

ÉTUDE STRUCTURALE D'HEXAALKYLDISILOXANES, ET DE TRIALKYLALCOXY- OU ARYLOXYSILANES

II*. INFLUENCE DES FACTEURS ÉLECTRONIQUES ET STÉRIQUES SUR LES ANGLES DE VALENCE DE L'OXYGÈNE DANS CES COMPOSÉS

M. BORDEAU, J. DÉDIER, É. FRAINNET

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

J.-P. FAYET et P. MAURET

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31077 Toulouse (France)

(Reçu le 19 mars 1973)

SUMMARY

Electronic and steric factors which influence oxygen valence angles in $R_3SiO\Sigma$ compounds ($\Sigma = R, Ar, SiR'_3$) have been analysed.

RÉSUMÉ

Les facteurs électronique et stérique, susceptibles de modifier les angles de valence de l'oxygène dans les composés de la forme $R_3Si O\Sigma$ ($\Sigma = R, Ar, SiR'_3$), ont été analysés.

INTRODUCTION

Les résultats que nous avons obtenus précédemment^{1,2} (cf. Tableau 1), montrent que l'angle de valence de l'oxygène est très déformable. Nous allons, dans ce qui suit, essayer d'analyser les deux principaux facteurs qui peuvent modifier cet angle, à savoir: (1°) la faculté d'un substituant tel qu'un atome de silicium ou un cycle aromatique, d'entrer en conjugaison avec un doublet électronique de l'atome d'oxygène et (2°) les effets stériques des différents substituants.

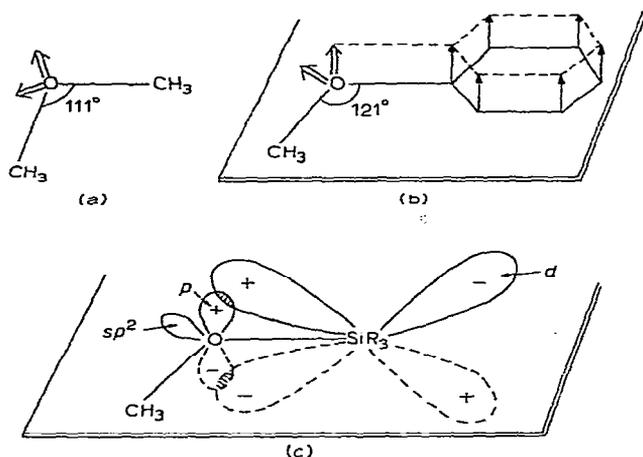
I. Structure électronique des composés oxygénés de la forme $\Sigma O\Sigma'$ ($\Sigma, \Sigma' = R, Ar, SiR'_3$)

L'angle $C_{31}OC_{31}$ des éthers-oxydes linéaires aliphatiques est égal à 111° ¹, ce qui signifie que l'oxygène est dans un état d'hybridation proche de sp^3 (Fig. 1a),

* Pour partie I voir réf. 2.

TABLEAU 1

	$\text{SiOC}^{2,3}$		$\text{SiOSi}^{2,3}$
MeOMe	$111^\circ 43'4$	$\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$	$144 \pm 0.9^\circ 6$
H_3SiOMe	$121 \pm 1^\circ 5$	$\left. \begin{array}{l} \text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3 \\ \text{Me}_3\text{SiOSiEt}_3 \\ \text{Et}_3\text{SiOSiEt}_3 \\ \text{Me}_3\text{SiOSiPr}_3 \\ \text{Et}_3\text{SiOSiPr}_3 \\ \text{Pr}_3\text{SiOSiPr}_3 \end{array} \right\}$	$155 \pm 2^\circ$
Me_3SiOMe	$117 \pm 3^\circ$		
Et_3SiOMe	$121 \pm 3^\circ$		
Pr_3SiOMe	$123 \pm 3^\circ$		
$\text{Me}_3\text{SiO-t-Bu}$	$127 \pm 3^\circ$		
$\text{Et}_3\text{SiO-t-Bu}$	$127 \pm 3^\circ$	PhOMe	$121^\circ 1,2$
$\text{Pr}_3\text{SiO-t-Bu}$	$127 \pm 3^\circ$		
Me_3SiOPh	$139 \pm 5^\circ$		
Et_3SiOPh	$139 \pm 5^\circ$		
Pr_3SiOPh	$140 \pm 5^\circ$		

Fig. 1. Structures électroniques et angles de l'oxygène de MeOMe, MeOPh et R_3SiOMe .

les axes des orbitales portant les doublets électroniques formant, entre eux et avec ceux des liaisons O-C, un angle proche de 110° (dans les schémas (a) et (b) de la Fig. 1 nous utilisons un symbolisme⁷ où les électrons sont représentés par une flèche et les doublets électroniques par une double flèche dirigée suivant le grand axe de l'orbitale atomique correspondante).

