

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

VI*. COMPARAISON DES FREQUENCES DE VIBRATION OBSERVEES SUR DES DERIVES OXYGENES CYCLOPENTANIQUES ET CYCLOPEN- TENIQUES DU SILICIUM, DU GERMANIUM ET DE L'ETAIN ET COM- PARAISON DE LEUR BASICITE

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 Narbonne,
31077 — Toulouse (France)*

(Reçu le 7 février 1974)

Summary

The characteristic vibrations in IR and Raman spectra of 1-oxa-2-sila- (2-germa- or 2-stanna-)cyclopentanes and 1-oxa-2-germa- (or 2-stanna-)3-cyclopentenes are compared. The basicity of the oxygen of these compounds is determined by IR measurements.

Résumé

A partir des spectres infrarouges et Raman des oxa-1 sila-2 germa-2 ou stanna-2 cyclopentanes, des oxa-1 germa-2 ou stanna-2 cyclopentènes-3 étudiés précédemment, les auteurs établissent un comparaison entre les vibrations caractéristiques de ces dérivés et déterminent leur basicité vis à vis du méthanol.


A. Etude comparative des spectres de vibration

Dans des articles précédents [1, 2], nous avons présenté une étude des spectres des vibrations infrarouges et Raman des dérivés cycliques à cinq chaînons renfermant un atome d'oxygène et un atome de silicium, de germanium ou d'étain.

* Pour partie V. voir réf 1. et pour partie IV. voir réf. 2.

A partir de ces spectres, nous allons tenter de mettre en évidence certaines bandes communes à ces cycles.

Nous nous sommes assurés, pour qu'une telle comparaison soit valable, que les composés, en général instables étaient tous sous la même forme monomère, dimère ou polymère.

I. Dérivés de type R_2M  (I, M = Si; R = Me. II, M = Ge; R = Et. III, M = Sn; R = n-Bu)

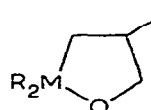
L'absence de substituants portés par les carbones du cycle favorise la dimérisation et la polymérisation [3], d'où l'instabilité de ces dérivés. Seuls, le silicié I et le germanié II ont pu être isolés à l'état monomère. Leurs bandes communes et leurs attributions [1, 2] sont indiquées dans le Tableau 1.

TABLEAU 1
OXA-1 SILA-2 (OU GERMA-2) CYCLOPENTANES^a

Composé I $\nu(\text{cm}^{-1})$	Composé II $\nu(\text{cm}^{-1})$	Attributions
1152	1159	$\beta(\text{CH}_2)$ cycle
1120	1119	
1030	1033	$\nu(\text{CO})$
990	991	$t(\text{CH}_2)$ cycle et $\nu(\text{CO})$ dimère
909	917	respiration cycle
762	757	$r(\text{CH}_2)$ cycle
638	639	$\gamma(\text{CCC})$ cycle

^a β, γ, δ = déformations; r = rocking; t = twisting.

On remarque que la vibration $\nu(\text{CO})$ a été pointée à la même fréquence ($1031 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$) pour I et II alors qu'elle se situe à 1051 cm^{-1} pour le dérivé stannique III. De plus, les autres mouvements du cycle, reportés dans le Tableau 1, n'ont pu être identifiés sur les spectres de III, ce qui semble confirmer sa forme polymère.

II. Dérivés de type R_2M  (IV, M = Si; R = Me. V, M = Ge; R = Et. VI, M = Sn; R = n-Bu)

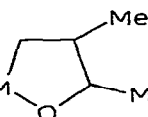
Un certain nombre de bandes présentes sur les spectres de ces composés ont été mises en évidence (Tableau 2).

Nous avons attribué la forte absorption $1032 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ à $\nu(\text{CO})$. La position de cette vibration caractérise un cycle à cinq chaînons monomère dans le cas du silicium et du germanium [1, 2]. Un effet de solvants n'ayant pu être réalisé sur le dérivé stannique, insoluble dans la plupart d'entre eux, on ne peut savoir comment est, à l'état associé, cet oxastannacyclopentane.

