

Journal of Organometallic Chemistry, 74 (1974) 209–225
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SPECTRES DE VIBRATION DE COMPOSES ORGANIQUES DES ELEMENTS DE LA COLONNE IVB

V*. DERIVES CYCLIQUES OXYGENES DU SILICIUM ET DE L'ETAIN: OXA-1 SILA-2 CYCLOPENTANES, OXA-1 STANNA-2 CYCLOPENTANES ET CYCLOPENTENES

ANNETTE MARCHAND et PIERRE GERVAL (avec la collaboration technique de
MARIE-HELENE SOULARD)

*Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Etain, associé au C.N.R.S.,
Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 - Talence (France)*

MICHEL MASSOL et JACQUES BARRAU

*Laboratoire de Chimie des Organominéraux, Université Paul Sabatier, 118, Route de Nar-
bonne, 31400 - Toulouse (France)*

(Reçu le 7 février 1974)

Summary

Infrared and Raman spectra of two 1-oxa-2-stannacyclopentanes, three 1-oxa-2-stannacyclopentenes and three 1-oxa-2-silacyclopentanes have been examined in the 3600–100 cm^{-1} region. Assignments of the main bands observed are discussed.

Résumé

Nous avons examiné, entre 3600 et 100 cm^{-1} , les spectres infrarouges et Raman de deux oxa-1 stanna-2 cyclopentanes, trois oxa-1 stanna-2 cyclopentènes et trois oxa-1 sila-2 cyclopentanes. Les attributions des principales bandes observées sont discutées.

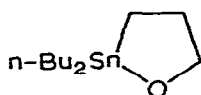
Introduction

Dans un article précédent [1], nous avons présenté l'étude des spectres de vibration de séries d'oxa-1 germa-2 cyclopentanes et cyclopentènes. Nous pour-

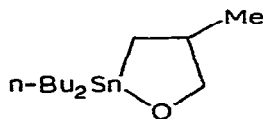
* Pour partie IV, voir réf. 1.

TABLEAU 1
LISTE DES DERIVES ETUDIES

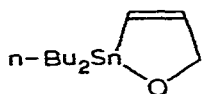
Di-n-butyl-2 oxa-1 stanna-2 cyclopentanes et cyclopentènes



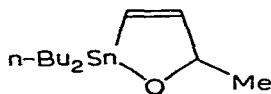
(I)



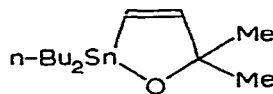
(II)



(III)

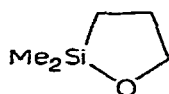


(IV)

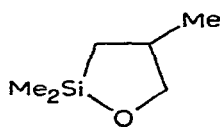


(V)

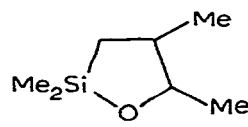
Dimethyl-2 oxa-1 sila-2 cyclopentanes



(VI)



(VII)



(VIII)

suivons ce travail en examinant ici, par spectrographies infrarouge et Raman, les composés oxygénés cycliques à cinq chaînons du silicium et de l'étain, dont la liste est indiquée sur le Tableau 1.

Etant donnée l'instabilité de ces composés, nous nous sommes attachés tout d'abord à déterminer la nature des espèces en présence (monomère ou polymères).

Nous compléterons cette étude par la comparaison des fréquences de vibration caractéristiques de dérivés oxygénés à cinq chaînons (saturés ou non saturés) des éléments de la colonne IVB.

A. Dérivés de l'étain

La synthèse des dérivés cycliques I-V a été décrite par ailleurs [2, 3]. Les composés saturés I et II et insaturé III sont des solides amorphes alors que les stannacyclopentènes IV et V sont liquides l'un au-dessus de 70°, l'autre à 20°. La détermination de la masse moléculaire, par cryométrie dans le benzène, de ces deux derniers a conduit à une valeur double de celle attendue [3]. La plupart de ces produits stanniques sont insolubles dans les solvants organiques usuels ce qui nous a limités pour interpréter les spectres et pour déceler la présence des formes monomères et polymères.

Aussi, les composés solides ont-ils été examinés par spectrographie Raman

à l'état pur et en infrarouge sous forme de poudre dispersée dans le bromure de potassium ou en suspension dans le nujol ou l'hexachlorobutadiène. Le spectre de diffusion du dérivé IV n'a pu être enregistré en raison de l'état visqueux et coloré qu'il présente à température ambiante. Dans certains cas, les spectres d'absorption réalisés sur des suspensions dans le tétrachlorure de carbone, le bromoforme ou le chloroforme ont permis d'obtenir des compléments d'information.

I. Attributions des vibrations caractéristiques des groupes butyles liés à l'étain

Par analogie avec des études antérieures [4, 5], nous situons ces vibrations dans les dérivés I, II, III, IV et V aux fréquences suivantes: 2849 ± 7 , 1465 ± 2 , 1446 ± 3 , 1420 ± 2 , 1374 ± 2 , 1351 ± 4 , 1297 ± 5 , 1182 ± 6 , 1069 ± 3 , 1053 ± 8 , 882 ± 1 , 861 ± 4 , 742 ± 5 , 679 ± 12 et 661 ± 3 cm^{-1} . Les attributions proposées sont indiquées dans le Tableau 2.