Quand on remplace un atome de carbone par un groupement phényle, l'angle $\text{C}_{ar}\text{OC}_{al}$ devient égal à 121° ; cette valeur a été obtenue à l'état cristallin dans le cas du *para*-diméthoxybenzène⁸; nous avons considéré que cet angle se conservait dans l'anisole¹; on trouve également 121° quand l'oxygène est remplacé par l'azote, dans le cas de l'acétanilide⁹. La valeur de l'angle correspond à un atome d'oxygène hybridé en sp^2 ; le doublet occupant l'orbitale p pure, perpendiculaire au plan COC, a la possibilité de se conjuguer avec les orbitales p du cycle aromatique; la conjugaison est maximale quand les axes de ces orbitales sont parallèles, c'est-à-dire lorsque la molécule est plane (*cf.* Fig. 1b). On a effectivement observé cette coplanéité dans le cas des composés précédents à l'état cristallin^{8,9}.

La présence d'un groupement silicié sur l'oxygène dilate son angle de valence par rapport à celui des éthers-oxydes, de la même manière qu'un groupe phényle.

Nous avons obtenu ainsi dans les trialkylméthoxysilanes, un angle SiOC_{al} d'environ 120° (hybridation sp^2) (Fig. 1c); ce résultat est en parfait accord avec la diffraction électronique qui a conduit récemment à un angle de 121° pour H_3SiOMe^5 .

Pour interpréter cette forte valeur de l'angle de l'oxygène, nous sommes amenés à considérer que l'atome de silicium utilise une orbitale $3d$ vide mais d'énergie relativement basse, pour créer une liaison du type $(p \rightarrow d)\pi$ avec le doublet p de l'oxygène. Pour qu'un recouvrement latéral de ce type conduise à une liaison, il faut que l'énergie de l'orbitale $3d$ de l'atome de silicium ne soit pas trop élevée par rapport à celle de l'orbitale $2p$ de l'atome d'oxygène. Il faut en plus que ces orbitales soient de même symétrie π .

Le système $\text{R}_3\text{Si}-\text{O}$ appartenant au groupe de points C_{3v} , les cinq orbitales d de l'atome de silicium se transforment en $a_1 + e + e$, l'orbitale a_1 étant dz^2 , une paire dégénérée étant d_{xz} et d_{yz} (toutes deux de symétrie π par rapport à la liaison $\text{Si}-\text{O}$) et l'autre paire dégénérée étant d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$ toutes deux de symétrie δ par rapport à la liaison $\text{Si}-\text{O}^{10}$. Une paire libre de l'oxygène occupant une orbitale de symétrie π par rapport à la liaison $\text{Si}-\text{O}$ pourra donc se combiner soit avec d_{xz} soit avec d_{yz} (Fig. 2).

L'angle expérimental de l'oxygène dans les disiloxanes est encore supérieur à celui des alcoxysilanes aliphatiques: 144° pour $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}$ (déterminé par diffraction électronique^{11,6} et 155° pour $\text{R}_3\text{SiOSiR}'_3$ avec R et R' égaux à Me , Et ou Pr^2 ; il semble donc que l'adjonction d'un deuxième atome de silicium sur l'oxygène, crée une deuxième liaison $(p \rightarrow d)\pi$, ce qui a pour effet de provoquer une nouvelle dilatation de l'angle valentiel. Pour $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}$ ce facteur intervient seul; par contre, pour $\text{R}_3\text{SiOSiR}'_3$ l'angle SiOSi paraît être imposé par l'effet stérique des groupements alkyles, ce dernier nécessitant un angle supérieur à celui correspondant aux deux liaisons $(p \rightarrow d)\pi$ $\text{Si}-\text{O}$ dans $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}$.

Cette captation des doublets électroniques de l'oxygène par un ou deux atomes de silicium pour former une ou deux liaisons $(p \rightarrow d)\pi$, est en accord avec l'évolution des basicités, au sens de Lewis, des éthers-oxydes, des alcoxysilanes et des disiloxanes. En effet, ces dernières ont été mises en évidence à partir des associations que ces composés forment par liaison hydrogène avec des acides faibles tels que le

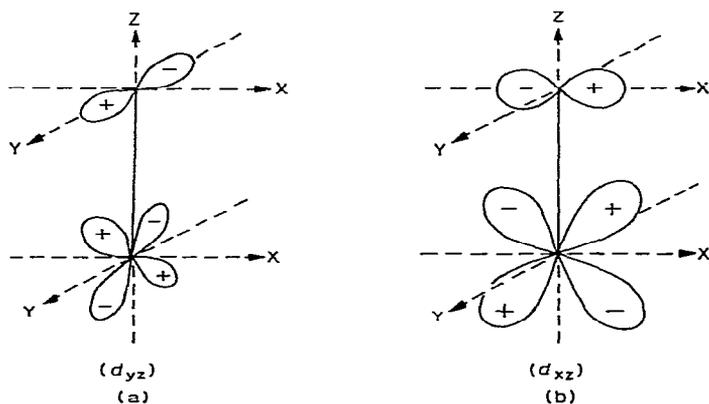


Fig. 2. Orbitales d pouvant intervenir dans la liaison $(p \rightarrow d)\pi$.

phénol, le chloroforme deutérié, l'*ortho*-crésol, le pyrrole ou le méthanol^{1,2}; elles varient dans l'ordre: $\text{COC} > \text{SiOC} \gg \text{SiOSi}$.