TABLEAU 2

METHYL-4 OXA-1 SILA-2 (GERMA-2 OU-STANNA-2) CYCLOPENTANES (voir légende Tableau 1)

Composé IV $\nu(\text{cm}^{-1})$	Composé V $\nu(\text{cm}^{-1})$	Composé VI $\nu(\text{cm}^{-1})$	Attributions
1324	1326	1333	$\delta(\text{CH})$
1274	1273	1272	$r(\text{CH}_3)_C$
1181	1179	1172	
1148	1162	1151	
1121 (Raman)	1126 (Raman)	1123 (Raman) }	$\beta(\text{CH}_2)_{\text{cycle}}$
1032	1033	1033	$\nu(\text{CO})$
998	997	998	$t(\text{CH}_2)_{\text{cycle}}$
948	946	946	$\nu(\text{CC})_{\text{cycle}}$
916	918	919 }	Respiration cycle
897	894	889 }	
762	761	rien	$r(\text{CH}_2)_{\text{cycle}}$



III. Dérivés du type R_2M (VII, $M = \text{Si}$; $R = \text{Me}$. VIII, $M = \text{Ge}$; $R = \text{Et}$)

Nous avons rassemblé dans le Tableau 3, les bandes communes à ces deux cycles.

Nous avons attribué les fortes absorptions $929 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ à la vibration $\nu(\text{CO})$ dont la fréquence est fortement abaissée par effets de masse et électro-niques comme on l'a déjà observé [4].

Une autre bande également sensible à un effet de solvant polaire se situe à la même position 1062 cm^{-1} . Nous avons pu mettre en évidence, dans le cas du dérivé silicié, qu'elle avait pour origine une vibration $\nu(\text{CO})$ d'un grand cycle (dimère), son intensité variant avec le temps.


TABLEAU 3

DIMETHYL-4,5 OXA-1 SILA-2 (OU GERMA-2) CYCLOPENTANES (voir légende Tableau 1)

Composé VII $\nu(\text{cm}^{-1})$	Composé VIII $\nu(\text{cm}^{-1})$	Attributions
1318	1318	$\delta(\text{CH})$
1277	1275	$r(\text{CH}_3)_C$
1167	1168	$r(\text{CH}_3)_C$
1108	1108	$\beta(\text{CH}_2)_{\text{cycle}}$
1092	1091	
1063	1062	$\nu(\text{CC})$ et $\nu(\text{CO})$
1015	1010 }	$r(\text{CH}_3)$ et $t(\text{CH}_2)_{\text{cycle}}$
1001	996 }	
979	976	$r(\text{CH}_3)$
966	961	
936	922	$\nu(\text{CO})$ et $\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
928	915 }	Respiration cycle
890	890 }	
883	879	
762	766	$r(\text{CH}_2)_{\text{cycle}}$
749	750	
540	530	$\gamma(\text{cycle})$

Une étude RMN préalable [5] avait montré la présence des formes *cis* et *trans* dans ce type de composés. Les deux isomères n'ayant pu être séparés, il n'a pas été possible de les différencier sur le spectre du mélange.

Si l'on compare les fréquences indiquées sur les Tableaux 1, 2 et 3, on note que les suites à $1326 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$ et $1275 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ sont absentes des spectres des dérivés cycliques I et II, non substitués par des méthyles.

IV. Dérivés du type  (IX, $M = \text{Ge}$; $R = \text{Et}$. X, $M = \text{Sn}$; $R = n\text{-Bu}$)

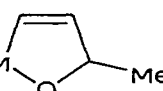
Certaines bandes présentes sur les spectres de ces dérivés et attribuées à des vibrations typiques, sont reportées sur le Tableau 4.

La vibration $\nu(\text{CO})$ a été située par effet de solvant polaire à 1019 cm^{-1} , dans le dérivé germanié. Le composé stannique étant insoluble dans les solvants usuels, nous avons retenu l'absorption la plus intense du spectre pour cette vibration (1027 cm^{-1}).

