

*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  $\text{cm}^{-1}$  region. Assignments of the main bands observed are discussed.

#### Résumé

Nous avons examiné, entre 3600 et 100  $\text{cm}^{-1}$ , 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

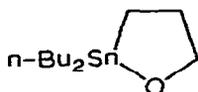
Dans un article précédent [1], nous avons présenté l'étude des spectres de vibration de séries d'oxa-1 germa-2 cyclopentanes et cyclopentènes. Nous pour-

---

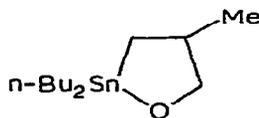
\* Pour partie IV, voir réf. 1.

TABLEAU 1  
LISTE DES DERIVES ETUDIES

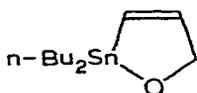
*Di-n-butyl-2 oxa-1 stanna-2 cyclopentanes et cyclopentènes*



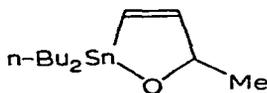
(I)



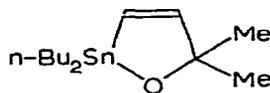
(II)



(III)

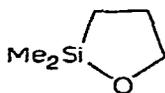


(IV)

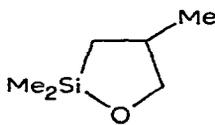


(V)

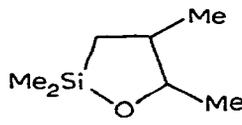
*Dimethyl-2 oxa-1 sila-2 cyclopentanes*



(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:  $2849 \pm 7$ ,  $1465 \pm 2$ ,  $1446 \pm 3$ ,  $1420 \pm 2$ ,  $1374 \pm 2$ ,  $1351 \pm 4$ ,  $1297 \pm 5$ ,  $1182 \pm 6$ ,  $1069 \pm 3$ ,  $1053 \pm 8$ ,  $882 \pm 1$ ,  $861 \pm 4$ ,  $742 \pm 5$ ,  $679 \pm 12$  et  $661 \pm 3$   $\text{cm}^{-1}$ . 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  $537$   $\text{cm}^{-1}$  dans I et  $538$   $\text{cm}^{-1}$  dans II nous paraît caractéristique de tels composés. En effet, on a observé une forte bande à  $529$  et  $534$   $\text{cm}^{-1}$  dans le dibutyl et le diphenyl stannacyclopentane [6] respectivement et à  $545$   $\text{cm}^{-1}$  dans le cyclopentane [7].

De même, les bandes relevées à  $718$  et  $714$   $\text{cm}^{-1}$  dans I et II et observées à  $719 \pm 5$   $\text{cm}^{-1}$  dans des stannacycloalcanes nous semblent également typiques. Enfin, par analogie avec les travaux de Palm [8] qui situe la vibration de "wagging" des  $\text{CH}_2$  du tétrahydrofurane à  $1333$   $\text{cm}^{-1}$ , nous retenons pour ce mouvement les suites à  $1332 \pm 1$   $\text{cm}^{-1}$  dans I et II et  $1339 \pm 1$   $\text{cm}^{-1}$  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  $1033$   $\text{cm}^{-1}$ ; 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  $983$   $\text{cm}^{-1}$ , alors que l'on attend une vibration  $\nu(\text{CO})$  à une fréquence voisine de  $1030$   $\text{cm}^{-1}$  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)

TABLEAU 2

## FREQUENCES INFRAROUGES ET RAMAN ET ATTRIBUTIONS DES BANDES DES OXASTANNA CYCLOPENTANES ET CYCLOPENTENES

( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ; FF, très fort; F, fort; mF, moyennement fort; m, moyen; mf, moyennement faible; f, faible; ff, très faible; P, polarisée; l, large; e, épaulement;  $\nu$ , valence;  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , déformations; r, rocking; w, wagging; t, twisting;  $\nu(\text{Bu})$ , vibrations des groupes butyles.