On peut se demander de quelle façon s'effectuent ces deux liaisons ($p \rightarrow d$) π dans les disiloxanes. Il semble qu'a priori il soit possible d'envisager les deux modèles suivants (Fig. 3): soit un premier modèle¹² dans lequel les deux orbitales d vacantes appartenant aux deux atomes de silicium recouvrent la même orbitale de doublet de l'oxygène (Fig. 3a); on aurait dans ce cas, conjugaison sur l'ensemble du système SiOSi; soit, un second modèle¹³ dans lequel chaque orbitale de doublet de l'oxygène est recouverte par une orbitale d'un atome de silicium (Fig. 3b); dans ce cas, les deux liaisons ($p \rightarrow d$) π ont une structure qui rappelle celle des liaisons π de l'allène (Fig. 3c)⁷, c'est-à-dire qu'elles forment deux liaisons équivalentes, situées dans deux plans presque orthogonaux en raison, comme nous allons le voir, de l'hybridation de l'oxygène très proche de sp .

L'angle SiOSi dans $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}$ étant de 144° , le degré d'hybridation des orbitales des liaisons O-Si de l'oxygène est intermédiaire entre sp^2 et sp , ces deux formes

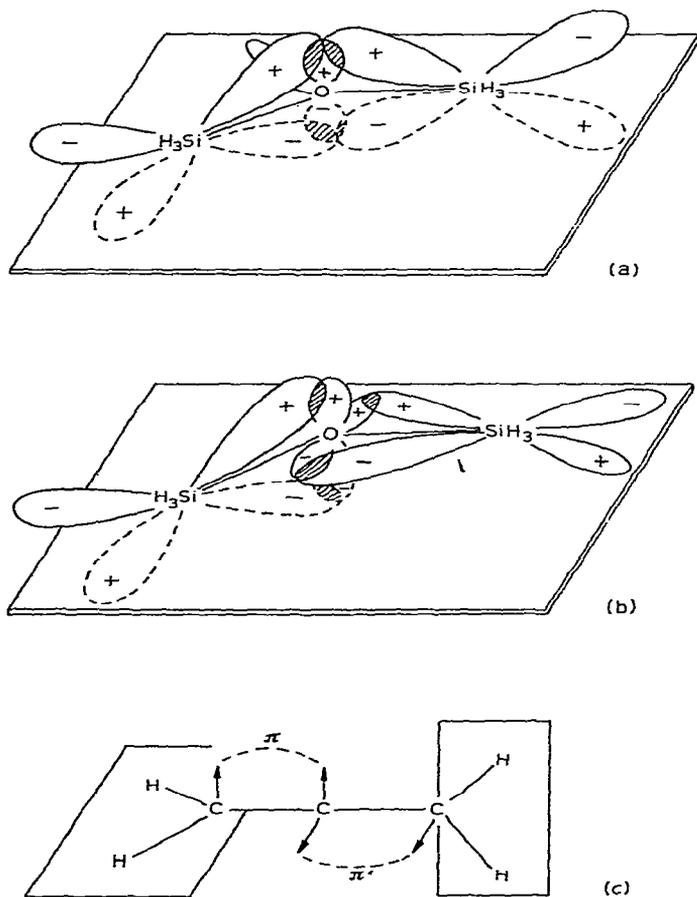


Fig. 3. Structures possibles pour le disiloxane; comparaison avec l'allène. (a) conjugaison sur l'ensemble du système SiOSi; (b) liaisons ($p \rightarrow d$) π équivalentes; (c) liaisons π indépendantes.

limites correspondant à des angles respectivement de 120° et 180° . Nous allons dans ce qui suit, essayer de préciser cet état d'hybridation.