TABLEAU 4

OXA-1 GERMA-2 (OU STANNA -2) CYCLOPENTENES-3 (voir légende du Tableau 1)

Composé IX $\nu(\text{cm}^{-1})$	Composé X $\nu(\text{cm}^{-1})$	Attributions
3047	3038	$\nu(=\text{CH})$
1575	1601	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1294	1302	$\delta(\text{CH})_{\text{C}=\text{C}}$
1164	1161	
1115	1115	
1019	1027	$\nu(\text{CO})$
1010	1008	$\tau(\text{CH}_3)$
897	902	$\nu(\text{CC})_{\text{cycle}}$
770	747	Respiration cycle
568	578	$\gamma(\text{CCC})$

V. Dérivés de type  (XI, $M = \text{Ge}$; $R = \text{Et}$. XII, $M = \text{Sn}$; $R = n\text{-Bu}$)

Le Tableau 5 rassemble les principales bandes communes à ces deux dérivés.

Il est étonnant d'observer une élévation de la fréquence $\nu(\text{CO})$ quand on passe du dérivé germanié IX (Tableau 4) à son homologue XI méthylé en 5. Il en était de même pour l'oxa-1 germa-2 cyclopentane V (1033 cm^{-1}) et le méthyl-5 oxa-1 germa-2 cyclopentane XIII (1048 cm^{-1}) comme certains d'entre nous l'avaient déjà remarqué [2]. Nous pensons que la vibration $\nu(\text{CO})$ se couple avec la vibration $\nu(\text{C}-\text{C})$ du méthyle fixé sur le cycle en α de l'oxygène et située vers 910 cm^{-1} . Cette hypothèse est confirmée par l'effet de solvant polaire que subit cette dernière fréquence dans le cas des dérivés XIII et XI.

TABLEAU 5

METHYL-5 OXA-1 GERMA-2 (OU STANNA-2) CYCLOPENTENES-3 (voir légende du Tableau 1)

Composé XI $\nu(\text{cm}^{-1})$	Composé XII $\nu(\text{cm}^{-1})$	Attributions
3050	3026	$\nu(=\text{CH})$
1564	1597	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1318	1314	$\delta(\text{CH})_{\text{CH}_3 \text{ cycle}}$
1312	1308	$\delta(\text{CH})_{\text{C}=\text{C}}$
1141	1148	
1076	1072	
1025	1006	$\nu(\text{CO})$
1012	1015	$\tau(\text{CH}_3)$
922	909	$\nu(\text{C}-\text{C})$
824	821	
762	745	Respiration cycle
705	700	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
564	580	$\gamma(\text{CCC})$

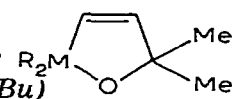
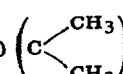
VI. Dérivés de type R_2M  (XIV, $\text{M} = \text{Ge}; \text{R} = \text{Et}$. XV, $\text{M} = \text{Ge}; \text{R} = \text{Me}$. XVI, $\text{M} = \text{Sn}; \text{R} = n\text{-Bu}$)

TABLEAU 6

DIMETHYL-5,5 OXA-1 GERMA-2 (OU STANNA-2) CYCLOPENTENES-3 (voir légende Tableau 1)

Composé XIV $\nu(\text{cm}^{-1})$	Composé XV $\nu(\text{cm}^{-1})$	Composé XVI $\nu(\text{cm}^{-1})$	Attributions
3048	3042	3021	$\nu(=\text{CH})$
1564	1568	1587	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1304	1304	1310	$\delta(\text{CH})_{\text{C}=\text{C}}$
1209	1210	1208	$\nu_a(\text{CCC})$
1187	1188	1182	$\tau(\text{CH}_3)$ 
967	965	964	$\nu(\text{CO})$
894	895	898	$\nu(\text{CC})$
729	721	722	cycle
708	700	685	

Les bandes observées à des fréquences voisines sur les spectres des trois composés sont consignées sur le Tableau 6.

La vibration $\nu(\text{CO})$ a été située à une fréquence relativement constante, 964 cm^{-1} , pour les trois composés. Elle est d'autre part, couplée avec la vibration $\nu(\text{CC})$ comme dans les dérivés du Tableau 5.

Remarques. En comparant les Tableaux, 4, 5 et 6, on remarque que les dérivés XI et XII sont seuls à présenter les mouvements $\delta(\text{CH})_{\text{CH}_3}$ à $1316 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$. La suite à $1209 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$, qui n'est observée que pour les composés XIV—XVI, est attribuée à la vibration $\nu_a(\text{CCC})$ par analogie avec d'autres travaux [6].

