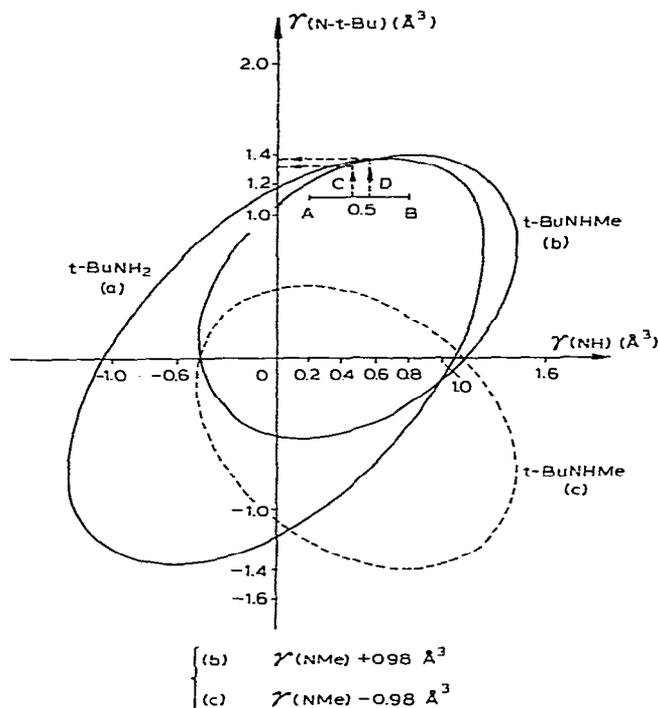


Fig. 2. Système t-BuNH₂, t-BuNHMe. Représentation graphique des relations $\gamma_{N-t-Bu} = f(\gamma_{NH})$; (les incertitudes expérimentales se traduisent graphiquement par des bandes maillées, pour la clarté, seules les courbes moyennes sont représentées; le segment AB correspond à l'incertitude de $\pm 0.3 \text{ \AA}^3$ sur la valeur retenue de γ_{NH} . Le segment CD représente l'incertitude ($\pm 0.05 \text{ \AA}^3$) sur la valeur de γ_{NH} issue de i-PrNH₂).

les deux autres à partir de t-BuNHMe pour les deux valeurs $+0.98$ et -0.98 \AA^3 de γ_{NMe} tirées de Me₃N: pour $\gamma_{NMe} = +0.98 \text{ \AA}^3$ (courbe b Fig. 2):

$$\gamma_{NtBu}^2 - (0.567 + 0.666 \gamma_{NH}) \gamma_{NtBu} + \gamma_{NH}^2 - 0.653 \gamma_{NH} - 0.54 = 0 \quad (3)$$

pour $\gamma_{NMe} = -0.98 \text{ \AA}^3$ (courbe c Fig. 2):

$$\gamma_{NtBu}^2 + (0.567 - 0.666 \gamma_{NH}) \gamma_{NtBu} + \gamma_{NH}^2 + 0.653 \gamma_{NH} - 0.54 = 0 \quad (4)$$

La résolution graphique (cf. Fig. 2) des deux systèmes de deux équations 2, 3 et 2, 4, conduit à quatre solutions (Tableau 6).

A partir de l'AOM de i-PrNH₂ ($\gamma_{exp}^2 = 1.50 \pm 0.03 \text{ \AA}^6$ [1]), on calcule les valeurs de γ_{NH} correspondant aux deux valeurs $+0.98$ et -0.98 \AA^3 de γ_{NC} (cf. Tableau 6; comme nous le montrons dans [34] l'AO de la liaison C—C dans un groupe i-Pr a, en première approximation, la même valeur que dans les alcanes normaux: $\gamma_{CC} = S_{CC} = \Gamma = 0.80 \text{ \AA}^3$ * [35]).

L'étude des AOM de t-BuNH₂, de t-BuNHMe et de i-PrNH₂ conduit aux conclusions suivantes:

* Par définition: $S_{CC} = \gamma_{CC} - 2\gamma_{CH}$; Γ est la notation utilisée pour ce paramètre dans le cas des alcanes normaux [36].