Composé I		Composé II		Composé III		Composé IV		Composé V		Attributions
IR (poudre)	Raman (poudre)	IR (poudre)	Raman (poudre)	IR (poudre)	Raman (poudre)	IR (poudre)	Raman (poudre)	IR (solution)	Raman (liquide)	
2946F		2946F	2956mf	3038f e 2979m	3046m 2987m 2960m	3026f 2990m	3007fP 2968F 2963F	3021f		$\nu(\text{C=CH})$
2902F		2915mF	2935mf 2919mF	2948F 2911mf	2936F 2915FF 2893F	2951F 2917F	2933FF 2917FF 2893m	2941FF		$\nu(\text{CH}_3/\text{C}$ et $\text{CH}_2/\text{C}$ )
2888F		2864m	2873F	2870mF	2877m	2868m	2877mFP	2890FF		
2842mF		2856m	2855m	2849m	2855mF 2827mf	2851mF	2854mFP	2849FF		$\nu_a(\text{CH}_2)/\text{Sn}$ $\nu_s(\text{CH}_2)/\text{Sn}$
2807m		2804f	2813f	2818m 2809m	2815F					
1463F		1463m	1466m	1465m	1466m	1597F		1603f 1589mf	e 1599 1587mP	$\nu(\text{C=C})$
1457mF		1451m	1451m	1443m	1451F			e 1580 1551f 1543ff	1552f	
1444m	1437f	e 1449			1491mf					
1421mf			1420f	1418f	1422f	1464F 1455mF 1446mF 1440f		1464mF 1455mF	e 1456 1446F	$\delta_a(\text{CH}_3)/\text{C}$ et $\delta(\text{CH}_2)/\text{C}$ $\delta'_s(\text{CH}_3)/\text{C}$
1404f		1401f			1417mf	1421f		1416m	1420m	$\delta(\text{CH}_2)/\text{Sn}$
1374m		1375f		1378mf	1378mf	1375mF		1373m	1372f	$\delta_s(\text{CH}_3)/\text{C}$
1371m				1360mf						
1365m					1363m	1361mF				

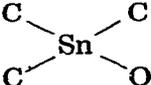




provoquer l'éclatement des niveaux d'énergie et conduire aux deux bandes pointées.

On pourrait aussi avoir affaire à un mélange de monomère et de polymères cristallisés. En effet, la présence simultanée d'une bande libre à  $1051\text{ cm}^{-1}$  et d'une bande associée à  $983\text{ cm}^{-1}$  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  $450\text{ cm}^{-1}$ , 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  $507\text{ cm}^{-1}$ , tandis que l'élongation  $\nu(\text{SnN})$  correspondait à  $590\text{ cm}^{-1}$ . Dans l'hexabutylstannoxane [4], les vibrations de valence  $\nu_a(\text{SnOSn})$  et  $\nu_s(\text{SnOSn})$  ont été identifiées à  $780$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  respectivement ce qui situe le vibreur moyen  $\nu(\text{SnO})$  à  $590\text{ cm}^{-1}$ .

Pour la série étudiée, les bandes voisines de  $530\text{ cm}^{-1}$  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  $590\text{ cm}^{-1}$  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  $600\text{ cm}^{-1}$  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  $500\text{ cm}^{-1}$ , 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  $907 \pm 5$  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  $\text{CH}_2$  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  $744\text{ cm}^{-1}$  serait due à  $r(\text{CH}_2)$  des butyles et les deux fortes bandes à  $774$  et  $722\text{ cm}^{-1}$  proviendraient de l'éclatement par couplage d'un mouvement du squelette avec une vibration des substituants méthyles.

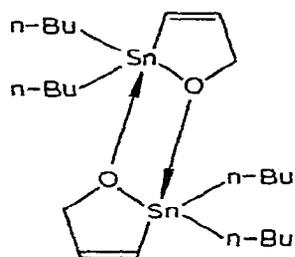
(b) Vibrations de valence du groupe  $\text{HC}=\text{CH}$  d'un cyclopentène stannique. Les vibrations de valence  $\nu(=\text{CH})$  ne sont pas très intenses. Elles se situent à

3038 dans III, 3026 dans IV et 3021  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$  dans III, 1006  $\text{cm}^{-1}$  dans IV et 964  $\text{cm}^{-1}$  dans V, en raison de leur intensité. L'effet de solvant polaire réalisé sur V confirme cette attribution, (abaissement de 5  $\text{cm}^{-1}$ ).

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  $\text{cm}^{-1}$  est accompagnée d'une seconde bande forte à 946  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$  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 confirment la détermination de la masse moléculaire par cryométrie dans le benzène [2] (masse double de celle attendue).