TABLEAU 7

FREQUENCES $\nu(=CH)$ ET $\nu(C=C)$ D'OXA-1 GERMA-2 ET D'OXA-1 STANNA-2 CYCLOPENTENES-3 (ν en cm^{-1})

	Ge			Sn	
	$\nu(=CH)$	$\nu(C=C)$		$\nu(=CH)$	$\nu(C=C)$
IX	3047	1575	X	3038	1601
XI	3050	1570	XII	3026	1597
XIV	3048	1564	XVI	3021	1587
XV	3042	1568			

On note un abaissement de la fréquence $\nu(=CH)$ quand on compare des dérivés germaniés et stanniques isologues (Tableau 7).

De même, on remarque un déplacement important (Raman) de la vibration $\nu(C=C)$ en passant du cyclopentène [7] (1617 cm^{-1}) aux oxagerma- ou oxastannacyclopentènes.

La comparaison des fréquences $\nu(C=C)$ situées par Laane [8] à 1560 cm^{-1} dans le sila-1 cyclopentène-2 et à 1610 cm^{-1} dans le sila-1 cyclopentène-3 montre l'influence de la conjugaison ($p-d$) π sur ce mode de vibration.

Quand on passe des sila- aux oxagerma- ou oxastanna-cyclopentènes, l'élévation de la fréquence $\nu(C=C)$ s'expliquerait par la prédominance des effets électroniques sur les effets de masse. En effet, la taille des atomes d'étain et de germanium peut empêcher le recouvrement des orbitales $2p_\pi-5d_\pi$ [9] ou $2p_\pi-4d_\pi$ ce qui entraînerait une augmentation de la fréquence qui ne serait pas entièrement compensée par l'effet de masse.

B. Etude de la basicité des dérivés cycliques oxygénés du silicium du germanium et de l'étain

I. Spectrométrie infrarouge

Pour compléter notre étude structurale d'hétérocycles saturés ou insaturés renfermant un atome d'oxygène et un élément de la colonne IVB, nous avons déterminé par spectrographie infrarouge leur basicité vis à vis du méthanol.

La méthode consiste à mesurer les variations $\Delta\nu$ des fréquences d'absorption $\nu(OH)$ libre et $\nu(OH)$ associée du méthanol en solution dans le tétrachlorure de carbone contenant le composé à étudier.

Nous avons vérifié que les dérivés examinés ne réagissaient pas avec le méthanol dans les conditions de cette étude à l'exception de quelques oxastannacyclopentènes, comme nous le verrons.

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le Tableau 8. Nous avons indiqué dans le Tableau 9 les valeurs obtenues au cours de ce travail pour $(C_2H_5)_3GeOGe(C_2H_5)_3$, $(C_2H_5)_2Ge(O-n-C_8H_{17})_2$ et $(C_2H_5)_3GeOC_2H_5$ et celles déterminées précédemment [10], sur des métalloxanes R_3MOMR_3 et des dérivés monoalcoylés R_3MOR' et dialcoylés $R_2M(OR')_2$ du silicium, du germanium et de l'étain.

(a) Dérivés siliciés

On a montré [1] que le dérivé I fraîchement préparé, était monomère à

TABLEAU 8

ABAISSEMENTS DE FREQUENCES $\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$ OBSERVES POUR DES DERIVES ORGANOMETALLIQUES OXYGENES CYCLIQUES

(Concentration en composés 0.02 mole l^{-1} , en méthanol 0.05 mole l^{-1} , épaisseur de cellule 1.3 mm)

Composés du silicium	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$	Composés du germanium	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$	Composés de l'étain	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$
I	$0^a, 177^b$	II	259	III	0
IV	135	V	256	VI	0
VII	153	XIII	255	X	0
		VIII	255		
		IX	230		
		XI	235		
		XIV	244		

^a Fraichement préparé. ^b Au bout de quelques heures.

l'état gazeux et dimère de coordination à l'état liquide ou en solution. Il évolue ensuite pour donner un grand cycle à dix chaînons, puis des polymères.

Aucun déplacement appréciable n'a pu être enregistré pour une solution de I recueilli immédiatement après la distillation. Ceci paraît en accord avec l'hypothèse du dimère de coordination, les doublets de l'oxygène n'étant plus disponibles pour une association avec le méthanol.