TABLEAU 6
SOLUTIONS MATHÉMATIQUES POUR γ_{NH} ET γ_{NtBu}

| Système | | Courbes a et b Fig. 2 ($\gamma_{\text{NMe}} = \gamma_{\text{NC}} = +0.98 \text{ \AA}^3$) | | Courbes a et c Fig. 2 ($\gamma_{\text{NMe}} = \gamma_{\text{NC}} = -0.98 \text{ \AA}^3$) | |
|---------------------|---|---|--------------------------------------|---|--------------------------------------|
| | | $\gamma_{\text{NH}} \text{ \AA}^3$ | $\gamma_{\text{NtBu}} \text{ \AA}^3$ | $\gamma_{\text{NH}} \text{ \AA}^3$ | $\gamma_{\text{NtBu}} \text{ \AA}^3$ |
| t-BuNH ₂ | { | 0.5 ± 0.3 | 1.00 | 1.08 | 0.08 |
| t-BuNHMe | | 1.3 ± 0.1 | -0.14 | 0.05 | -1.15 |
| i-PrNH ₂ | | 0.50 ± 0.05 | -1.11 | -0.49 | -2.09 |

(a) les quatre valeurs de γ_{NH} qui rendent compte à la fois des AOM expérimentales de t-BuNHMe et de t-BuNH₂ pour les deux valeurs de γ_{NMe} , sont toutes positives; (b) la seule valeur positive ($0.50 \pm 0.05 \text{ \AA}^3$) de γ_{NH} obtenue à partir de l'AOM de i-PrNH₂ est égale à l'une (et une seule) des quatre solutions précédentes. Cela permet donc d'effectuer le choix.

De plus, ce choix est confirmé par l'étude de MeNH₂ pour laquelle cette valeur de γ_{NH} couplée à la valeur $\gamma_{\text{NMe}} = 0.98 \text{ \AA}^3$, permet de calculer l'AOM $\gamma_{\text{calc}}^2 = 0.70 \text{ \AA}^6$ en accord avec la valeur expérimentale $\gamma_{\text{exp}}^2 = 0.61 \pm 0.03 \text{ \AA}^6$ [32].

Enfin, si dans la précédente étude du système t-BuNH₂, t-BuNHMe, on limite l'incertitude de γ_{NH} à celle, nettement plus faible ($\pm 0.05 \text{ \AA}^3$), obtenue à partir de i-PrNH₂, on améliore la précision de γ_{NtBu} (cf. Fig. 2).

En conclusion, on retient les valeurs suivantes:

$$\gamma_{\text{NMe}} = \gamma_{\text{NC}} = +0.98 \pm 0.02 \text{ \AA}^3, \gamma_{\text{NH}} = +0.50 \pm 0.05 \text{ \AA}^3, \gamma_{\text{NtBu}} = +1.35 \pm 0.05 \text{ \AA}^3.$$

III. Pyrrole, dérivés méthylés du pyrrole et N-triméthylsilylpyrrole. Signe de γ_{NSiMe_3}

Cette étude des dérivés du pyrrole a été effectuée en vue de déterminer le signe de l'AO du groupe N—SiMe₃. En effet, la racine négative de l'AO des substituants $N_{\text{py}} - \Sigma$ (N_{py} = atome d'azote appartenant au cycle du pyrrole) est très éloignée de la racine positive comme dans le cas des dérivés monosubstitués du benzène [2], en raison de la présence d'un cycle aromatique coplanaire très anisotrope.

Cette propriété permet, comme nous allons le voir, d'éliminer sans ambiguïté la racine négative relative à $N_{\text{py}} - \Sigma$ par l'utilisation de notre critère des "limites physiques".

A. Anisotropies optiques moléculaires expérimentales

Comme cela est discuté dans [31], le pyrrole est susceptible de s'autoassocier. On considérera cependant, en première approximation, que l'association est réduite en solution, en particulier dans un solvant polaire comme l'éthanol et que l'erreur entraînée sur γ^2 est incluse dans l'incertitude expérimentale normale. Les valeurs des AOM du pyrrole et du méthyl-1 pyrrole déterminées à partir de solutions dans le tétrachlorure de carbone et l'éthanol étant très voisines (Tableau 7), nous utiliserons dans les calculs les valeurs moyennes respectivement de $11.9 \pm 0.2 \text{ \AA}^6$ et de $15.4 \pm 0.5 \text{ \AA}^6$.