II. Attributions des vibrations caractéristiques des hétérocycles oxygénés stanniques

1. Oxastannacyclopentanes I et II

(a) *Vibrations de squelette et vibrations des méthylènes du cycle.* La comparaison des spectres des oxastanna cyclopentanes et cyclopentènes avec des dialcoxydialkylétains [4], d'une part, et des stannacyclopentanes [6], d'autre part, met en évidence un certain nombre de bandes attribuables à des cycles à cinq chaînons.

L'intense absorption à 537 cm^{-1} dans I et 538 cm^{-1} dans II nous paraît caractéristique de tels composés. En effet, on a observé une forte bande à 529 et 534 cm^{-1} dans le dibutyl et le diphenyl stannacyclopentane [6] respectivement et à 545 cm^{-1} dans le cyclopentane [7].

De même, les bandes relevées à 718 et 714 cm^{-1} dans I et II et observées à 719 ± 5 cm^{-1} dans des stannacycloalcanes nous semblent également typiques. Enfin, par analogie avec les travaux de Palm [8] qui situe la vibration de "wagging" des CH_2 du tétrahydrofuranne à 1333 cm^{-1} , nous retenons pour ce mouvement les suites à 1332 ± 1 cm^{-1} dans I et II et 1339 ± 1 cm^{-1} dans les stannacyclopentanes [6]. Notons que ces bandes n'existent pas sur les spectres des dérivés linéaires [4, 5], ce qui confirme nos attributions.

(b) *Vibrations de valence $\nu(\text{CO})$.* Dans des travaux spectrographiques antérieurs [4, 9], l'identification des elongations $\nu(\text{CO})$ reposait sur le déplacement de fréquence observé sur certaines bandes lorsque l'on plaçait la molécule dans un solvant apolaire, puis dans un solvant donneur de protons; pour des dérivés alcoxylés, cycliques ou non, la bande attribuée ainsi à $\nu(\text{CO})$ correspondait toujours à l'absorption la plus intense du spectre dans la région attendue.

Vue l'insolubilité des composés stanniques, un effet de solvant n'a pu être réalisé. Cependant, nous avons retenu pour $\nu(\text{CO})$ dans le dérivé II la très forte bande située à 1033 cm^{-1} ; cette position est tout à fait analogue à celle attribuée à $\nu(\text{CO})$ dans le dérivé germanié isologue méthyl-4 diéthyl-2 oxa-1 germa-2 cyclopentanes.

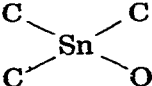
Pour le dérivé I, on note les deux absorptions intenses à 1051 et 983 cm^{-1} , alors que l'on attend une vibration $\nu(\text{CO})$ à une fréquence voisine de 1030 cm^{-1} comme dans II; la moyenne des deux valeurs observées correspondrait mieux à celle prévue. Une résonance entre deux vibrations voisines pourrait peut-être

(suite à la page 215)

provoquer l'éclatement des niveaux d'énergie et conduire aux deux bandes pointées.

On pourrait aussi avoir affaire à un mélange de monomère et de polymères cristallisés. En effet, la présence simultanée d'une bande libre à 1051 cm^{-1} et d'une bande associée à 983 cm^{-1} n'est pas à exclure, bien qu'on n'observe pas en général un tel écart de fréquence [10], mais l'insolubilité du dérivé empêche toute confirmation par effet de dilution.

S'il est difficile de conclure dans le cas du composé I, on peut penser, par contre, que le dérivé II renferme un cycle monomère. En effet, la mise en évidence de bandes caractéristiques de cycles à cinq chaînons observées ici comme dans les stannacyclopentanes monomères [6] et la même fréquence pointée pour $\nu(\text{CO})$ dans II et dans son dérivé germanié isologue, monomère en solution, en sont une preuve.

(c) Vibrations du groupe  . Pour ces composés, il est vraisem-

blable que le système CSnC des deux groupes butyles se comporte différemment du système CSnO engagé dans le cycle tendu. On attend donc, entre 650 et 450 cm^{-1} , les vibrations de valence $\nu_a(\text{CSnC})$ et $\nu_s(\text{CSnC})$ et $\nu_a(\text{CSnO})$ et $\nu_s(\text{CSnO})$.

Le calcul a montré que les mouvements $\nu_a(\text{SnC}_3)$ et $\nu_s(\text{SnC}_3)$ des aminotri-butylétains [5] se situaient à 520 et 507 cm^{-1} , tandis que l'élongation $\nu(\text{SnN})$ correspondait à 590 cm^{-1} . Dans l'hexabutylstannoxane [4], les vibrations de valence $\nu_a(\text{SnOSn})$ et $\nu_s(\text{SnOSn})$ ont été identifiées à 780 et 400 cm^{-1} respectivement ce qui situe le vibreur moyen $\nu(\text{SnO})$ à 590 cm^{-1} .

Pour la série étudiée, les bandes voisines de 530 cm^{-1} sont attribuées à $\nu_a(\text{CSnC})$ et à des vibrations propres au cycle. Le mode $\nu_s(\text{CSnC})$ n'a pas été identifié, le spectre Raman n'ayant pu être enregistré au-dessous de 590 cm^{-1} pour II.

On prévoit la vibration $\nu_a(\text{OSnC})$ à une fréquence légèrement supérieure à celle de $\nu_m(\text{SnO})$: la suite forte à 600 cm^{-1} pourrait convenir. Il est possible que la bande Raman observée à cette fréquence provienne d'une vibration propre aux groupes butyles comme nous l'avons suggéré lors de l'étude du *N*-éthylhexabutyl-distannazane [5]. Le mouvement $\nu_s(\text{OSnC})$ est attendu à une fréquence inférieure à celle de $\nu_s(\text{SnC}_2)$ soit au-dessous de 500 cm^{-1} , région que nous n'avons pu étudier.