Par contre, une nouvelle mesure, effectuée sur la même solution au bout

TABLEAU 9

ABAISSEMENTS DE FREQUENCES $\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$ OBSERVES POUR DES DERIVES ORGANOMETALLIQUES OXYGENES LINEAIRES (Épaisseur de cellule 1.3 mm)

Composés	M	R	R'	Concentrations		$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$
				Composé dans CCl_4 (mole l^{-1})	CH_3OH dans CCl_4 (mole l^{-1})	
R_3MOMR_3	Si	CH_3		0.5	0.05	73
	Si	$n\text{-C}_4\text{H}_9$		0.5	0.05	115
	Ge	CH_3		0.5	0.05	274
	Ge	C_2H_5		0.5	0.05	276
	Ge	$n\text{-C}_4\text{H}_9$		0.5	0.05	300
$\text{R}_2\text{M}(\text{OR}')_2$	Sn	$n\text{-C}_4\text{H}_9$		0.39	0.06	403
	Si	CH_3	CH_3	0.5	0.05	142
	Si	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	CH_3	0.5	0.05	144
	Ge	CH_3	CH_3	0.5	0.05	215
	Ge	C_2H_5	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	0.02	0.05	205
$\text{R}_3\text{MOR}'$	Ge	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	CH_3	0.5	0.05	224
	Sn	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	CH_3	0.02	0.05	315
	Si	CH_3	CH_3	0.5	0.05	153
	Si	CH_3	C_2H_5	0.5	0.05	157
	Si	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	CH_3	0.5	0.05	163
	Ge	CH_3	CH_3	0.5	0.05	245
	Ge	C_2H_5	C_2H_5	0.02	0.05	240
	Ge	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	CH_3	0.5	0.05	265
	Sn	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	CH_3	0.21	0.05	329

de quelques heures, indique un $\Delta\nu$ de 177 cm^{-1} , valeur montrant l'évolution rapide de ce composé vers les formes dimère à dix chaînons ou polymères.

Le Tableau 9 montre, en effet, que le basicité d'un alcoxyasilane linéaire provoque un abaissement de 160 cm^{-1} .

Les dérivés IV et VII se présentent essentiellement sous forme monomère quand ils viennent d'être préparés. Contrairement à ce que l'on attendait, étant donnée leur analogie de structure, on note une différence dans les valeurs $\Delta\nu$ qui pourrait s'expliquer, du fait de l'instabilité de ces composés, par des proportions plus importantes de la forme dimère de coordination dans le dérivé IV le moins stable.

(b) Dérivés germaniés

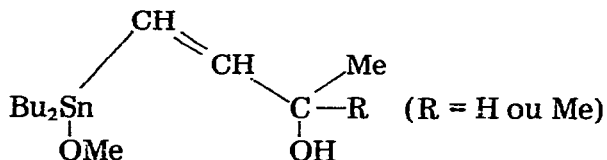
Le Tableau 8 montre que la basicité des oxagermacyclopentanes II, V, XIII et VIII est du même ordre de grandeur, quelles que soient les concentrations en dérivé germanié ce qui signifie que la nature et la position des substituants sur le cycle n'ont aucune influence sur la basicité de tels dérivés. La basicité serait supérieure à celle-ci de monoalcoxytrialkylgermanes et un peu plus faible que celle des germoxanes. Ceci confirme aussi la structure monomère de ces composés en solution.

En passant aux oxagermacyclopentènes IX, XI, XIV, nous notons une légère diminution de la basicité, la densité électronique au niveau de l'oxygène étant modifiée par suite de la présence dans le cycle d'une double liaison en β de l'oxygène. Cet effet serait beaucoup plus important si l'on avait une C=C en position α comme l'a montré Laane [8].

(c) Dérivés stanniques

L'impossibilité de mesurer la basicité des oxastannacyclopentanes polymères (solides) indique que le doublet de l'oxygène n'est pas disponible pour s'engager dans une liaison avec le méthanol. Il est donc vraisemblable, comme on l'a déjà envisagé [1], qu'il se forme une association intermoléculaire $\text{Sn} \leftarrow \text{O}$ rendant ces dérivés insolubles dans la plupart des solvants organiques usuels. Il en est de même pour le dérivé cyclopenténique X.