TABLEAU 7
ANISOTROPIES OPTIQUES MOLÉCULAIRES EXPÉRIMENTALES

| | γ^2 (Å ⁶) ^b | | | |
|---------------------------------------|---|------------------------------|---------------------|-------------------------|
| | Liquide pur | Solution CCl ₄ | Solution éthanol | Solution cyclohexane |
| Pyrrole [31] | 9.6 | 11.7 | 12.0 | |
| Méthyl-1 pyrrole [31] | 14.2 | 15.0 | 15.8 | |
| Diméthyl-2,5 pyrrole [31] | 16.5 | 16.9 | | |
| Triméthyl-1,2,5 pyrrole [31] | | 19.5 | | |
| N-Triméthylsilyl pyrrole ^a | 15.2 ± 0.15 | | | 18.9 ± 0.6 |

^a Présent travail. ^b Valeurs calculées par rapport à la référence R_i (cyclohexane) = $18.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ [37].

B. Calcul des paramètres U et V à partir du pyrrole et du diméthyl-2,5 pyrrole (1°) Hypothèses. On a vu dans le Tableau 5 que les AOM théoriques du pyrrole et de ses dérivés peuvent s'exprimer en fonction seulement, des quatre paramètres U , V , S_{CMe} et $S'_{\text{Npy}\Sigma}$.

Pour effectuer les calculs, nous admettons, en première approximation, que les paramètres U et V sont les mêmes pour le pyrrole et ses dérivés substitués (rappelons que nous avons utilisé de même un seul paramètre γ_{ϕ} pour le benzène et ses dérivés substitués [2]).

L'étude des dérivés méthylés du benzène [38] a permis d'évaluer $S_{\text{C}\phi\text{Me}}$ (Tableau 8). Il a été noté [38] que ce paramètre n'était pas rigoureusement invariant pour les dérivés mono- et polysubstitués du benzène. On constate cependant que les variations de $S_{\text{C}\phi\text{Me}}$ restent faibles, compte tenu de l'incertitude de $\pm 0.15 \text{ Å}^3$, pour les dérivés disubstitués en *ortho* et en *méta* ainsi que pour le dérivé trisubstitué en 1, 3, 5.

On peut considérer, en première approximation, que les diméthyl-2,5 et triméthyl-1,2,5 pyrroles présentent une analogie locale de conformation avec les trois derniers dérivés méthylés précédents du benzène. En effet, les groupes C—Me de

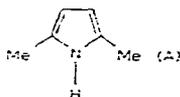
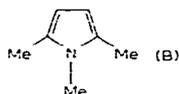


TABLEAU 8
VALEURS DE $S_{\text{C}\phi\text{Me}}$ ISSUES DE DÉRIVÉS MÉTHYLÉS DU BENZÈNE [38]

| | $S_{\text{C}\phi\text{Me}} = \gamma_{\text{C}\phi\text{Me}}^a$ (Å ³) |
|-------------------------|--|
| Toluène | 1.01 |
| <i>p</i> -Xylène | 1.18 |
| <i>o</i> -Xylène | 0.82 |
| <i>m</i> -Xylène | 0.88 |
| Triméthyl-1,3,5 benzène | 0.78 |

^a $\pm 0.15 \text{ Å}^3$; $\gamma_{\text{H}} = 0$ [33].

présentent des interactions du type "méta"; de même, les groupes C—Me de



présentent des interactions du type "ortho" et "méta".