Les orbitales des liaisons O-Si de l'oxygène sont de la forme $s + \lambda_i p_i$ et $s + \lambda_j p_j$; de même, les orbitales porteuses des doublets électroniques sont de la forme $s + \lambda_k p_k$ et $s + \lambda_l p_l$; $\lambda_i, \lambda_j, \lambda_k, \lambda_l$, quelquefois appelés "coefficients de mélange", représentent les poids des contributions de p et de s dans l'hybride^{15 a 19} (p_i, p_j, p_k, p_l représentent les orbitales p pointant dans les directions i, j, k, l (Fig. 4b). Deux orbitales indépendantes, par exemple celles des liaisons O-Si dont les axes font un angle $\theta_{ij} = \text{SiOSi}$ (Fig. 4b), seront orthogonales si $\int (s + \lambda_i p_i)(s + \lambda_j p_j) d\tau = 0$ et par suite si $1 + \lambda_i \lambda_j \cos \theta_{ij} = 0$; si les deux hybrides sont équivalentes $\lambda_i = \lambda_j$ et l'équation précédente se réduit à: $1 + \lambda_i^2 \cos \theta_{ij} = 0$.

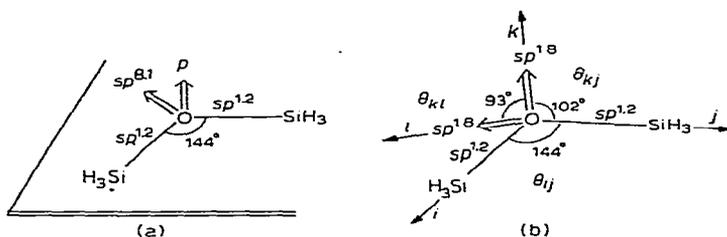


Fig. 4.

Le pourcentage de forme s (ou caractère s) dans l'une de ces deux orbitales hybrides, est égal à $1/(1 + \lambda_i^2)$. Nous savons d'autre part que la somme des caractères s des orbitales de l'oxygène est égale à 1 soit: $\sum_q 1/(1 + \lambda_q^2) = 1$, ($q = i, j, k, l$). On notera par convention l'hybridation de l'orbitale i par: $sp^{\lambda_i^2}$, λ_i^2 étant appelé "l'indice d'hybridation".

Nous allons envisager les deux possibilités d'hybridation de l'oxygène dans $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}$, correspondant aux structures (a) et (b) de la Fig. 3.

(a) Dans le cas de la Fig. 3a, une orbitale de paire de l'oxygène joue un rôle prépondérant en étant, à elle seule, conjuguée avec les deux orbitales d des atomes de silicium. Pour que son recouvrement avec ces orbitales d soit maximum, il faut qu'elle corresponde à une orbitale p_z pure. Il reste donc à hybrider une orbitale s et 3 orbitales p pour décrire la structure électronique de l'oxygène. Nous avons obtenu ainsi pour les orbitales des liaisons Si-O: $\lambda_i^2 = 1.2$, donc une hybridation $sp^{1.2}$. La somme des caractères s des orbitales de l'oxygène devant être égale à 1, on a: $2/(1 + \lambda_i^2) + 1/(1 + \lambda_l^2) = 1$ (λ_l^2 correspondant à l'orbitale l de doublet hybride; cf. Fig. 4) connaissant λ_i^2 , on en déduit que $\lambda_l^2 = 8.1$, ce qui correspond à une hybridation de l'orbitale du second doublet en $sp^{8.1}$ (Fig. 4a). Par ailleurs l'orbitale p_z est perpendiculaire au plan des trois autres orbitales hybrides.

(b) dans le cas de la Fig. 3b, les deux orbitales de doublets jouent le même rôle, donc doivent être dans des états d'hybridation et d'énergie identiques. Ceci nous amène à hybrider les quatre orbitales s, p_x, p_y et p_z de l'oxygène.

L'hybridation des orbitales des liaisons Si-O est inchangée donc toujours $sp^{1.2}$. La somme des caractères s étant encore égale à 1 on a: $2/(1 + \lambda_i^2) + 2/(1 + \lambda_l^2) = 1$, d'où $\lambda_l^2 = 18$; les doublets se trouvent donc dans un état d'hybridation sp^{18} correspondant à un très fort caractère p .

Il y a dans ce cas, trois angles à considérer : θ_{ij} , θ_{ki} et θ_{kj} (cf. Fig. 4b) reliés par la relation¹⁶ $\cos \theta_{kj} = -\cos \frac{1}{2}\theta_{ij} \cos \frac{1}{2}\theta_{ki}$; sachant que $\cos \theta_{ki} = -1/\lambda_i^2$ nous avons obtenu : $\theta_{ki} = 93^\circ$ et $\theta_{kj} = 102^\circ$ (Fig. 4b). θ_{ki} étant légèrement supérieur à 90° , il y a, dans cette structure, un peu moins de répulsion électronique entre les paires du fait de l'angle un peu plus ouvert que dans le cas de la Fig. 3a.

La description des deux structures électroniques possibles des hexaalkyl-disiloxanes $R_3SiOSiR'_3$ (R et R' = Me, Et, Pr) correspondant aux Fig. 3a et 3b a été reportée dans les Fig. 5a et 5b. Il ressort que dans ces composés, l'oxygène est encore plus voisin de l'hybridation *sp*.