Par contre, dans les deux autres cyclopentènes XII et XVI qui sont liquides à température ordinaire, on note un fort déplacement des fréquences (environ 330 cm^{-1}) analogue à celui observé sur les alcoxytributylétains [10] (Tableau 9). On a pu vérifier que cette valeur correspondait non pas à la basicité d'un oxastannacyclopentène mais au $\Delta\nu$ de l'alcoxyétain formé après clivage par le méthanol.



Il ressort de cette étude que la basicité d'un germaoxacyclopentane est supérieure à celle d'un silaoxacyclopentane: $\text{I} < \text{IX} < \text{II}$.

Cette évolution doit être associée à la notion d'interaction de type $(p \rightarrow d)_\pi$ entre les orbitales d vacantes de l'atome M et les paires libres p dis-

ponibles de l'atome d'oxygène voisin: La taille des radicaux portés par le métal (Me, Et, Bu) peut aussi accroître la basicité des cycles. Les effets donneurs + *I* des substituants R augmentent l'électronégativité relative du métal [10] et rendent celui-ci moins apte à accepter des doublets *p*. Cet effet ne peut que renforcer l'évolution de basicité observée dans ces hétérocycles métallés.

Cette analyse confirme en outre les différentes structures des oxamétallo-cyclopentanes examinés ainsi que leurs évolutions, déjà mises en évidence par des études infrarouges antérieures.

II. Spectrométrie de RMN

Le problème de la structure peut également être abordé par une étude de RMN.

Il a été montré qu'un chélate d'euporium $\text{Eu}(\text{Fod})_3^*$ peut se complexer avec un hétéroatome (O, S, N) de certains composés. La présence d'euporium(III) paramagnétique dans de tels complexes exerce un "effet" à travers les liaisons (si leur nombre est relativement faible) et surtout à travers l'espace, qui se traduit en RMN par de forts déplacements paramagnétiques des protons situés au voisinage du site de complexation [13, 14].

TABLEAU 10

EFFETS DE $\text{Eu}(\text{Fod})_3$ SUR LE DEPLACEMENT CHIMIQUE DU GROUPE $\text{CH}_2(\text{O})$ D'UN OXAGERMACYCLOPENTANE (composé II)

Composé II	Rapport molaire $\text{Eu}(\text{Fod})_3/\text{soluté}$	$\delta(\text{O}-\text{CH}_2)$ (ppm)
pur + $\text{Eu}(\text{Fod})_3$	0.036	3.60 et 4.60
en solution dans CCl_4		3.61
en solution dans $\text{CCl}_4 + \text{Eu}(\text{Fod})_3$	0.036	4.26
en solution dans $\text{CCl}_4 + \text{Eu}(\text{Fod})_3$	0.15	5.56

Ainsi, l'examen des spectres RMN du diéthyl-2,2 oxa-1 germa-2 cyclopentane en présence d' $\text{Eu}(\text{Fod})_3$ permet de confirmer l'existence d'un équilibre entre la forme monomère et la forme dimère par association. En effet, en l'absence de solvant, il apparaît deux signaux $\text{O}-\text{CH}_2$ attribuables respectivement à la forme monomère et à la forme dimère. Le signal le plus déblindé (δ 4.60 ppm) doit correspondre au monomère car l'oxygène non engagé dans des liaisons datives avec d'autres molécules cycliques est alors aisément complexé par le sel d'euporium. Le triplet à 3.60 ppm est dû à la forme dimère associée, l'oxygène engagé dans une liaison de coordination ne se complexant pas ou très peu avec l' $\text{Eu}(\text{Fod})_3$.

Par contre, la dilution fait disparaître l'espèce associée au profit du monomère; on n'observe plus alors, en solution dans CCl_4 , qu'un signal $\text{O}-\text{CH}_2$ (δ 3.6 ppm) fortement déblindé en présence de l'agent complexant (δ 4.26 ppm).

Ces conclusions rejoignent celles obtenues par spectrométrie infrarouge

* Fod = heptafluoro-1,1,1,2,2,3,3 diméthyl-7,7 octanedionate-4,6.

[2], sur la présence de formes monomère et dimère dans l'oxagermacyclopentane pur.

