

## ÉTUDE STRUCTURALE D'HEXAALKYLDISILOXANES ET DE TRIALKYLALCOXYSILANES

### III. DETERMINATION PAR DIFFUSION RAYLEIGH DEPOLARISÉE DES ANISOTROPIES OPTIQUES DES GROUPES t-Bu-O ET R<sub>3</sub>Si-O (R = Me, Et, Pr).

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)*

et P. BOTHOREL

*Centre de recherches Paul Pascal, Domaine Universitaire, 33400 Talence (France)*

(Reçu le 19 mars 1973)

#### SUMMARY

Molecular optical anisotropies of some ethers, alcoxysilanes and disiloxanes have been measured both in cyclohexane solution and in pure liquid state, using depolarized light scattering. Optical anisotropies of the t-Bu-O and R<sub>3</sub>Si-O groups (R = Me, Et, Pr) were deduced assuming an  $\infty$ -fold symmetry axis for the groups. The difference of optical anisotropy between the Si-C and Si-O bonds has been evaluated. The optical anisotropy invariability of the Me<sub>3</sub>Si-O group has been taken to be indicative of the lack of conjugation between the two ( $p \rightarrow d$ ) $\pi$  bonds of the Si-O-Si system.

It has also been shown for the Et<sub>3</sub>Si-O and Pr<sub>3</sub>Si-O groups that the absolute value of the optical anisotropy decreases when the steric hindrance of the antagonist group increases.

#### RÉSUMÉ

Les anisotropies optiques moléculaires,  $\gamma^2$ , de quelques éthers-oxydes, alcoxysilanes et disiloxanes, pris en solution dans le cyclohexane et à l'état de liquide pur, ont été déterminées par diffusion Rayleigh dépolarisée; on en a déduit les anisotropies optiques des groupes t-Bu-O et R<sub>3</sub>Si-O (R = Me, Et, Pr) ces derniers étant tous, en première approximation, supposés de révolution; la différence entre les anisotropies optiques des liaisons Si-C et Si-O a été évaluée. L'invariance de l'anisotropie optique du groupe Me<sub>3</sub>Si-O peut être interprétée par l'absence de conjugaison entre les deux liaisons ( $p \rightarrow d$ ) $\pi$  du système Si-O-Si. Il a été observé, d'autre part, que la valeur absolue des anisotropies optiques des groupes Et<sub>3</sub>Si-O et Pr<sub>3</sub>Si-O diminue lorsque l'encombrement stérique du groupe antagoniste augmente.

## INTRODUCTION

Afin d'étudier la structure de divers composés organiques du silicium synthétisés au laboratoire, nous avons envisagé de faire appel à une technique particulièrement sensible à la géométrie moléculaire: la diffusion Rayleigh dépolarisée (DRD).

Cette technique, décrite par ailleurs<sup>1 à 4</sup>, permet de déterminer avec précision l'anisotropie optique moléculaire,  $\gamma^2$ , grandeur très sensible à la structure électronique et à la conformation de la molécule, définie par l'expression:

$$\gamma^2 = \frac{1}{2} \{ (\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 \} + 3 \{ \alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2 \} \quad (1)$$

où les termes en  $\alpha$  représentent les composantes du tenseur de polarisabilité moléculaire  $\underline{\alpha}$  relatif à un système d'axes rectangulaires de référence Oxyz de la molécule:

$$\underline{\alpha} = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{vmatrix} \quad (2)$$