2. Oxastannacyclopentènes III, IV et V

(a) Vibrations de squelette. Ces vibrations ont été difficiles à identifier en raison du petit nombre de composés. Par analogie avec les résultats [11,12] du cyclopentène, les suites à 907 ± 5 et $580\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ pourraient être attribuées aux mouvements de squelette comme dans les oxagermacyclopentènes [1].

Les fortes bandes à $746 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ dans III et IV ne peuvent pas avoir seulement pour origine un "rocking" du CH_2 comme dans I et II puisque IV ne possède pas de groupe méthylène dans le cycle. On peut penser qu'elles sont aussi des vibrations de squelette. Dans V, l'épaule faible à 744 cm^{-1} serait due à $r(\text{CH}_2)$ des butyles et les deux fortes bandes à 774 et 722 cm^{-1} proviendraient de l'éclatement par couplage d'un mouvement du squelette avec une vibration des substituants méthyles.

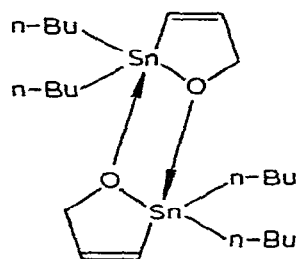
(b) Vibrations de valence du groupe $\text{HC}=\text{CH}$ d'un cyclopentène stannique. Les vibrations de valence $\nu(=\text{CH})$ ne sont pas très intenses. Elles se situent à

3038 dans III, 3026 dans IV et 3021 cm^{-1} dans V. La suite à $1600 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ correspond à l'élongation $\nu(\text{C}=\text{C})$. Les absorptions situées à $692 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ pourraient provenir de la déformation $\gamma(=\text{CH})$, caractéristique d'un dérivé *cis*. Il n'est pas possible d'identifier avec certitude les autres vibrations du groupe.

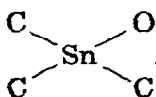
(c) *Vibrations de valence $\nu(\text{CO})$* . Nous retenons pour $\nu(\text{CO})$ les bandes fortes 1027 cm^{-1} dans III, 1006 cm^{-1} dans IV et 964 cm^{-1} dans V, en raison de leur intensité. L'effet de solvant polaire réalisé sur V confirme cette attribution, (abaissement de 5 cm^{-1}).

La différence de fréquence observée sur la vibration $\nu(\text{CO})$ de ces trois composés s'explique par la masse et les effets électroniques des méthyles, comme certains d'entre nous l'ont déjà noté pour des alcoxyétains linéaires [4, 9].

Sur le spectra de V, à l'état liquide pur ou dans un solvant inerte, l'absorption $\nu(\text{CO})$ à 964 cm^{-1} est accompagnée d'une seconde bande forte à 946 cm^{-1} qui disparaît dans le chloroforme. Par dilution progressive, l'intensité de cette dernière diminue tandis qu'augmente celle de plus haute fréquence. La bande à 946 cm^{-1} correspond à la vibration $\nu(\text{CO})$ associée par analogie avec certains dialkyldialcoxyétains [10, 13]. On peut donc penser que le composé V renferme un cycle monomère lié à une autre molécule par coordination entre les atomes d'oxygène et d'étain (structure III') [13, 14]. Ces résultats confinent la détermination de la masse moléculaire par cryométrie dans le benzène [2] (masse double de celle attendue).



(III')

(d) *Vibrations de valence du groupe* . Comme dans les oxastan-

nacyclopentanes nous attribuons les couples de bandes 602-578 dans III, 599-557 dans IV et 614-553 dans V à l'ensemble des vibrations $\nu_s(\text{OSnC})$ et $\nu_a(\text{CSnC})$.

Les élongations $\nu_s(\text{OSnC})$ et $\nu_s(\text{CSnC})$, difficiles à identifier dans III, se situeraient dans V à 517 cm^{-1} où l'on observe une bande Raman forte et polarisée.

B. Dérivés du silicium

Nous indiquons en appendice le mode de préparation des dérivés VI à VIII. Leur synthèse et leur étude spectrographique ont été particulièrement délicates en raison de la rapide tendance de ces composés à se polymériser. Si le dérivé diméthylé VIII est assez stable et reste monomère quelques heures, par contre, les composés méthylé VII et non substitué VI, se polymérisent très rapidement. De grandes précautions ont donc été nécessaires pour nous assurer de la nature du cycle obtenu.

Ainsi, dans le cas du composé VI, nous avons dû enregistrer son spectre immédiatement après sa distillation, d'une part en liquide pur, d'autre part à l'état gazeux. Le Tableau 3 indique les fréquences des bandes infrarouges observées dans les deux cas, et montre déjà des différences importantes en particulier entre 1000 et 1100 cm^{-1} .