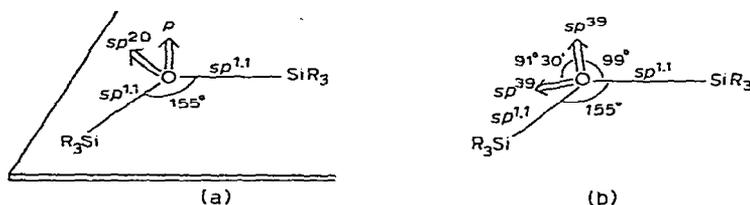


Fig. 5.

Nous verrons dans un prochain mémoire que la diffusion Rayleigh dépolariée peut apporter un élément essentiel concernant la structure de ce système SiOSi. En effet, nous avons observé³ que l'anisotropie optique du groupe Me_3Si-O est la même, que ce groupe soit engagé dans un alcoxysilane ou dans un disiloxane. Ceci signifie qu'il n'y a pas d'augmentation importante de la mobilité électronique le long de la liaison Si-O dans l'hexaméthylidisiloxane donc infirme l'hypothèse de la conjugaison sur tout le système SiOSi (Fig. 3a) et est tout à fait en faveur de la structure possédant deux liaisons ($p \rightarrow d$) π équivalentes (Fig. 3b).

Dans le cas de la structure Si-O-Ph, comme dans le cas de la structure Si-O-Si, les doublets électroniques de l'oxygène peuvent être sollicités des deux côtés: d'une part pour former une liaison ($p \rightarrow d$) π avec le silicium et d'autre part pour entrer en conjugaison avec le cycle aromatique; il semblerait donc logique d'attendre, comme dans le cas des siloxanes, une dilatation de l'angle de valence de l'oxygène par rapport aux alcoxysilanes et aux éthers-oxydes de la forme Ph-OR. Nous avons effectivement obtenu un angle $SiOC_{ar}$ de $139 \pm 5^\circ$, supérieur aux angles $SiOC_{al}$ et $C_{ar}OC_{al}$ voisins de 120° .

Nous remarquerons que dans l'oxyde de diphenyle Ph_2O , l'angle $C_{ar}OC_{ar}$ est d'environ 120° ²⁰ et ²¹; il est égal à l'angle $C_{ar}OC_{al}$, donc dans ce cas on n'observe pas de dilatation.

Lorsqu'un groupement phényle est remplacé par un atome de silicium, le caractère de double liaison de la liaison O-M correspondante se trouve augmenté. En effet, le caractère de double liaison de la liaison O-Si (0.33) est supérieur à celui de la liaison O- C_{ar} (0.25) dans le phénoxytriméthylsilane (ces valeurs ont été calculées par la méthode de Pariser-Parr-Pople à partir des données du spectre ultraviolet de $PhOSiMe_3$ ¹¹).

Nous venons de voir que l'angle valentiel de l'oxygène se dilate lorsque l'on passe des éthers-oxydes aux méthoxysilanes puis au disiloxane, c'est-à-dire lorsqu'il intervient un caractère de double liaison pour l'une puis pour les deux liaisons de

l'oxygène. Ceci est donc en faveur d'un angle de l'oxygène plus fort dans PhOSiMe_3 que dans Ph_2O .

Là aussi, nous pouvons envisager, a priori, quatre formes particulières, théoriquement possibles, pour décrire la structure électronique des phénoxysilanes (Fig. 6):

(a) Une forme plane dans laquelle le doublet p libre de l'oxygène entre en conjugaison d'une part avec le cycle aromatique et d'autre part avec l'atome de silicium (Fig. 6a);

(b) Une autre forme plane dans laquelle la liaison $(p \rightarrow d)\pi$ formée avec le deuxième doublet n'est pas conjuguée avec le cycle aromatique et rappelle la structure SiOSi (Fig. 6b):

(c) Une forme gauche à environ 90° (angle dièdre entre les plans SiOC et le cycle aromatique) pouvant être conjuguée sur l'ensemble du système SiOPh (Fig. 6c);

(d) Une autre forme gauche dans laquelle la liaison $(p \rightarrow d)\pi$ n'est pas conjuguée avec le cycle aromatique (Fig. 6d).