Si l'on se place loin des bandes d'absorption de la molécule, ce qui est généralement le cas en DRD, ce tenseur est symétrique<sup>5</sup>. Dans le cas où le tenseur  $\underline{\alpha}$  est diagonal, l'anisotropie optique moléculaire prend la forme<sup>4</sup>:

$$\gamma^2 = \frac{(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2}{2} \quad (3)$$

où  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{zz}$  sont les polarisabilités optiques principales de la molécule. Si l'on peut caractériser chaque liaison atomique d'une molécule par un tenseur de polarisabilité\*, il est possible de calculer l'anisotropie optique moléculaire d'un composé à partir des polarisabilités optiques principales de toutes les liaisons présentes dans la molécule<sup>10</sup>. Si une liaison atomique A-B possède une symétrie de révolution, on pourra définir l'anisotropie optique de cette liaison par l'expression:

$$\gamma(A-B) = \alpha_{\parallel}^{A-B} - \alpha_{\perp}^{A-B} \quad (4)$$

$\alpha_{\parallel}^{A-B}$  et  $\alpha_{\perp}^{A-B}$  sont les polarisabilités optiques principales parallèlement et perpendiculairement à la liaison. On admet de plus, que les polarisabilités optiques principales ne sont pas modifiées lorsque la même liaison se trouve dans des composés différents à condition que l'environnement y soit identique<sup>24</sup>.

Jusqu'à présent, aucune anisotropie optique de liaison ou de groupe n'était connue en série siliciée. Il s'avérait donc nécessaire de commencer par la détermination d'un certain nombre de ces paramètres de base.

Nous avons étudié dans cette intention une série d'alcoxy-silanes, de disiloxanes et d'éthers-oxydes.

Connaissant les angles de valence de l'oxygène de ces composés, que nous avons déterminés à partir des moments dipolaires dans un précédent travail<sup>11,12</sup>, nous avons calculé les anisotropies optiques des groupes t-Bu-O et R<sub>3</sub>Si-O en admettant qu'ils sont tous de révolution (ce qui constitue une approximation dans les cas de Et<sub>3</sub>Si-O et Pr<sub>3</sub>Si-O).

\* Ceci est l'hypothèse initiale de Meyer et Otterbein<sup>6</sup> reprise par la suite dans de nombreux travaux<sup>7</sup> et connue actuellement sous le nom de "Théorie de la valence optique"<sup>8,9</sup>.

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les anisotropies optiques moléculaires des composés étudiés ont été déterminées à partir de mesures de l'intensité dépolarisée diffusée de liquides purs ou de solutions dans le cyclohexane, effectuées selon la technique habituelle<sup>1,3</sup> à 25°C et pour une longueur d'onde de 5460 Å.

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le Tableau 1. Les synthèses des produits étudiés ont été décrites précédemment<sup>11,12</sup>.

TABLEAU 1

ANISOTROPIES OPTIQUES MOLÉCULAIRES EXPÉRIMENTALES DE QUELQUES ÉTHERS-OXYDES, ALCOXYSILANES ET DISILOXANES

composés	$\gamma^2$ (Å <sup>6</sup> )	
	Liquides purs	Solutions dans le cyclohexane
t-BuOMe	2.07 ± 0.02	2.40 ± 0.06
t-BuO-t-Bu	4.10 ± 0.04	4.18 ± 0.07
Me <sub>3</sub> SiOMe	2.25 ± 0.02	
Et <sub>3</sub> SiOMe	3.76 ± 0.04	3.73 ± 0.12
Pr <sub>3</sub> SiOMe	6.46 ± 0.07	
Me <sub>3</sub> SiO-t-Bu	2.96 ± 0.03	
Et <sub>3</sub> SiO-t-Bu	4.13 ± 0.04	
Pr <sub>3</sub> SiO-t-Bu	5.59 ± 0.06	5.55 ± 0.15
Me <sub>3</sub> SiOSiMe <sub>3</sub>	2.96 ± 0.03	2.98 ± 0.05
Me <sub>3</sub> SiOSiEt <sub>3</sub>	4.61 ± 0.05	4.62 ± 0.10
Et <sub>3</sub> SiOSiEt <sub>3</sub>	5.68 ± 0.06	5.78 ± 0.20
Me <sub>3</sub> SiOSiPr <sub>3</sub>	7.57 ± 0.08	
Et <sub>3</sub> SiOSiPr <sub>3</sub>	8.43 ± 0.09	
Pr <sub>3</sub> SiOSiPr <sub>3</sub>	11.43 ± 0.12	11.40 ± 0.30