Pour ces raisons d'une part, et sachant d'autre part que le pyrrole a un caractère légèrement aromatique, nous utiliserons pour ses dérivés méthylés, les valeurs de S_{CMe} suivantes:

$S_{\text{CMe}} = 0.88 \text{ \AA}^3$ pour A et $S_{\text{CMe}} = 0.80 \text{ à } 0.88 \text{ \AA}^3$ pour B

(2°) *Calcul de U et de V.* Dans ces conditions, les expressions des AOM du pyrrole et du diméthyl-2,5 pyrrole (Tableau 5) ne contiennent plus que les deux inconnues U et V . Connaissant les valeurs des AOM expérimentales, il suffit de résoudre le système de deux équations du second degré correspondant; pour cela, nous avons eu recours à une résolution graphique. Ce système admet deux solutions: l'une comporte deux racines négatives qui correspondraient à des valeurs de polarisabilités optiques principales plus petites dans le plan de la molécule que perpendiculairement à ce plan ($V = \alpha_{yy} - \alpha_{zz}$, cf. Fig. 1d); l'autre comporte deux racines positives qui conduisent à des valeurs des polarisabilités optiques principales dans le plan moléculaire plus grandes que perpendiculairement à ce plan. Seul ce dernier résultat, compatible avec la plus grande mobilité des électrons dans le plan du cycle, constitue la solution physique du problème: $U = 1.40 \pm 0.2 \text{ \AA}^3$ et $V = 2.53 \pm 0.15 \text{ \AA}^3$

C. Calcul de S'_{NpyMe} et de γ_{NpyMe} dans le méthyl-1 pyrrole et le triméthyl-1,3,5 pyrrole

Par application des hypothèses précédentes (§ B (1°)) et connaissant les valeurs de U et de V , on peut calculer indépendamment les valeurs de S'_{NpyMe} soit à partir du méthyl-1 pyrrole, soit à partir du triméthyl-1,3,5 pyrrole. En effet, les expressions des AOM de ces deux composés (Tableau 5), compte tenu des valeurs expérimentales, conduisent à des équations du second degré à une inconnue.

A partir du méthyl-1 pyrrole, on obtient directement deux racines pour $S'_{\text{NpyMe}} = +0.60 \pm 0.1 \text{ \AA}^3$ (et -5.93 \AA^3).

Pour le triméthyl-1,3,5 pyrrole, la valeur de S_{CMe} située entre 0.80 et 0.88 \AA^3 (cf. § B (1°)) permet de calculer deux racines pour S'_{NpyMe} : la première est comprise entre 0.56 et 0.67 \AA^3 et la seconde entre -4.64 et -4.86 \AA^3 .

Ces résultats appellent les remarques suivantes:

(1°) Pour effectuer le choix de la racine, calculons les limites physiques du paramètre: $S'_{\text{NpyMe}} = \gamma_{\text{NpyMe}} - \gamma_{\text{NpyH}}$. On sait que: $-0.98 < \gamma_{\text{NMe}} < 1.95 \text{ \AA}^3$ et que $-1.09 < \gamma_{\text{NH}} < 2.17 \text{ \AA}^3$ [1] d'où $-3.15 < S'_{\text{NpyMe}} < 3.04 \text{ \AA}^3$.

Ce critère permet donc d'éliminer sans ambiguïté les racines négatives de S'_{NpyMe} .

(2°) On constate que la racine positive de S'_{NpyMe} obtenue directement à partir du méthyl-1 pyrrole est égale, aux erreurs expérimentales près, à celle obtenue, compte-tenu des hypothèses sur S_{CMe} , à partir du triméthyl-1,3,5 pyrrole. Cela confirme le choix de la racine positive: $S'_{\text{NpyMe}} = +0.60 \pm 0.1 \text{ \AA}^3$.

(3°) Si l'on conserve la valeur $\gamma_{\text{NH}} = 0.50 \text{ \AA}^3$ déterminée à partir des amines saturées pour γ_{NpyH} , on obtient: $\gamma_{\text{NpyMe}} = 1.10 \pm 0.1 \text{ \AA}^3$.

La valeur de ce paramètre est supérieure d'environ 10% à celle correspondant à Me_3N ($\gamma_{\text{NMe}} = 0.98 \text{ \AA}^3$), ce qui peut traduire l'hyperconjugaison du groupe méthyle. Ce résultat est analogue à celui observé pour l'AO de C—Me dans le toluène (1.01 \AA^3 [38]) qui est supérieure d'environ 25% à la valeur correspondante pour les alcanes normaux (0.80 \AA^3).