Les structures (a) et (c) de la Fig. 6 (formes conjuguées) possèdent une orbitale de doublet prépondérante. Dans les formes (b) et (d) les deux recouvrements, l'un avec le cycle aromatique et l'autre avec le silicium, sont également très différents. On ne peut donc en toute rigueur, envisager ici une hybridation de l'oxygène mettant en jeu quatre orbitales identiques deux à deux. Vraisemblablement, un doublet

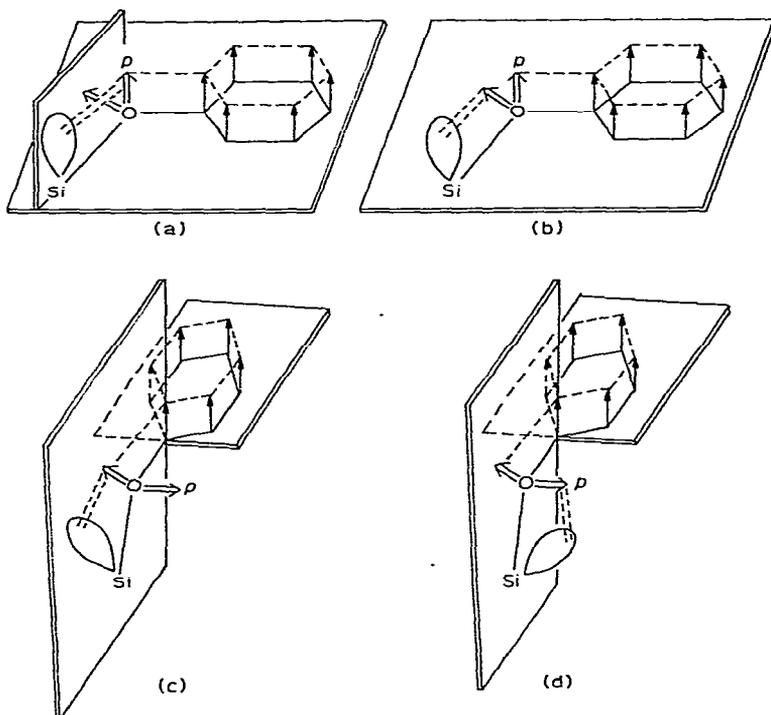
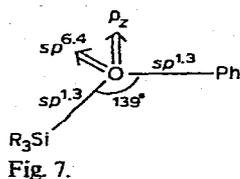


Fig. 6. Pour clarifier les schémas, nous n'avons représenté qu'un seul lobe de l'orbitale d de l'atome de silicium.

occupe l'orbitale p_z pure qui assure le meilleur recouvrement avec le cycle aromatique (a et b). Nous pourrions avoir une représentation approchée de l'hybridation de l'oxygène dans les phénoxysilanes en hybridant les trois autres orbitales (s , p_x , p_y) et en supposant en première approximation, que les orbitales des liaisons O-Si et O-C sont identiques (cf. Fig. 7).



La conjugaison du groupe phényle avec le doublet $sp^{6.4}$ de l'oxygène dans les formes gauches (Fig. 6c ou d) se fera moins bien qu'avec le doublet p dans les formes planes (Fig. 6a ou b); toutefois elle correspondra également à un puits de potentiel.

Il est encore difficile de dire s'il y a libre rotation du groupement R_3Si-O autour de la liaison O-C ou si les phénoxysilanes existent à température ambiante, sous forme de mélange des deux isomères correspondant aux deux puits de potentiel, c'est-à-dire d'une forme plane et d'une forme gauche.

Cette dernière possibilité est loin d'être exclue étant donné que l'on connaît l'existence d'isomères de ce type dans des composés tels que l'oxyde de méthyle et de vinyle (Fig. 8) et l'oxyde de vinyle et de triméthylsilyle.

Ainsi, Le Fèvre et coll., à partir de l'effet Kerr et du moment dipolaire de l'oxyde de méthyle et de vinyle, ont trouvé environ 50% de forme *s-cis* et 50% de forme gauche à 80°²²; d'autre part, Owen et coll. ont montré l'existence de ces deux isomères par infrarouge^{23,24} et, après avoir précisé la structure du *s-cis* par

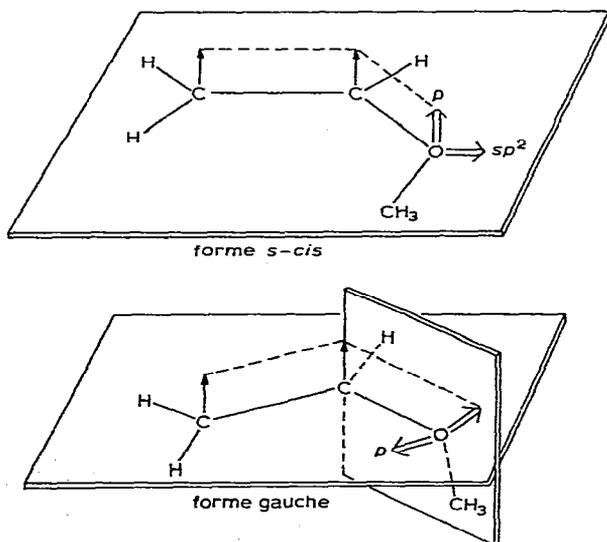


Fig. 8.

microondes²⁵, ont pu calculer leurs pourcentages respectifs à partir des données du spectre de diffraction électronique²⁶: Ils ont obtenu 64% de *s-cis* et 36% de gauche. Nous avons également montré au laboratoire par infrarouge et par diffusion Rayleigh dépolarisée²⁷ l'existence de ces isomères dans les énoxysilanes, pour lesquels la forme gauche existe à température ambiante dans une proportion non négligeable.