DÉTERMINATION DES ANISOTROPIES OPTIQUES DES GROUPES t-Bu-O ET R<sub>3</sub>Si-O (R = Me, Et, Pr)

Si l'on admet que les groupes t-Bu-O et R<sub>3</sub>Si-O (R = Me, Et, Pr) ainsi que les liaisons qu'ils contiennent possèdent tous la symétrie de révolution, on peut exprimer l'anisotropie optique moléculaire des composés de la forme R<sup>i</sup>-O-R<sup>j</sup> (R<sup>i</sup> et R<sup>j</sup> = t-Bu, R<sub>3</sub>Si, Me) par<sup>13</sup>:

$$\gamma^2 = \gamma_i^2 + \gamma_j^2 + \gamma_i \gamma_j (3 \cos^2 \alpha_{ij} - 1) \quad (5)$$

pour les molécules dissymétriques telles que R<sup>i</sup>-O-R<sup>j</sup>

$$\text{et } \gamma^2 = \gamma_i^2 (3 \cos^2 \alpha_{ii} + 1) \quad (6)$$

pour les molécules symétriques telles que; R<sup>i</sup>-O-R<sup>i</sup> (i=j)

TABLEAU 2

ANGLES DE VALENCE DE L'OXYGÈNE DE QUELQUES ÉTHERS-OXYDES, ALCOXYSILANES ET DISILOXANES<sup>11,12</sup>

	$\angle \text{COC}$ ou $\angle \text{SiOC}$ ou $\angle \text{SiOSi}$
t-BuOMe	$111 \pm 2^\circ$
t-BuO-t-Bu	$120 \pm 2^\circ$
Me <sub>3</sub> SiOMe	$117 \pm 3^\circ$
Et <sub>3</sub> SiOMe	$121 \pm 3^\circ$
Pr <sub>3</sub> SiOMe	$123 \pm 3^\circ$
Me <sub>3</sub> SiO-t-Bu	$127 \pm 3^\circ$
Et <sub>3</sub> SiO-t-Bu	$127 \pm 3^\circ$
Pr <sub>3</sub> SiO-t-Bu	$127 \pm 3^\circ$
Me <sub>3</sub> SiOSiMe <sub>3</sub> } Me <sub>3</sub> SiOSiEt <sub>3</sub> } Et <sub>3</sub> SiOSiEt <sub>3</sub> } Me <sub>3</sub> SiOSiPr <sub>3</sub> } Et <sub>3</sub> SiOSiPr <sub>3</sub> } Pr <sub>3</sub> SiOSiPr <sub>3</sub> }	$155 \pm 2^\circ$

Les valeurs des angles de valence de l'oxygène  $\alpha_{ii}$  et  $\alpha_{ij}$ , que nous avons obtenues par des mesures de moments dipolaires<sup>11,12</sup> sont rassemblées dans le Tableau 2; nous en déduisons les anisotropies optiques  $\gamma_i$  et  $\gamma_j$  des groupes  $\text{R}^i\text{-O}$  et  $\text{R}^j\text{-O}$ ,  $\text{R}^i$  et  $\text{R}^j$  étant les groupements *t*-butyle et trialkylsilyles ( $\gamma(\text{Me-O})$  connu, voir ci-dessous paragraphe A).

#### A. Groupement *t*-Bu-O

L'expression de l'anisotropie optique d'un composé de la forme  $\text{R}^i\text{-O-R}^j$  en fonction de  $\gamma_i$  et de  $\gamma_j$  est une équation du second degré, donc deux valeurs de  $\gamma_i$  (ou de  $\gamma_j$ ) sont racines de cette équation. Pour lever l'indétermination, nous avons calculé  $\gamma(\text{t-Bu-O})$  à partir de deux composés de structure voisine: t-BuOMe et t-BuO-t-Bu, pour lesquels il semble logique d'attendre la même valeur de l'anisotropie optique du groupe *t*-Bu-O (dans l'expression de l'anisotropie optique de t-BuOMe, nous avons reporté la valeur de  $\gamma(\text{Me-O})$  déterminée par Fourche<sup>14</sup> à partir de l'éther diméthylque soit  $\gamma(\text{Me-O}) = 1.00 \pm 0.04 \text{ \AA}^3$ ).