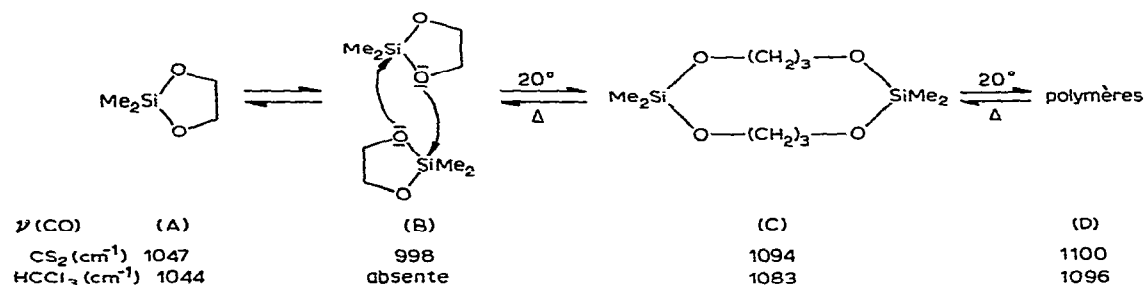
I. Attributions des vibrations des hétérocycles oxygénés siliciés à cinq chaînons

1. Vibrations de valence $\nu(\text{CO})$

Dans la région ci-dessus, le spectre infrarouge du dérivé VI à l'état gazeux présente une forte absorption à 1030 cm^{-1} que nous attribuons à la vibration $\nu(\text{CO})$ en raison de son intensité. La présence d'une telle bande nous paraît indiquer que le dérivé gazeux est essentiellement sous forme monomère pour les raisons suivantes: elle se situe à la même fréquence que dans le diéthyl-2 oxa-1 germa-2 cyclopentane monomère [1] en solution dans CCl_4 .

D'autre part, sa fréquence est voisine de celle (1040 cm^{-1}) observée par Koerner [15] sur le spectre infrarouge du méthyl-2 éthoxy-2 oxa-1 sila-2 cyclopentane à l'état gazeux. D'après cet auteur, elle caractérise une forme monomère. De plus, la vibration $\nu(\text{CO})$ d'un dérivé cyclique doit se situer à une fréquence inférieure à celle d'un dérivé linéaire (1090 cm^{-1} dans un alcoxysilane [16]).

Sur le spectre du dérivé VI à l'état liquide pur ou en solution dans CS_2 , on observe cinq bandes entre 1100 et 1000 cm^{-1} dont nous allons discuter l'origine par comparaison avec le spectre du tétraméthyl-1,1,6,6 tétraoxa-2,5,7,10 disila-1,6 cyclodécane étudié auparavant [17]. Ce dérivé se présentait principalement sous forme d'un cycle à dix chaînons dont on avait attribué la bande 1094 cm^{-1} à la vibration $\nu(\text{CO})$.



Outre cette bande, on pointait deux autres absorptions à 1047 et 998 cm^{-1} dues à la vibration $\nu(\text{CO})$ du monomère et du dimère de coordination respectivement. En effet, on observait un abaissement de la fréquence 1047 cm^{-1} et la disparition presque totale de la bande à 998 cm^{-1} quand on passait d'une solution dans le sulfure de carbone à une solution dans le chloroforme. De plus, un effet de dilution montrait un balancement des intensités de ces deux bandes en faveur de celle de plus haute fréquence (1047 cm^{-1}).

On peut interpréter ces observations par la présence prépondérante d'un grand cycle C et d'un dérivé soit de type A, soit de type B, suivant le solvant. L'évolution se poursuivrait ensuite vers la formation de polymères D.

En ce qui concerne le dérivé VI, par analogie avec ce qui précède, nous attribuons la bande 1005 cm^{-1} à la vibration $\nu(\text{CO})$ du dimère de coordination B'. Les absorptions 1090, 1060, 1050 et 1030 cm^{-1} dont les intensités relatives va-

(suite à la page 221)

TABLEAU 3

FREQUENCES INFRAROUGES ET RAMAN ET ATTRIBUTIONS DES BANDES DES OXASILACYCLOPENTANES (voir légende du Tableau 2)