Il serait intéressant de connaître la conformation des phénoxy-silanes à très basse température à l'état cristallin; dans ces conditions la forme plane la plus stable devrait être prépondérante, sinon unique.

Il est encore difficile de savoir s'il y a conjugaison ou non sur les huit atomes du squelette des phénoxy-silanes. Une étude RMN des déplacements chimiques des protons aromatiques des composés de la forme PhOR (R=H, Me, SiH₃, GeH₃) effectuée par Glidewell penche pour la non conjugaison²⁸; cependant, cette méthode est très peu précise. Par contre, le spectre ultraviolet du phénoxytriméthylsilane ainsi qu'un calcul de la structure électronique de ce composé par la méthode de Pariser-Parr-Pople effectués par Nagy et Hencsei sont en faveur de la forme conjuguée à 8 centres^{11,29}.

Remarque:

Glidewell et coll. ont obtenu par diffraction électronique pour H₃SiOPh, un angle SiOC_{ar} de 121° et un angle dièdre de 68° entre le plan SiOC et celui du cycle aromatique³⁰. Il y a donc désaccord avec l'angle SiOC_{ar} de 139 ± 5° que nous avons déterminé.

Nous remarquerons toutefois que, bien que cette technique soit très sûre pour les molécules simples, elle le devient beaucoup moins lorsque le nombre d'atomes est important, en raison des nombreux paramètres qui interviennent et qui peuvent se compenser mutuellement. Il y a souvent plusieurs jeux de solutions possibles et rien ne prouve que l'un ne corresponde pas à un angle SiOC dans la zone 139 ± 5°. D'autre part, ces auteurs tirent leurs conclusions d'un spectre calculé en soustrayant les pics dûs au groupe phényle bien connu, ce qui est une méthode valable mathématiquement, mais, qui, physiquement accroît l'erreur expérimentale. Enfin, dans l'interprétation de leurs spectres de diffraction électronique, ces auteurs n'ont pas tenu compte de la possibilité d'existence de deux isomères plan et gauche; de ce fait, les angles qu'ils ont obtenus en ne considérant qu'une structure possible, ne représentent peut-être qu'une valeur moyenne entre les deux formes limites.

Il est intéressant de remarquer ici que le moment dipolaire, non sensible à ces isomères de rotation, nous a permis d'accéder directement à l'angle valentiel SiOC_{ar}. En fait, il n'est pas impossible que l'angle de l'oxygène varie un peu entre la forme plane et la forme gauche, la conjugaison étant différente; la valeur que nous avons obtenue constitue donc vraisemblablement une valeur moyenne.

II. Influence de l'encombrement stérique sur les angles SiOC et SiOSi

On remarquera tout d'abord que dans une série de composés homologues, R₃SiOΣ, dans laquelle Σ est le même, les groupements R portés par l'atome de silicium n'ont aucune influence sur l'angle de valence de l'oxygène. Ainsi les méthoxy-silanes R₃SiOMe (R=H, Me, Et, Pr) ont tous un angle de l'ordre de 121°; de même pour R=Me, Et, Pr, les *t*-butoxysilanes R₃SiO-*t*-Bu, les phénoxy-silanes R₃SiOPh et les hexaalkyldisiloxanes R₃SiOSiR'₃ ont des angles constants voisins respectivement de 127°, 139° et 155° (cf. Tableau 1; joue R₃SiOSiR'₃, Σ=SiR'₃ avec R'=Me, Et, Pr

et R' joue en fait le même rôle que R). Une seule exception, lorsque l'on passe de $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$ à $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$, l'angle SiOSi passe de 144° à 155° , ce qui, vraisemblablement est dû à l'encombrement stérique des groupements méthyles.

L'effet stérique des groupements carbonés R' des alcoxysilanes aliphatiques $\text{R}_3\text{SiOR}'$ est plus important: ainsi, lorsque l'on passe des méthoxysilanes R_3SiOMe aux t-butoxysilanes $\text{R}_3\text{SiO-t-Bu}$, l'angle SiOC_{al} passe d'environ 120° à environ 127° quel que soit R (*cf.* Tableau 1).

CONCLUSION

En conclusion, l'angle de valence de l'oxygène dans les composés de la forme $\text{R}_3\text{SiO}\Sigma$ ($\Sigma = \text{R, Ar, SiR}'_3$) s'est avéré très déformable; nous avons en conséquence étudié les deux facteurs (électronique et stérique) qui peuvent modifier cet angle:

(a) La faculté que présente un atome de silicium ou un cycle aromatique d'entrer en conjugaison avec un doublet électronique de l'atome d'oxygène (par recouvrement $(p \rightarrow d)\pi$ ou $(p \rightarrow p)\pi$), provoque une dilatation de l'angle valentiel de l'oxygène par rapport à celui qu'il a dans Me_2O .