(III')

(d) *Vibrations de valence du groupe*  $\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{Sn} \\ / \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ . 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  $\nu_a(\text{OSnC})$  et  $\nu_s(\text{CSnC})$ .

Les élongations  $\nu_s(\text{OSnC})$  et  $\nu_s(\text{CSnC})$ , difficiles à identifier dans III, se situeraient dans V à 517  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$ .

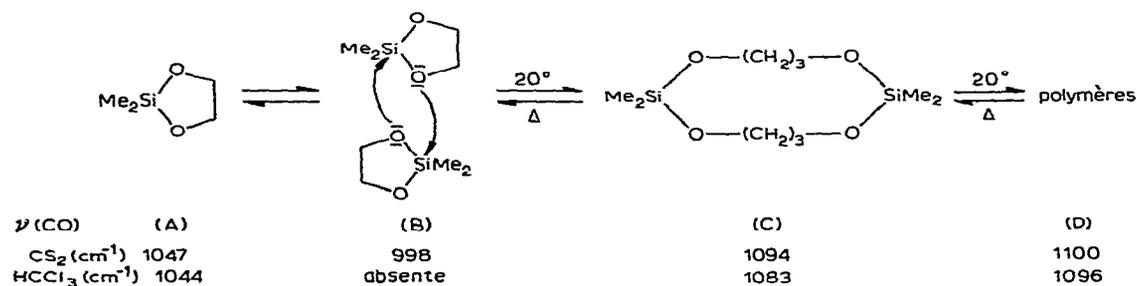
## I. Attributions des vibrations des hétérocycles oxygénés siliciés à cinq chaînons

### 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  $\text{cm}^{-1}$  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 diéthy-2 oxa-1 germa-2 cyclopentane monomère [1] en solution dans  $\text{CCl}_4$ .

D'autre part, sa fréquence est voisine de celle (1040  $\text{cm}^{-1}$ ) 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  $\text{cm}^{-1}$  dans un alcoxysilane [16]).

Sur le spectre du dérivé VI à l'état liquide pur ou en solution dans  $\text{CS}_2$ , on observe cinq bandes entre 1100 et 1000  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$  à la vibration  $\nu(\text{CO})$ .



Outre cette bande, on pointait deux autres absorptions à 1047 et 998  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$  et la disparition presque totale de la bande à 998  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$ ).

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  $\text{cm}^{-1}$  à la vibration  $\nu(\text{CO})$  du dimère de coordination B'. Les absorptions 1090, 1060, 1050 et 1030  $\text{cm}^{-1}$  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)