D. Calcul de S'_{NpySiMe_3} et de $\gamma_{\text{NpySiMe}_3}$ à partir du *N*-triméthylsilylpyrrole

En donnant à U et V les valeurs déterminées précédemment, l'équation:

$$\gamma^2(\text{Me}_3\text{SiPy}) = S'^2_{\text{NpySiMe}_3} + (2U + V) S'_{\text{NpySiMe}_3} + \gamma^2(\text{Py}) = 18.9$$

conduit aux deux racines: $S'_{\text{NpySiMe}_3} = 1.1 \pm 0.2 \text{ \AA}^3$ et -6.43 \AA^3 , et par suite, avec $\gamma_{\text{NH}} = 0.50 \text{ \AA}^3$: $\gamma_{\text{NpySiMe}_3} = +1.6 \pm 0.2 \text{ \AA}^3$ et -5.93 \AA^3 .

Or, nous avons vu dans [1] que les limites physiques de $\gamma_{\text{NpySiMe}_3}$ sont -4.06 et 3.65 \AA^3 . Par suite, on en conclut que la racine négative de $\gamma_{\text{NpySiMe}_3}$ est éliminée sans ambiguïté par ce critère.

IV. Anisotropies optiques des groupes N—SiR₃ (R = Me, Et, Pr) et de la liaison N—Si, dans les mono-, di- et trisilylamines

La comparaison des AOM calculées (Tableau 4) et expérimentales (Tableau 10) des mono-, di- et trisilylamines étudiées conduit à deux valeurs de γ_{NSiR_3} par composé (Tableau 9).

TABLEAU 9

RACINES MATHÉMATIQUES DE L'ANISOTROPIE OPTIQUE DES GROUPES N—SiR₃ (R = Me, Et, Pr)^a

| | | Racines > 0 | Racines < 0 | N-Silylamines |
|---|--------|--------------|-----------------------------|---|
| γ_{NSiMe_3} (Å^3) | Si(1)N | +1.6 ± 0.2 | -5.9 | $\text{Me}_3\text{SiNC}_4\text{H}_4$ ^b |
| | | +1.30 ± 0.10 | -0.9 | Me_3SiNHMe ^c |
| | | +1.26 ± 0.08 | -0.95 | $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ |
| | Si(2)N | +1.20 ± 0.12 | -1.05 | $\text{Me}_3\text{SiNH-t-Bu}$ ^c |
| | | +1.24 ± 0.01 | -1.10 | $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ |
| | | +1.40 ± 0.02 | -1.05 | $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}$ |
| γ_{NSiEt_3} (Å^3) | Si(3)N | +1.83 ± 0.05 | -1.44 | $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-t-Bu}$ |
| | | +1.19 ± 0.02 | -1.19 | $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ |
| | | Si(1)N | +2.17 ± 0.10 | -1.74 |
| +1.50 ± 0.10 | -1.18 | | $\text{Et}_3\text{SiNMe}_2$ | |
| γ_{NSiPr_3} (Å^3) | Si(1)N | +2.60 ± 0.10 | -2.18 | Pr_3SiNH_2 |
| | | +1.95 ± 0.10 | -1.67 | $\text{Pr}_3\text{SiNMe}_2$ |
| | Si(2)N | +2.12 ± 0.05 | -1.95 | $\text{Pr}_3\text{SiNHSiMe}_3$ ^d |
| | Si(3)N | +2.34 ± 0.10 | -1.75 | $\text{Pr}_3\text{SiN}(\text{SiMe}_3)_2$ ^e |

^a Nous n'avons pas observé de différence significative entre les AOM mesurées en solution dans le cyclohexane et à l'état liquide pur sauf dans le cas du *N*-triméthylsilylpyrrole; en conséquence, nous retenons quand cela est possible, la précision obtenue à partir du liquide pur. ^b Voir paragraphe précédent. ^c Les angles valentiels de Me_3SiNHMe et de $\text{Me}_3\text{SiNH-t-Bu}$ sont actuellement inconnus ou mal connus, ce qui a nécessité d'utiliser des domaines assez étendus de valeurs possibles de ces angles (Tableau 3) pour le calcul de γ_{NSiMe_3} . Pour apprécier l'incertitude entraînée sur γ_{NSiMe_3} , nous avons eu recours à une méthode graphique pour tenir compte des variations de tous les paramètres. ^d $\gamma_{\text{NSiMe}_3} 1.245 \text{ \AA}^3$ est issu de $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$. ^e $\gamma_{\text{NSiMe}_3} 1.19 \text{ \AA}^3$ provient de $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$.