TABLEAU 3

ANISOTROPIE OPTIQUE DU GROUPE *t*-Bu-O

	$\gamma^2 (\text{\AA}^6)$ (cyclohexane)	$\gamma(\text{t-Bu-O}) (\text{\AA}^3)$	
		racines > 0	racines < 0
t-BuOMe	2.40	$1.51 \pm 0.04$	$-0.93 \pm 0.04$
t-BuO-t-Bu	4.18	$1.54 \pm 0.04$	$-1.54 \pm 0.04$

Nous avons utilisé pour ces calculs les anisotropies optiques déterminées en solution diluée dans le cyclohexane, c'est-à-dire dans les conditions où les interactions soluté-soluté sont très faibles. Les valeurs de  $\gamma(\text{t-Bu-O})$  obtenues sont portées dans le Tableau 3.

L'accord est effectivement réalisé en ce qui concerne les racines positives et l'on prendra la valeur moyenne :

$$\gamma(\text{t-Bu-O}) = 1.52 \pm 0.04 \text{ \AA}^3 \quad (7)$$

#### B. Groupements $\text{R}_3\text{Si-O}$ ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$ )

Les anisotropies optiques des groupes  $\text{R}_3\text{Si-O}$  ont été déterminées dans divers disiloxanes et alcoxysilanes.

Nous avons reporté dans l'expression théorique de l'anisotropie optique des alcoxysilanes, les valeurs de  $\gamma(\text{Me-O})$  et de  $\gamma(\text{t-Bu-O})$  obtenues à partir des éthers-oxydes.

Les valeurs de  $\gamma(\text{R}_3\text{Si-O})$  sont réunies dans le Tableau 4. Les anisotropies optiques expérimentales des disiloxanes et des alcoxysilanes étant les mêmes en solution cyclohexanique et à l'état de liquide pur, la précision retenue est celle obtenue dans le dernier cas, car elle est meilleure.

TABLEAU 4

ANISOTROPIES OPTIQUES DES GROUPES  $\text{R}_3\text{Si-O}$  APPARTENANT À DIVERS ALCOXYSILANES ET DISILOXANES

	Racine $< 0$ ( $\text{\AA}^3$ )	Racine $> 0$ ( $\text{\AA}^3$ )	Molécule correspondante
$\gamma(\text{Me}_3\text{Si-O})$	$-0.93 \pm 0.07$	$+1.35 \pm 0.10$	$\text{Me}_3\text{SiOMe}$
	$-0.88 \pm 0.12$	$+0.74 \pm 0.12$	$\text{Me}_3\text{SiO-t-Bu}$
	$-0.92 \pm 0.02$	$+0.92 \pm 0.02$	$\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$
$\gamma(\text{Et}_3\text{Si-O})$	$-1.56 \pm 0.07$	$+1.77 \pm 0.07$	$\text{Et}_3\text{SiOMe}$
	$-1.40 \pm 0.12$	$+1.29 \pm 0.12$	$\text{Et}_3\text{SiO-t-Bu}$
	$-1.37 \pm 0.04$	$+2.75 \pm 0.04$	$\text{Et}_3\text{SiOSiMe}_3$
	$-1.27 \pm 0.02$	$+1.27 \pm 0.02$	$\text{Et}_3\text{SiOSiEt}_3$
$\gamma(\text{Pr}_3\text{Si-O})$	$-2.26 \pm 0.07$	$+2.42 \pm 0.07$	$\text{Pr}_3\text{SiOMe}$
	$-1.86 \pm 0.12$	$+1.75 \pm 0.12$	$\text{Pr}_3\text{SiO-t-Bu}$
	$-1.99 \pm 0.04$	$+3.37 \pm 0.04$	$\text{Pr}_3\text{SiOSiMe}_3$
	$-1.81 \pm 0.03$	$+1.81 \pm 0.03$	$\text{Pr}_3\text{SiOSiPr}_3$