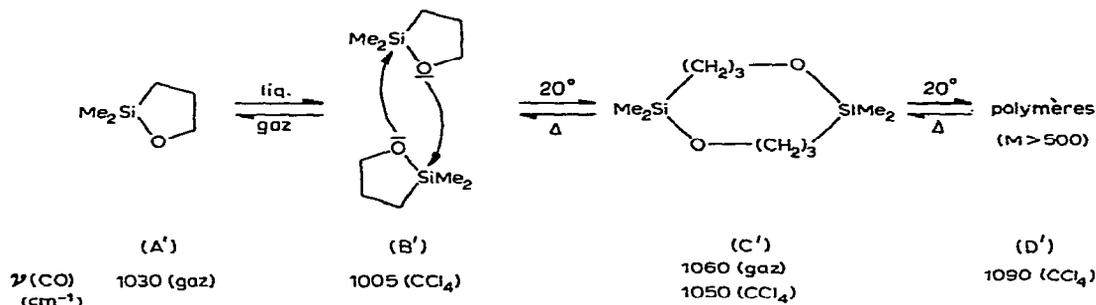
IR (gaz)	Composé VI			Composé VII			Composé VIII			Attri- butions
	IR (liqui- de pur)	Raman (solu- tion $\text{CCl}_4$ )	IR (liqui- de pur)	IR (solu- tion)	Raman (liqui- de pur)	IR (liqui- de pur)	IR (solu- tion)	Raman (liqui- de pur)		
2945mf	2942mf	2963m		2966F e 2959	2965mf	2958F	2965F	2965m	$\nu_a$ et $\nu_s(\text{CH}_2)\text{SI}$	
2920m	2920mf		2933F	2921m	2926mp	2930m	2927m	2930mp	$\nu_a(\text{CH}_2)\text{C, SI}$ et $\nu_s(\text{CH}_2)\text{C}$	
2850mf	2858mf	2873mFP	2899m	2900f 2891f	2903FP	2895m	2898m	2899FP	$\nu_s(\text{CH}_2)\text{SI}$	
			2849m e 2825m	2869mf 2848f e 2831f	2872mp 2847f	2870m e 2850f	2869m 2848f	2873m e 2854ff	$\nu_s(\text{CH}_2)\text{SI}$	
1465f	1466f	2804f 2740f	1475f	1476f	1478mf					
1450f	1450f	1454mf	e 1456mf	1454mf	1457m	e 1460	1460f	1449mf	$\delta(\text{CH}_2 \text{ et } \text{CH}_2)$	
1430f	1430f	1439f	1449m	1408mf	e 1440f	1407f	1442mf	1411m	$\delta_s(\text{CH}_2)\text{SI}$	
	1408f	1412m	1404mf	1408mf	1412mf		1378mf	1377f	$\delta_s(\text{CH}_2)\text{C}$	
	1380f			1375mf		1373m	1374mf	1373f		
	1340f	1372mf	1372mf				1345mf	1348mf		
				1324f	1324f		1318f	1308mf		
	1302f	1292m	1299f	1303f	1302mf		1302mf	1298mf		
	1254F		e 1269mf	1274f	1274f	1277f	1277f	1279ff	$\nu(\text{CH}_3)\text{C}$	
1255m	1246F	1251m		1252FF	1243mf		1252FF	1268f	$\delta_s(\text{CH}_3)\text{SI}$	
	1184mf	1184mf 1171f	1178mf	1181mf	1182mf	1175ff	1180mf	1181mf		
	1152f	1137f	1164f	1168f			1167f		$\nu(\text{CH}_3)\text{C}$	
e 1090mf	1090FF	1097f	1116mf	1115mf	1121mf	1135ff	1108m	1133m	$\beta(\text{CH}_2) \text{ cycle}$	



TABLEAU 3 (suite)

Composé VI		Composé VII			Composé VIII			Attri- bution	
IR (gaz)	IR (liqui- de pur)	Raman (solu- tion CCl <sub>4</sub> )	IR (liqui- de pur)	IR (solu- tion)	Raman (liqui- de pur)	IR (liqui- de pur)	IR (solu- tion)		Raman (liqui- de pur)
			540mf	540mf	539m	540ff	540f	539mfP 504f	$\gamma$ (cycle)
			471f		478f		496ff	491mf	
	456f		456mf		457mf	425ff	422f	486mP	
405mf					401FP	400f		425ff	$\gamma$ (cycle)
					355f			403FP e 356F	
					316f			376f	
		279f			290mP?			342f	
		260mf			256f			271m	
					223f				
					211F			209F	$\nu_2$ (CSiC)
					e 185m			164f	

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  $1030 \text{ cm}^{-1}$  comme nous l'avons vu précédemment. L'absorption à  $1090 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux polymères D', et les bandes  $1060 \text{ cm}^{-1}$  (présente dans le gaz) et  $1050 \text{ cm}^{-1}$  (absente du gaz) sont affectées respectivement à un dimère à dix chaîons libre C' ou associé C'' [18].



Pour le dérivé VII, nous attribuons à la vibration  $\nu(\text{CO})$  la bande forte relevée à  $1032 \text{ cm}^{-1}$  pour le liquide pur et pour une solution dans  $\text{CCl}_4$  car sa fréquence s'abaisse à  $1024 \text{ cm}^{-1}$  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 ( $4 \text{ cm}^{-1}$ ). 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  $\alpha$  de l'oxygène.

L'apparition des bandes  $1092$ ,  $1063$  et  $1055 \text{ cm}^{-1}$  ( $1063 \text{ cm}^{-1}$  s'abaissant à  $1060 \text{ cm}^{-1}$  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  $\text{CH}_3$ ,  $r(\text{CH}_3)_\text{C}$  pour les dérivés VII et VIII.