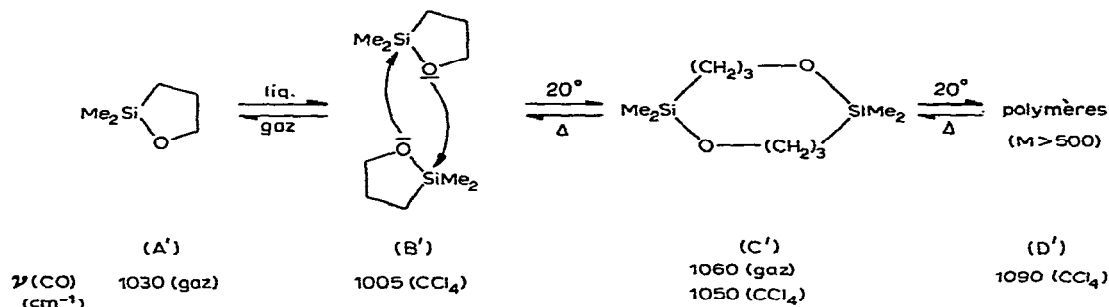
Composé VI			Composé VII			Composé VIII			Attributions
IR (gaz)	IR (liquide pur)	Raman (solution CCl_4)	IR (liquide pur)	IR (solution)	Raman (liquide pur)	IR (liquide pur)	IR (solution)	Raman (liquide pur)	
2945mf	2942mf	2963m		2966F e 2959	2965mf	2958F	2955F	2965m	ν_a et $\nu_s(\text{CH}_2)_2\text{Si}$
2920m	2920mf		2933F	2921m	2926mP	2930m	2927m	2930mP	$\nu_a(\text{CH}_2)_2\text{C, Si}$ et $\nu_s(\text{CH}_3)_2\text{C}$
		2906FF	2899m	2900f 2891f	2903FP	2895m	2898m	2899FP	$\nu_s(\text{CH}_3)_2\text{Si}$
2850mf	2858mf	2873mFP	2849m e 2825m	2869mf 2848f e 2831f	2872mP 2847f	2870m e 2850f	2869m 2848f	2873m e 2854ff	$\nu_s(\text{CH}_3)_2\text{Si}$
		2804f 2740f							
1465f	1465f	1472f	1475f	1476f	1478mf				$\delta(\text{CH}_3 \text{ et } \text{CH}_2)$
1450f		1454mf	e 1456mf	1454mf	1457m	e 1460	1460f	1449mF	
1430f	1430f	1439f	1449m		e 1440f	1449mf	1446m	1411m	$\delta_s(\text{CH}_3)_2\text{Si}$
	1408f	1412m	1404mf	1408mf	1412mf	1407f	1412mf	1377f	$\delta_s(\text{CH}_3)_2\text{C}$
	1380f					1373m	1378mF	1373f	
	1340f	1372mf	1372mf	1375mf			1374mF	1348mf	$\delta(\text{CH})$
							1345mf	1336mf	
			1319f	1324f	1324f		1318f	1308mf	$\nu(\text{CH}_3)_2\text{C}$
	1302f	1292m	1299f	1303f	1302mf		1302mf	1298mf	
			e 1269mf	1274f	1274f	1277f	1277f	1279ff	$\delta_s(\text{CH}_3)_2\text{Si}$
1254F					1267f			1268f	
1246F		1251m	1248FF	1252FF	1243mf	1250F	1252FF	1253f	$\nu(\text{CH}_3)_2\text{C}$
	1184mf	1184mf				1192ff	1190mf	1189m	
	1171f	1171f	1178mf	1181mf	1182mf	1175ff	1180mf	1181mf	$\nu(\text{CH}_3)_2\text{C}$
1152f	1152f	1137f	1164f	1168f			1167f	1133m	$\beta(\text{CH}_2) \text{ cycle}$
1120f			1144f	1148ff		1135ff	1133mf	1111f	
e 1090mf	1090FF	1097f	1116mf	1115mf	1121mf	1090mf	1108m	1092f	

1060mf	1060m	1059f	e 1064mF	1076mf		e 1065m	1063F	1055mf	1055fF	1030ff	1030f	$\nu(\text{CO})$
1030F	1030f	1016f	1031fF	1032fF	1031f	1030ff	1030m	1030ff	1030m	1030f	1030f	
1005m	1005m		1005m	1007mf	996mf	1015F	1015F	1017f	1015F	1000f	1017f	$t(\text{CH}_2)_{\text{cycle}}$ et $r(\text{CH}_3)_C$
990f	990f		995m	998mf	996mf	965m	1001m	1000f	1001m	980mf	1000f	$r(\text{CH}_3)$
			982m	984mf	980f	978F	979F	980mf	979F	937f	980mf	$\nu(\text{CO})_{\text{cycle}}$ $\nu(\text{CO})$ et $\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
955f			945m	948mf	948mf	930FF	936FF	937f	936FF	931f	937f	
						928FF	928FF	928f	928FF	928f	928f	
909f	920m	916mf	905mf	916f	914mf	890f	897mf	895f	897mf	884mf	895f	respiration cycle
887m	887m	884mf	897mf	895f			890mF	884mf	890mF	850f	884mf	
865m							852F	850f	852F	830f	850f	
840m	835FF		858FF	853FF, 1	849mf	842FF	844F	830f	844F	814ff	830f	$r(\text{CH}_3)\text{Si}$
815mF			821F	823F	829f	e 815F	829mF	830f	829mF	784f	830f	$r(\text{CH}_3)\text{Si}$ et $\nu_A(\text{OSiC})$
795mF	795mF		803F	802mf	803mFP	e 790m	814mF	814ff	821mF	758mfP	814ff	$r(\text{CH}_3)\text{Si}$
785mf	785mf			e 792m	e 790m	763mf	786mf	784f	814mF	750mP	784f	$r(\text{CH}_2)_{\text{cycle}}$
762mf			759m	761m			762f	758mfP	786mf	741mfP	750mP	
							749f	750mP	762f	741mfP	741mfP	
692f	690mf	689f	738mf	739m	741f	740f	690f	688f	741f	661mfP	688f	$\nu_A(\text{CSiC})$
			694mf	695m	e 699mf	690f	690f	661mfP	749f	640FFP	661mfP	$\nu_s(\text{OSiC})$ et $\gamma(\text{CO})_{\text{cycle}}$
638f			688mf	e 688m	e 687m	639f	639f	640FFP	690f	618mP	639f	$\nu_s(\text{CSiC})$
605f	600f	624f		e 670f	656m	637FFP	618f	618mP	637FFP	596f	618mP	(à suivre)
		554mf		e 655f	637mf		574ff	596f		574ff	574ff	

TABLEAU 3 (suite)