Contrairement à  $\gamma(\text{t-Bu-O})$ , il apparaît que l'accord est réalisé pour les valeurs négatives de  $\gamma(\text{Me}_3\text{Si-O})$ . Les valeurs négatives de  $\gamma(\text{Et}_3\text{Si-O})$  et de  $\gamma(\text{Pr}_3\text{Si-O})$  semblent varier d'un composé à l'autre mais restent cependant assez voisines, en particulier dans les siloxanes alors que les racines positives dans ces derniers varient très fortement, à peu près du simple au double; ceci est encore en faveur du signe négatif de  $\gamma(\text{R}_3\text{Si-O})$ . Ces variations observées pour  $\gamma(\text{Et}_3\text{Si-O})$  et  $\gamma(\text{Pr}_3\text{Si-O})$ , dues principalement à une mise en défaut du modèle à symétrie de révolution de ces groupements (*cf.* discussion et conclusions), seront analysées ultérieurement (mémoires IV et V de cette série).

### C. Discussion

#### 1°. *Signe de $\gamma(\text{R}_3\text{Si-O})$ et détermination de la différence $\gamma(\text{Si-C}) - \gamma(\text{Si-O})$*

Nous venons de voir que l'anisotropie optique des groupes  $\text{R}_3\text{Si-O}$  était de signe négatif. Ce résultat est assez particulier si on le compare aux anisotropies optiques de groupes purement organiques de structure voisine. Les valeurs de  $\gamma(\text{t-Bu-C})$  ( $1.66 \text{ \AA}^3$ )<sup>1,15,16</sup> et de  $\gamma(\text{t-Bu-O})$  ( $1.52 \text{ \AA}^3$ ; présent travail) sont en effet positives; de plus, elles sont bien supérieures aux valeurs calculées (respectivement de  $0.22$  et de  $0.13 \text{ \AA}^3$ ) à partir des anisotropies optiques de liaison des alcanes normaux et de l'éther diméthylque  $\{\gamma(\text{C-H}) = 0.22 \text{ \AA}^3$ <sup>2</sup>,  $\gamma(\text{C-C}) = 1.31 \text{ \AA}^3$ <sup>17,19</sup> notations abrégées:  $\gamma(\text{H})$  et  $\gamma(\text{C})$ ,  $\gamma(\text{C-O}) = 1.22 \text{ \AA}^3$ <sup>18</sup> en raison, vraisemblablement, de l'existence d'interactions électrostatiques entre liaisons à courtes distances.

Nous rencontrons ici le problème de la nature des anisotropies optiques de liaisons et de leur conservation d'une molécule à l'autre. En effet, nous ne mesurons en réalité qu'une anisotropie optique apparente résultant de la superposition de l'anisotropie optique intrinsèque de cette liaison et des interactions électrostatiques dues aux liaisons voisines. Ainsi, Veselov<sup>20</sup> a montré que la liaison C-C devait être intrinsèquement isotrope et que la nette anisotropie optique observée de  $1.31 \text{ \AA}^3$ , provenait des interactions avec les liaisons C-H voisines.

Cette influence de l'environnement entraîne qu'il est nécessaire de comparer des structures analogues si l'on veut qu'il y ait conservation des anisotropies optiques de liaison; ainsi,  $\gamma(\text{C})$  déterminé dans les premiers termes des alcanes normaux se conserve dans toute la série et dans les chaînes aliphatiques linéaires, mais est différente, dans les groupements tertiaires tels que t-Bu-C et t-Bu-O ou dans des cycles moyens tels que le cyclopentane et le cyclohexane<sup>21,22</sup>.