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

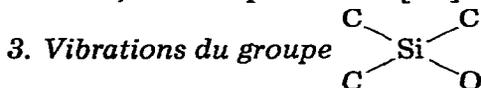
Dans une étude récente sur le méthylcyclopentane et le méthyl-2 tétrahydrofuranne, Durig [20] situe une vibration de "respiration du cycle" à  $893$  et  $920 \text{ cm}^{-1}$  respectivement. Par ailleurs, Philen [19] place ce même mouvement vers  $940 \text{ cm}^{-1}$  dans ses silacyclopentanes.

Dans notre cas, on observe sur les spectres des dérivés VI (gazeux) et VII (liquide), une absorption à  $955$  et  $945 \text{ cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$ .

En accord avec différents auteurs [20, 21, 22], nous attribuons aux "rockings" du  $\text{CH}_2$  du cycle les bandes à  $761 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ .

Enfin les bandes à  $546 \pm 7$  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  $690 \pm 2$  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  $\nu_s(\text{OSiO})$  ( $700 \text{ cm}^{-1}$ ) et de  $\nu_s(\text{CSiC})$ .

Entre 750 et 850  $\text{cm}^{-1}$ , 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  $\text{cm}^{-1}$ . Or, nous savons que cette dernière provient d'une vibration d'une forme monomère alors que l'absorption à 840  $\text{cm}^{-1}$  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  $1252 \text{ cm}^{-1}$ . Les modes  $\delta_a(\text{CH}_3)_{\text{Si}}$ , calculés vers  $1440 \text{ cm}^{-1}$  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  $855 \pm 3$ ,  $844 \pm 4$ ,  $822 \pm 1$  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  $(\text{CD}_3)_3\text{Si}$ .

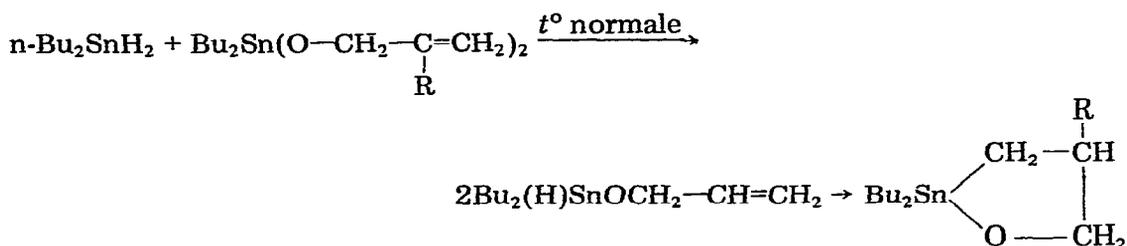
Cet ensemble de résultats nous a permis d'attribuer un certain nombre de bandes aux principales vibrations et en particulier à la vibration de valence  $\nu(\text{CO})$ . La caractérisation de cette dernière nous a conduits à préciser la structure des composés étudiés qui sera confirmée par une comparaison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

## Partie expérimentale

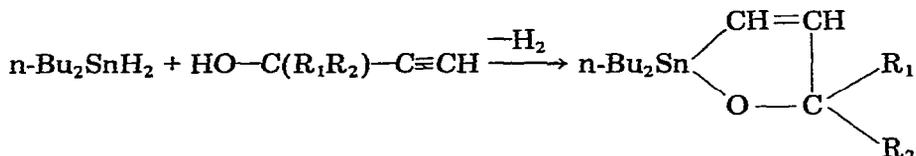
### I. Origine des composés étudiés

#### (a) Etain

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

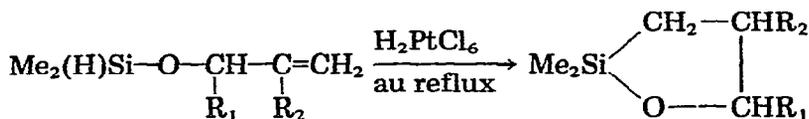


Les oxa-1 stanna-2 cyclopentènes III à V résultent de l'action du dihydruure de dibutylétain avec divers alcools de type propargylique [2, 3].



#### (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  $\beta$  du silicium [2, 29, 31]. La synthèse du dérivé diméthylé VIII est plus récente [2, 32]. Dans les trois cas, le catalyseur  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  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  $\text{cm}^{-1}$ , le sulfure de carbone de 1300-400  $\text{cm}^{-1}$  et parfois le cyclohexane et l'hexane de 850-400  $\text{cm}^{-1}$ ; 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  $\text{cm}^{-1}$ .

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.