Composé VI			Composé VII			Composé VIII			Attri-
IR (gaz)	IR (liqui- de pur)	Raman (solu- tion CCl ₄)	IR (liqui- de pur)	IR (solu- tion)	Raman (liqui- de pur)	IR (liqui- de pur)	IR (solu- tion)	Raman (liqui- de pur)	
405mf	456f	279f 260mf	540mf	540mf	539m	540ff	540f	539mfP 504f	γ (cycle)
			471f	478f	496ff	491mf			
			456mf	457mf	425ff	436f	436mP		
				401FP	400f	422f	425ff		
							403FP	γ (cycle)	
							e 395F		
					355f	372ff	376f		
					316f	339ff	342f		
					290mP?		271m		
					256f				
405mf	456f	279f 260mf	223f		211F			209F	ν_3 (CSIC)
			211F		e 185m			184f	

rient avec le temps proviendraient d'une vibration $\nu(\text{CO})$ de diverses formes de la molécule. Ceci a pu être confirmé par des cryométries dans le benzène qui ont donné des pourcentages variables de la forme monomère. Ainsi, aussitôt après la distillation, on trouve 75% de monomère caractérisé par la bande à 1030 cm^{-1} comme nous l'avons vu précédemment. L'absorption à 1090 cm^{-1} est attribuée aux polymères D', et les bandes 1060 cm^{-1} (présente dans le gaz) et 1050 cm^{-1} (absente du gaz) sont affectées respectivement à un dimère à dix chaînons libre C' ou associé C'' [18].



Pour le dérivé VII, nous attribuons à la vibration $\nu(\text{CO})$ la bande forte relevée à 1032 cm^{-1} pour le liquide pur et pour une solution dans CCl_4 car sa fréquence s'abaisse à 1024 cm^{-1} quand on utilise le chloroforme comme solvant. Notons que la fréquence de cette vibration est identique à celle du dérivé VI en phase gazeuse. Il semble donc que le dérivé VII fraîchement préparé, soit sous forme monomère essentiellement.

Pour le dérivé VIII, c'est le doublet $936\text{-}928\text{ cm}^{-1}$ que nous retenons pour une telle vibration en raison de sa grande intensité et de sa sensibilité à un effet de solvant polaire (4 cm^{-1}). Ce doublet proviendrait de la vibration $\nu(\text{CO})$ couplée avec la vibration $\nu(\text{C}-\text{C})$ de la liaison carbone-méthyle située en α de l'oxygène.

L'apparition des bandes 1092 , 1063 et 1055 cm^{-1} (1063 cm^{-1} s'abaissant à 1060 cm^{-1} dans un solvant polaire) au cours du temps, indiquerait des proportions variables des diverses formes dimères et polymères.

2. Vibrations de squelette et vibrations des méthylènes du cycle

Il est possible que la suite à $995 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ provienne d'un "twisting" des méthylènes du cycle comme dans les dihalogéno-1,1 sila-1 cyclopentanes étudiés par Philen [19] en même temps que d'un "rocking" de CH_3 , $r(\text{CH}_3)_\text{C}$ pour les dérivés VII et VIII.

On remarque entre 980 et 900 cm^{-1} , un certain nombre de bandes plus ou moins intenses absentes des spectres de dialkyldialcoxysilanes linéaires [17].

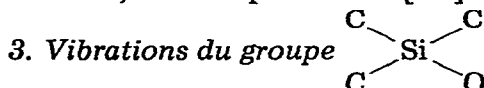
Dans une étude récente sur le méthylcyclopentane et le méthyl-2 tétrahydrofuranne, Durig [20] situe une vibration de "respiration du cycle" à 893 et 920 cm^{-1} respectivement. Par ailleurs, Philen [19] place ce même mouvement vers 940 cm^{-1} dans ses silacyclopentanes.

Dans notre cas, on observe sur les spectres des dérivés VI (gazeux) et VII (liquide), une absorption à 955 et 945 cm^{-1} respectivement que l'on pourrait attribuer par analogie avec les travaux ci-dessus, à une vibration du cycle.

Pour le dérivé VIII, le spectre présente un certain nombre de bandes qui résulteraient du couplage de l'élongation $\nu(\text{CO})$ avec des vibrations du cycle et des substituants méthyles comme semblent l'indiquer les déplacements de fréquences observées par effet de solvant polaire entre 900 et 1000 cm^{-1} .

En accord avec différents auteurs [20, 21, 22], nous attribuons aux "rockings" du CH_2 du cycle les bandes à $761 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

Enfin les bandes à 546 ± 7 et $403 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ auraient pour origine des déformations de cycle car elles sont également présentes sur les spectres de divers composés cycliques à cinq chaînons [20, 22] et en particulier du diméthyl-2,2 dioxolanne-1,3 étudié par Barker [23].



Par analogie avec les dialkyldioxasilacycloalcanes [17], nous attendons les vibrations de valence $\nu_a(\text{OSiC})$ et $\nu_s(\text{OSiC})$, d'une part, et $\nu_a(\text{CSiC})$ et $\nu_s(\text{CSiC})$ d'autre part.

Nous attribuons à ces dernières les bandes à 690 ± 2 et $618 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ respectivement en accord avec des travaux antérieurs [17, 24, 25]. L'élongation $\nu_s(\text{OSiC})$ correspond à la forte bande Raman polarisée observée à $638 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ sur les spectres des composés VII et VIII car sa fréquence est intermédiaire entre celles de $\nu_s(\text{OSiO})$ (700 cm^{-1}) et de $\nu_s(\text{CSiC})$.

Entre 750 et 850 cm^{-1} , nous prévoyons le mouvement $\nu_a(\text{OSiC})$ en même temps que les "rockings" $r(\text{CH}_3)\text{Si}$. En comparant les spectres à l'état gazeux du dérivé VI, nous remarquons un balancement des intensités des bandes à 840 et 815 cm^{-1} . Or, nous savons que cette dernière provient d'une vibration d'une forme monomère alors que l'absorption à 840 cm^{-1} correspond à un dérivé dimère ou polymère. Une bande qui subit l'influence de la structure ne peut avoir pour origine qu'une vibration faisant intervenir SiO donc $\nu_a(\text{OSiC})$ vraisemblablement.