Il pourrait être intéressant de déterminer les anisotropies optiques apparentes des liaisons Si-C et Si-O existant dans les structures du type  $\text{R}_3\text{Si-O}$ . Ne possédant pas suffisamment d'équations, nous ne pourrions cependant calculer que la différence ( $\gamma(\text{Si-C}) - \gamma(\text{Si-O})$ ) à partir de  $\gamma(\text{Me}_3\text{Si-O})$ ; ceci sera toutefois très suffisant lorsque l'on voudra calculer les anisotropies optiques théoriques des groupes  $\text{Et}_3\text{Si-O}$  et  $\text{Pr}_3\text{Si-O}$ ,  $\gamma(\text{Si-C})$  et  $\gamma(\text{Si-O})$  n'intervenant que par leur différence; ceci fera l'objet d'un prochain mémoire.

Si l'on suppose que tous les angles sont tétraédriques, on peut exprimer l'anisotropie optique du groupe  $\text{Me}_3\text{Si-O}$  par l'expression :

$$\gamma(\text{Me}_3\text{Si-O}) = \gamma(\text{Si-O}) - \gamma(\text{Si-C}) + \gamma(\text{H}) \quad (8)$$

Nous prendrons en première approximation pour  $\gamma(\text{H})$ , la valeur déterminée à partir des alcanes normaux ( $\gamma(\text{H}) = 0.22 \text{ \AA}^3$ ); cette approximation semble très raisonnable étant donné que cette anisotropie optique est très faible et que par suite, sa variation possible lorsque la liaison C-H est engagée dans la structure  $\text{Me}_3\text{Si-O}$  ne peut être que très réduite. Cela revient, en fait, à reporter la perturbation éventuelle sur la différence  $\gamma(\text{Si-O}) - \gamma(\text{Si-C})$ , ce qui devrait avoir peu de conséquences lorsque l'on comparera des structures  $\text{R}_3\text{Si-O}$  analogues. À partir de la valeur expérimentale :

$$\gamma(\text{Me}_3\text{Si-O}) = -0.92 \text{ \AA}^3, \quad \text{nous obtenons} \quad (9)$$

$$\gamma(\text{Si-C}) - \gamma(\text{Si-O}) = 1.14 \text{ \AA}^3 \quad (10)$$

Le fait que  $\gamma(\text{Me}_3\text{Si-O})$  soit négatif signifie que la polarisabilité perpendiculaire ( $\alpha_{\perp}$ ) de ce groupe est supérieure à sa polarisabilité parallèle ( $\alpha_{\parallel}$ ). Ceci semble être dû à

une valeur de  $\gamma(\text{Si}-\text{C})$ , qui serait bien supérieure à celle de  $\gamma(\text{C}-\text{C})$  et qui contribuerait essentiellement à  $\alpha_1$ , car les trois liaisons  $\text{Si}-\text{C}$  sont dirigées suivant des axes tétraédriques par rapport à la liaison  $\text{Si}-\text{O}$ . La liaison  $\text{Si}-\text{C}$ , possède un nuage électronique plus long que celui de la liaison  $\text{C}-\text{C}$  (1.88 Å contre 1.54 Å) et il n'est pas impossible en effet qu'il en résulte une plus grande mobilité des électrons suivant l'axe de la liaison, d'où une polarisabilité parallèle plus forte que celle de la liaison  $\text{C}-\text{C}$ .

2°. Variations de  $\gamma(\text{R}_3\text{Si}-\text{O})$  en fonction du substituant  $\text{R}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$ ) et des molécules dans lesquelles ce groupement est engagé

(a)  $\text{R} = \text{Me}$ . On observe que  $\gamma(\text{Me}_3\text{Si}-\text{O})$  reste invariant (Tableau 4) dans  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiOMe}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiO}-t\text{-Bu}$  et  $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ , malgré une grande variation de l'angle valentiel de l'oxygène (de 117 à 155°; Tableau 2) donc de son hybridation et par suite d'une éventuelle modification de la liaison  $(p \rightarrow d)\pi$ ; notons également que l'encombrement stérique du groupement antagoniste est très différent dans ces composés. L'anisotropie optique du groupe  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}$  ne semble donc pas ou peu influencée par ces effets électroniques et stériques; nous pourrions par suite reporter sa valeur dans le calcul de l'anisotropie optique des autres disiloxanes linéaires contenant ce groupement.