TABLEAU 10
ANISOTROPIES OPTIQUES MOLÉCULAIRES EXPÉRIMENTALES DE SILYLAMINES

| Composés | γ^2 (Å ⁶) [1] | |
|--|----------------------------------|-------------------------------|
| | Liquides purs | Solutions dans le cyclohexane |
| 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 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) ₃ N | (solide) | 3.2 ± 0.1 |
| 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 |

Pour ce calcul, nous utilisons les hypothèses suivantes: les groupes N-SiR₃ sont de révolution; cette hypothèse est, en première approximation, la traduction directe de la structure de N-SiMe₃; pour N-SiEt₃ et N-SiPr₃, cela constitue une moyennisation géométrique des divers isomères de rotation; les valeurs des AO de la liaison N-H et des groupes N-Me et N-t-Bu, obtenues à partir des amines organiques, se conservent pour les silylamines. Les données angulaires figurent dans les tableaux 2 et 3.

Signe de γ_{NSiR_3} . Nous avons montré dans le paragraphe précédent que $\gamma_{\text{NpySiMe}_3}$ est positif. A partir de $\gamma_{\text{SiMe}_3} = 0$ [2], nous obtenons $\gamma_{\text{NSiMe}_3} \approx \gamma_{\text{NSi}}$: la limite physique inférieure -1.28 Å^3 [1] de γ_{NSi} permet alors d'exclure la racine négative -1.44 Å^3 de (Me₃Si)₂N-t-Bu. Dans tous les autres cas, le choix de la racine négative conduirait à des valeurs de α_{ν} inférieures à 0.2 Å^3 , ce qui paraît physiquement trop faible [39,40] pour une liaison σ qui est essentiellement longitudinale.

En conséquence, il est donc clair que seules les racines positives de γ_{NSiMe_3} et par suite de γ_{NSiR_3} (R = Et, Pr), sont à retenir.

Conclusion

Les anisotropies optiques des liaisons N-H, N-C, N-Si et des groupes N-Me, N-t-Bu, N-SiR₃ (R = Me, Et, Pr), N_{py}-Me, N_{py}-SiMe₃ sont positives; par suite, ces liaisons et ces groupes sont plus polarisables dans la direction longitudinale.

Dans les trois premières parties de ce travail ([1,2] et ce mémoire), à partir de l'étude de composés saturés, éthyléniques, benzéniques, pyrroliques (siliciés ou non) et de N-silylamines, nous avons montré l'intérêt de l'efficacité de l'utilisation du critère des "limites physiques d'existence" des AOL et AOG pour déterminer leur signe. Dans de prochaines publications, nous étendrons ce travail à

des systèmes oxygénés (C—O—C, C—O—Si, Si—O—Si) puis nous appliquerons l'ensemble des résultats obtenus à l'étude des structures géométriques et électroniques de molécules organiques et organosiliciques.