La forte bande Raman à $210 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la déformation symétrique $\delta_s(\text{SiC}_2)$ par analogie avec le triméthylméthoxysilane [26].

II. Attribution des vibrations caractéristiques des groupes méthyles liés au silicium

Le Tableau 3 montre que les spectres des dérivés VII et VIII sont assez différents dans leur ensemble. Cependant, certaines vibrations ayant déjà fait l'objet de plusieurs publications [16, 24, 25], nous nous contenterons de les énumérer sans les discuter.

La suite observée sur les spectres Raman à $2965 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ à laquelle correspond toujours une forte bande d'absorption a pour origine l'ensemble des mouvements $\nu_a(\text{CH}_3)_{\text{Si}}$ et $\nu'_s(\text{CH}_3)_{\text{Si}}$ tandis que la bande Raman forte et polarisée pointée à $2903 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la vibration symétrique $\nu_s(\text{CH}_3)_{\text{Si}}$.

Aux deux déformations $\delta'_s(\text{CH}_3)_{\text{Si}}$ correspondent les bandes $1410 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ et aux deux vibrations symétriques $\delta_s(\text{CH}_3)_{\text{Si}}$, les bandes vers 1252 cm^{-1} . Les modes $\delta_a(\text{CH}_3)_{\text{Si}}$, calculés vers 1440 cm^{-1} dans les dérivés triméthylsiliciés [26], doivent se trouver dans le massif attribué aux vibrations $\delta_a(\text{CH}_3)_\text{C}$ et $\delta_a(\text{CH}_2)_\text{C}$, Si.

Les quatre "rockings" des méthyles $r(\text{CH}_3)_{\text{Si}}$, souvent forts en infrarouge, se situent à 855 ± 3 , 844 ± 4 , 822 ± 1 et $805 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$.

Certaines de ces attributions ont été récemment [26] confirmées par un calcul de modes normaux de vibration effectué sur des molécules comportant les groupes $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ et $(\text{CD}_3)_3\text{Si}$.

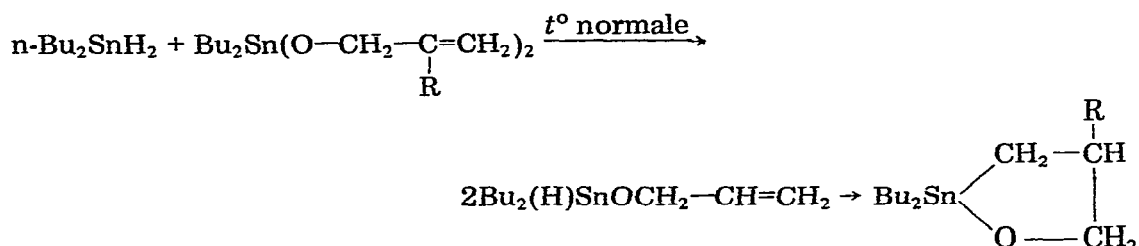
Cet ensemble de résultats nous a permis d'attribuer un certain nombre de bandes aux principales vibrations et en particulier à la vibration de valence $\nu(\text{CO})$. La caractérisation de cette dernière nous a conduits à préciser la structure des composés étudiés qui sera confirmée par une comparaison ultérieure de leur basicité vis à vis du méthanol.

Partie expérimentale

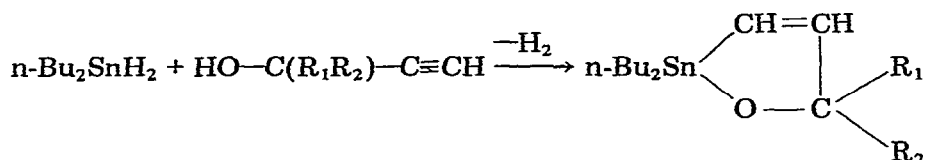
I. Origine des composés étudiés

(a) Etain

Les dérivés saturés I et II ont été obtenus par échange direct entre le dihydru de dibutylétain et un diallyloxydibutylétain [27, 2].

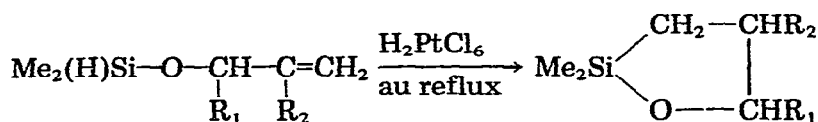


Les oxa-1 stanna-2 cyclopentènes III à V résultent de l'action du dihydru de dibutylétain avec divers alcools de type propargylique [2, 3].



(b) Silicium

La préparation du dérivé cyclique non substitué VI a fait l'objet de nombreuses publications [2, 18, 28-30]. Il en est de même du composé VII possédant un méthyle en β du silicium [2, 29, 31]. La synthèse du dérivé diméthylé VIII est plus récente [2, 32]. Dans les trois cas, le catalyseur H_2PtCl_6 permet la cyclisation d'alcénoxyhydrosilanes.



II. Caractéristiques physico-chimiques

(a) Spectrographie infrarouge

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrographe infrarouge Leitz

double faisceau simple passage, équipé de prismes ou de réseaux. Les caractéristiques de l'appareil pour les diverses régions étudiées ont souvent été publiées [1, 5, 9].