Cette constance de  $\gamma(\text{Me}_3\text{Si}-\text{O})$  semble indiquer que dans les disiloxanes il n'y a pas de conjugaison entre les deux liaisons  $(p \rightarrow d)\pi$ . En effet, une délocalisation des électrons sur tout le système  $\text{SiOSi}$  entraînerait une mobilité plus grande de ces derniers dans la direction parallèle à la liaison  $\text{Si}-\text{O}$ , donc une diminution de la valeur absolue de  $\gamma(\text{Me}_3\text{Si}-\text{O})$  par rapport aux alcoxysilanes.

Comme nous l'avions laissé entendre dans un précédent mémoire<sup>23</sup>, ce résultat est donc très favorable à une structure  $\text{SiOSi}$  possédant deux liaisons  $(p \rightarrow d)\pi$  équivalentes obtenues par le recouvrement de chaque orbitale de doublet de l'oxygène avec une orbitale  $d$  d'un atome de silicium suivant le schéma de la Fig. 1, ce qui confirme l'hypothèse avancée par Varma *et al.*<sup>25</sup> dans le cas de  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}$ . Il infirme, par contre, l'hypothèse selon laquelle les deux orbitales  $d$  vacantes appartenant aux deux atomes de silicium recouvrent la même orbitale de doublet de l'oxygène, provoquant par suite, une conjugaison sur l'ensemble du système  $\text{SiOSi}$  (cf. Fig. 2) comme cela avait été envisagé par West *et al.*<sup>26</sup>.

(b)  $\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}$ . On constate que la valeur absolue des anisotropies optiques des groupes  $\text{Et}_3\text{Si}-\text{O}$  et  $\text{Pr}_3\text{Si}-\text{O}$  diminue lorsque l'encombrement stérique du groupement antagoniste augmente (cf. Tableaux 4-6).

En conséquence, le groupe antagoniste  $t\text{-Bu}$  étant plus encombrant que le

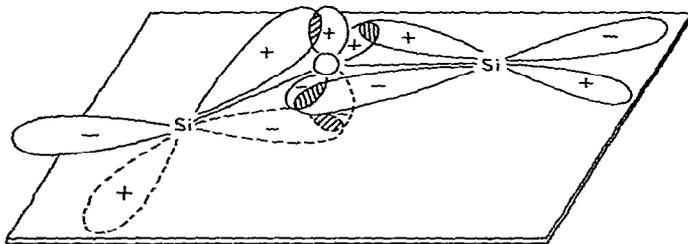


Fig. 1. Liaisons  $(p \rightarrow d)\pi$  équivalentes.

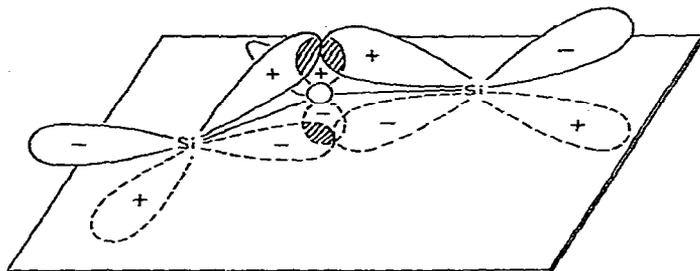
Fig. 2. Conjugaison sur l'ensemble du système SiC<sub>3</sub>Si.