(b) Les effets stériques différents des substituants interviennent également: si, dans la série des alcoxysilanes aliphatiques $\text{R}_3\text{SiOR}'$, l'influence des substituants R sur l'angle SiOC reste très faible voire nulle pour un groupe R' donné, par contre cet angle se révèle plus sensible à l'encombrement stérique du groupe R'; ainsi, il passe de 120° pour $\text{R}' = \text{Me}$ à 127° pour $\text{R}' = \text{t-Bu}$. L'angle SiOSi de $\text{R}_3\text{SiOSiR}'_3$ (155° pour $\text{R} = \text{Me, Et, Pr}$) est supérieur à celui de $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$ (144°) en raison vraisemblablement de l'encombrement stérique des groupements alkyles.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. C. Vertut, J. P. Fayet, P. Mauret, M. Bordeau, J. Dedier et È. Frainnet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 166.
- 2 M. Bordeau, J. Dedier, È. Frainnet, J. P. Fayet et P. Mauret; *J. Organometal. Chem.*, 59 (1973) 125.
- 3 M. Bordeau, *Thèse de 3me cycle*, Bordeaux, 1972.
- 4 U. Blukis, P. H. Kasai et R. J. Myers, *J. Chem. Phys.*, 38 (1963) 2753.
- 5 C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, B. Beagley et J. M. Freeman, *J. Mol. Struct.* 5 (1970) 417.
- 6 A. Almenningen, O. Bastiansen, V. Ewing, K. Hedberg et M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.*, 17 (1963) 2455.
- 7 (a) Julg, *Chimie Quantique*, 2me éd., Dunod, Paris, 1967. (b) *idem*, p. 33.
- 8 T. H. Goodwin, M. Przykylaska et J. M. Robertson, *Acta Crystallogr.*, 3 (1950) 279.
- 9 C. J. Brown, *Acta Crystallogr.*, 21 (1966) 442.
- 10 E. A. V. Ebsworth, dans A. G. MacDiarmid, (Réd.) *Organometallic Compounds of the Group IV Elements*, Marcel Dekker, New York, 1968, p. 1.
- 11 D. W. J. Cruickshank, *J. Chem. Soc.*, (1961) 5486.
- 12 R. West, L. S. Whatley et K. J. Lake, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 761.
- 13 R. Varma, A. G. MacDiarmid et J. G. Miller, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1754.
- 14 M. J. S. Dewar, E. A. C. Lucken, M. A. Whitehead; *J. Chem. Soc.*, (1960) 2423.
- 15 C. A. Coulson, *Valence*, Oxford University Press, London, 2me éd., 1961.
- 16 Kurt Mislow, *Introduction to Stereochemistry*, W. A. Benjamin Inc., New York, Amsterdam, 1965.
- 17 J. H. Gibbs, *J. Phys. Chem.*, 59 (1955) 644.
- 18 A. Julg et O. Julg, *Exercices de Chimie Quantique*, Dunod, Paris, 1967, p. 17.
- 19 J. P. Fayet et P. Mauret, *J. Chim. Phys.*, 68 (1971) 156; J. P. Fayet, *Thèse Doctorat es Sciences*, Toulouse, 1972.
- 20 N. J. Leonard et L. E. Sutton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70 (1948) 1564.

- 21 C. P. Smyth et W. S. Walls, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54 (1932) 3230.
- 22 M. J. Aroney, R. J. W. le Fèvre, G. L. D. Ritchie et J. D. Saxby, *Austral. J. Chem.*, 22 (1969) 1539.
- 23 N. L. Owen et N. Sheppard, *Trans. Faraday Soc.*, 60 (1964) 634.
- 24 N. L. Owen et N. Sheppard, *Spectrochim. Acta*, 22 (1966) 1101.
- 25 P. Cahill, L. P. Gold et N. L. Owen, *J. Chem. Phys.*, 48 (1968) 1620.
- 26 N. L. Owen et H. M. Seip, *Chem. Phys. Lett.*, 5 (1970) 162.
- 27 J. Dedier. Travaux non publiés, en collaboration avec M. T. Forel et É. Frainnet pour l'infrarouge et avec P. Bothorel, M. Bordeau et É. Frainnet pour la D.R.D.
- 28 G. Glidewell, D. W. H. Rankin et G. M. Sheldrick, *Trans. Faraday Soc.*, 65 (1969) 2801.
- 29 J. Nagy et P. Hencsei, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 285.
- 30 G. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, B. Beagley et J. M. Freeman, *Trans. Faraday Soc.*, 65 (1969) 2621.