Bibliographie

- 1 M. Bordeau, C. Clément et É. Frainnet, *J. Organometal. Chem.*, **202** (1980) 115.
- 2 M. Bordeau et C. Clément, *J. Organometal. Chem.*, **202** (1980) 123.
- 3 D.R. Lide, *J. Chem. Phys.*, **27** (1957) 343.
- 4 T. Nishikawa, T. Itoh et K. Shimoda, *J. Chem. Phys.*, **23** (1955) 1735.
- 5 H.K. Higginbotham et L.S. Bartell, *J. Chem. Phys.*, **42** (1955) 1131.
- 6 B. Beagley et T.G. Hewitt, *Trans. Faraday Soc.*, **64** (1968) 2561.
- 7 J.E. Wollrab et V.W. Laurie, *J. Chem. Phys.*, **48** (1968) 5058.
- 8 D.R. Lide, Jr, et D.E. Mann, *J. Chem. Phys.*, **28** (1958) 572.
- 9 J.E. Wollrab et V.W. Laurie, *J. Chem. Phys.*, **51** (1969) 1580.
- 10 S.C. Mehrotra, L.L. Griffin, C.O. Britt et J.E. Boggs, *J. Mol. Spectroscopy*, **64** (1977) 244.
- 11 B. Bak, L. Hansen et J. Rastrup Andersen, *J. Chem. Phys.*, **22** (1954) 2013.
- 12 D. Christensen, L. Hansen et J. Rastrup Andersen, *J. Chem. Phys.*, **24** (1956) 720.
- 13 D.G. Lister, J.K. Tyler, J.H. Hog et N.W. Larsen, *J. Mol. Structure*, **23** (1974) 253.
- 14 C. Glidewell, D.W.H. Rankin, A.G. Robiette et G.M. Sheldrick, *J. Mol. Structure*, **6** (1970) 231.
- 15 C. Glidewell, A.G. Robiette et G.M. Sheldrick, *J. Mol. Structure*, **9** (1971) 476.
- 16 W. Airey, C. Glidewell, A.G. Robiette, G.M. Sheldrick et J.M. Freeman, *J. Mol. Structure*, **8** (1971) 423.
- 17 W.R. Roper et C.J. Wilkins, *Trans. Faraday Soc.*, **58** (1962) 1686.
- 18 D.W.H. Rankin, A.G. Robiette, G.M. Sheldrick, W.S. Sheldrick, B.J. Aylett, I.A. Ellis et J.J. Monaghan, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1224.
- 19 C. Glidewell, D.W.H. Rankin, A.G. Robiette et G.M. Sheldrick, *J. Mol. Structure*, **4** (1969) 215.
- 20 A.G. Robiette, G.M. Sheldrick et W.S. Sheldrick, *J. Mol. Structure*, **5** (1970) 423.
- 21 C. Glidewell, D.W.H. Rankin, A.G. Robiette et G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 318.
- 22 A.G. Robiette, G.M. Sheldrick, W.S. Sheldrick, B. Beagley, D.W.J. Cruickshank, J.J. Monaghan, B.J. Aylett et I.A. Ellis, *Chem. Commun.*, (1968) 909.
- 23 B. Rozsondai, I. Hargittai, A.V. Golubinskii, L.V. Vilkov et V.S. Mastryukov, *J. Mol. Structure*, **28** (1975) 339.
- 24 B.P.E. Edwards, W. Harrison, I.W. Nowell, M.L. Post, H.M.M. Shearer et J. Trotter, *Acta Cryst.*, **B**, **32** (1976) 648.
- 25 K. Hedberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77** (1955) 6491.
- 26 B. Beagley et A.R. Conrad, *Trans. Faraday Soc.*, **66** (1970) 2740.
- 27 C. Glidewell, D.W.H. Rankin, A.G. Robiette, G.M. Sheldrick, B. Beagley et J.M. Freeman, *J. Mol. Structure*, **5** (1970) 417.
- 28 C.D. Lecroix, *Dissert. Abstr. Int. B*, **33** (1972) 1482; C.D. Lecroix, R.F. Curl, P.M. McKinney et R.J. Myers, *J. Mol. Spectrosc.*, **53** (1974) 250.
- 29 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.
- 30 M.C. Vertut, J.P. Fayet, P. Mauret, M. Bordeau, J. Dédier et É. Frainnet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 166.
- 31 J.P. Rioux et C. Clément, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 2139.
- 32 G. Richoux, Thèse de 3ème cycle No. 862, Bordeaux, 1971.
- 33 M. Bordeau et C. Clément, *J. Chim. Phys.*, à paraître.
- 34 M. Bordeau, C. Clément et É. Frainnet, *J. Organometal. Chem.*, à paraître.
- 35 J.P. Canselier et C. Clément, *J. Chim. Phys.*, **75** (1978) 880.
- 36 C. Clément et P. Bothorel, *J. Chim. Phys.*, **61** (1964) 1262.
- 37 P. Bothorel, C. Such et C. Clément, *J. Chim. Phys.*, **69** (1972) 1453.
- 38 C. Clément, *J. Chim. Phys.*, **75** (1978) 626.
- 39 S. Régnier et J. Régnier, *J. Chim. Phys.*, **51** (1954) 181.
- 40 H.C. Bolton, *Trans. Faraday Soc.*, **50** (1954) 1261.