Les spectres à l'état gazeux ont été réalisés par vaporisation du produit dans une cellule à gaz de 10 cm de longueur à faces de KBr préalablement mise sous un vide de 1 mmHg.

Les composés sensibles à l'hydrolyse ont été manipulés en caisson anhydre, sous atmosphère d'argon ou d'hélium. Selon les régions spectrales, nous avons utilisé pour l'enregistrement des spectres des composés en solution dans les solvants organiques, des cellules d'épaisseur variable à faces de NaCl ou KBr. Les concentrations ont été de l'ordre de 0.1-1M pour des épaisseurs de 0.1 mm.

En ce qui concerne les solvants, nous avons utilisé le tétrachlorure de carbone pour la région de 4000-850 cm^{-1} , le sulfure de carbone de 1300-400 cm^{-1} et parfois le cyclohexane et l'hexane de 850-400 cm^{-1} ; enfin le chloroforme ou le bromoforme ont été choisis comme donneur de protons.

Sur chaque spectre, nous avons repéré la position des bandes d'absorption des produits étudiés, en enregistrant des spectres de référence (vapeur d'eau, méthane, ammoniac et trichloro-1,2,4 benzène.

(b) Spectrographie Raman

Les spectres de diffusion des composés à l'état pur ou en solution dans le tétrachlorure de carbone, ont été enregistrés sur un spectrographe Raman Coderg type CH-1 à source laser He-Ne (raie excitatrice à 6328 Å) de puissance 100 mW. En général, la fente utilisée a une largeur spectrale de 4 à 8 cm^{-1} . Nous avons employé, pour les poudres, le spectrographe Raman Coderg PH-1 équipé d'une source Laser He-Ne de 60 mW.

Remerciements

Les auteurs remercient Monsieur le Professeur J. Satgé et Monsieur J.C. Pommier, Maître de Recherches, pour les discussions et les suggestions dont ils nous ont fait bénéficier au cours de ce travail.

Bibliographie

- 1 A. Marchand, M. Massol, J. Barrau et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 175.
- 2 B. Bouyssiere, Thèse 3ème cycle, Toulouse, 1971.
- 3 M. Massol, J. Satgé et B. Bouyssiere, *Synth. Inorg. Metalorg. Chem.*, 3 (1973) 1.
- 4 J. Mendelsohn, A. Marchand et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 25.
- 5 A. Marchand, C. Lemerle et M.T. Forel, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) 353.
- 6 M. Bourhis, Thèse 3ème cycle, Bordeaux 1967.
- 7 F.H. Kruse et D.W. Scott, *J. Mol. Spectrosc.*, 20 (1966) 276.
- 8 A. Palm et E.R. Bissell, *Spectrochim. Acta*, 16 (1960) 459.
- 9 A. Marchand, M.T. Forel, M. Lebedeff et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 69.
- 10 J. Mendelsohn, J.C. Pommier et J. Valade, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 263 (1966) 921.
- 11 L.M. Sverdlov et E.N. Krainov, *Opt. Spectrosc.*, 6 (1959) 214.
- 12 W.C. Harris et C.T. Longshore, *J. Mol. Struct.*, 16 (1973) 187.
- 13 J.C. Pommier, E. Mendes, J. Valade et J. Housty, *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) C19.
- 14 P.Y. Smith, R.F.M. White et L. Smith, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) 341.
- 15 G. Koerner et G. Rossmly, *Makromol. Chem.*, 97 (1966) 241.
- 16 A. Marchand, J. Valade, M.T. Forel, M.L. Josien et R. Calas, *J. Chim. Phys.*, 59 (1962) 1142.
- 17 A. Marchand et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 305.

- 18 W.H. Knoth Jr. et R.V. Lindsey Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 4106.
- 19 D.L. Philen, T.H. Chao et J. Laane, *J. Mol. Struct.*, 16 (1973) 417.
- 20 J.R. Durig, K.L. Kizer et J.M. Karriker, *J. Raman Spectrosc.*, 1 (1973) 17.
- 21 N. Baggett, S.A. Barker, A.B. Foster, R.H. Moore et D.H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, (1960) 4565.
- 22 F. Vovelle, A. Le Roy et S. Odier, *J. Mol. Struct.*, 11 (1972) 53.
- 23 S.A. Barker, E.J. Bourne, R.M. Pinkard et D.H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, (1959) 802.
- 24 R. Calas, A. Marchand, E. Frainnet et P. Gerval, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 6 (1968) 2478.
- 25 P. Gerval, Thèse Bordeaux, 1973.
- 26 A. Marchand et M.T. Forel, *J. Organometal. Chem.*, sous presse; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, sous presse.
- 27 B.R. Laliberte, W. Davidsohn et M.G. Henry, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 526.
- 28 J.L. Speier, M.P. David et B.A. Eynon, *J. Org. Chem.*, 25 (1960) 1637.
- 29 V.F. Mironov, N.S. Fedotov et V.L. Kozlikov, *Khim. Geterosikl. Soed.*, 2 (1968) 354.
- 30 W. Simmler, H. Neiderprum et H. Satzleger, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1368.
- 31 V.L. Kozlikov, N.S. Fedotov et V.F. Mironov, *Zh. Obshch. Khim.*, 39 (1969) 2284.
- 32 J.C. Florence, Thèse 3ème cycle, Toulouse, 1970.