Dans le cas du silicium l'étude est plus délicate. L'addition d' $\text{Eu}(\text{Fod})_3$ au diméthyl-2,2 oxa-1 sila-2 cyclopentane (rapport molaire $\text{Eu}(\text{Fod})_3/\text{soluté}$ 0.06) en solution dans CCl_4 induit une démultiplication du signal $\text{O}-\text{CH}_2$.

Les trois triplets ayant subi l'effet paramagnétique qui apparaissent nettement à 5.25, 4.86 et 4.20 ppm doivent provenir des formes non associées (monomère, dimère, polymères), tandis que le massif complexe centré à δ 3.65 ppm doit certainement être attribué aux formes associées correspondantes. Ce dernier serait dû à des protons méthyléniques en α de l'oxygène dont le déplacement chimique est peu affecté par la présence d' $\text{Eu}(\text{Fod})_3$ (en l'absence d' $\text{Eu}(\text{Fod})_3$ δ ($\text{O}-\text{CH}_2$) 3.60 ppm).

S'il est difficile de faire correspondre les divers signaux observés aux différentes structures, ces observations traduisent bien néanmoins l'instabilité particulière de cet oxasilacyclopentane, l'absence de substituants sur le cycle favorisant la dimérisation et la polymérisation.

Partie expérimentale

La préparation des composés étudiés a été décrite dans des articles précédents [1, 2]. Il en est de même des caractéristiques des spectrographes infrarouges (Leitz) et Raman (Coderg) et de leurs conditions d'utilisation [1, 2].

La méthode employée pour la détermination de la basicité à partir des spectres d'absorption a souvent été exposée [10, 11]. Elle consiste à enregistrer de 3650 à 3100 cm^{-1} le spectre de chacun des composés étudié en solution dans le tétrachlorure de carbone contenant du méthanol et de mesurer la différence $\Delta\nu$ (en cm^{-1}) entre les fréquences $\nu(\text{OH})$ libre et associée.

Les concentrations données dans les Tableaux 8 et 9, ont été choisies afin d'empêcher l'autoassociation du méthanol.

Le méthanol absolu a été préparé suivant la méthode habituelle et le tétrachlorure de carbone utilisé séché sur tamis moléculaire.

Pour éviter l'hydrolyse, les manipulations ont été effectuées en caisson anhydre sous atmosphère d'argon ou d'hélium.

Les spectres de RMN effectués en présence d' $\text{Eu}(\text{Fod})_3$ ont été enregistrés 30 minutes après mélange de l'oxamétalocyclopentane, en solution dans CCl_4 (ou non), avec le chélate $\text{Eu}(\text{Fod})_3$, sur spectromètre Varian T60 (référence interne TMS, température: 33°).

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, P. Gerval, M. Massol et J. Barrau, *J. Organometal. Chem.*, **74** (1974) 209.
- 2 A. Marchand, M. Massol, J. Barrau et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, **63** (1973) 175.
- 3 J. Satgé et G. Dousse, *Helv. Chim. Acta*, **55** (1972) 2406.
- 4 A. Marchand, M.T. Forel, M. Lebedeff et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, **26** (1971) 69.
- 5 M. Massol, J. Barrau et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, **25** (1970) 81.
- 6 M. Fouassier et M.T. Forel, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. B.* **274** (1972) 73.
- 7 W.C. Harris et C.T. Longshore, *J. Mol. Struct.*, **16** (1973) 187.
- 8 J. Laane, *J. Chem. Phys.*, **52** (1970) 358.
- 9 I.P. Gol'dshtein, E.N. Gur'yanova, N.N. Zemlyanskii, O.P. Syutkina, E.M. Panov et K.A. Kocheshkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, **10** (1967) 2115.
- 10 A. Marchand, J. Mendelsohn, M. Lebedeff et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, **17** (1969) 379.
- 11 R. West, L.S. Whatley et K.J. Lake, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83** (1961) 761.
- 12 E.W. Abel, D.A. Armitage et D.B. Brady, *Trans. Faraday Soc.*, **62** (1966) 3459.
- 13 C.C. Hinckley, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 5160.
J.K.M. Sanders et D.H. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 641.
J.W. de Haan et L.J.M. van de Ven, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 2703.
- 14 R. Caple et S.C. Kuo, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 4413.