TABLEAU 5

Groupements antagonistes	$\gamma(\text{Et}_3\text{Si}-\text{O}) (\text{\AA}^3)$
Me	$-1.56 \pm 0.07$
Me <sub>3</sub> Si	$-1.37 \pm 0.04$
Et <sub>3</sub> Si	$-1.27 \pm 0.02$

TABLEAU 6

Groupements antagonistes	$\gamma(\text{Pr}_3\text{Si}-\text{O}) (\text{\AA}^3)$
Me	$-2.26 \pm 0.07$
Me <sub>3</sub> Si	$-1.99 \pm 0.04$
Pr <sub>3</sub> Si	$-1.81 \pm 0.03$

groupe Me<sub>3</sub>Si car plus compact, on doit s'attendre à ce que les valeurs absolues de  $\gamma(\text{R}_3\text{Si}-\text{O})$  (R = Et, Pr) obtenues pour t-Bu antagoniste, soient inférieures à celles obtenues pour Me<sub>3</sub>Si antagoniste. En fait, dans ce cas, l'incertitude expérimentale rend moins nette la conclusion que l'on peut tirer. La valeur absolue de  $\gamma(\text{Pr}_3\text{Si}-\text{O})$  de  $1.86 \pm 0.12 \text{ \AA}^3$  trouvée pour Pr<sub>3</sub>SiO-t-Bu est effectivement inférieure à celle de  $1.99 \pm 0.04 \text{ \AA}^3$  obtenue pour Pr<sub>3</sub>SiOSiMe<sub>3</sub>, mais en réalité les domaines d'incertitude se recoupent (Tableau 4). En ce qui concerne le groupe Et<sub>3</sub>Si-O, la valeur absolue de son anisotropie optique que nous avons trouvée pour Et<sub>3</sub>SiO-t-Bu ( $|\gamma(\text{Et}_3\text{Si}-\text{O})| = 1.40 \pm 0.12 \text{ \AA}^3$ ) est par contre légèrement supérieure à celle que nous avons obtenue pour Et<sub>3</sub>SiOSiMe<sub>3</sub> ( $|\gamma(\text{Et}_3\text{Si}-\text{O})| = 1.37 \pm 0.04 \text{ \AA}^3$ ), mais là encore les domaines d'incertitude se recoupent (Tableau 4).

Il est possible de comparer l'influence des groupes antagonistes Et<sub>3</sub>Si et Pr<sub>3</sub>Si sur les anisotropies optiques des groupements Et<sub>3</sub>Si-O et Pr<sub>3</sub>Si-O en calculant l'anisotropie optique moléculaire de Et<sub>3</sub>SiOSiPr<sub>3</sub> à partir des valeurs expérimentales de  $\gamma(\text{Et}_3\text{Si}-\text{O})$  ( $-1.27 \pm 0.02 \text{ \AA}^3$ ) et de  $\gamma(\text{Pr}_3\text{Si}-\text{O})$  ( $-1.81 \pm 0.03 \text{ \AA}^3$ ) tirées des disiloxanes symétriques Et<sub>3</sub>SiOSiEt<sub>3</sub> et Pr<sub>3</sub>SiOSiPr<sub>3</sub> (cf. relation 5). La valeur ainsi obtenue:  $\gamma^2(\text{Et}_3\text{SiOSiPr}_3) = 8.34 \pm 0.5 \text{ \AA}^6$  est en bon accord avec la valeur expérimentale de  $8.43 \pm 0.08 \text{ \AA}^6$ , ce qui semble montrer que les effets stériques des groupes Et<sub>3</sub>Si et Pr<sub>3</sub>Si sont analogues dans ces composés.

## CONCLUSIONS

En conclusion, le modèle très simple du groupement R<sub>3</sub>M-O (M = C, Si) à symétrie de révolution, nous a permis d'obtenir déjà diverses informations. Ainsi, nous avons vu qu'en raison du signe négatif de  $\gamma(\text{R}_3\text{Si}-\text{O})$ , la polarisabilité perpendiculaire de ce groupe était supérieure à sa polarisabilité parallèle et nous avons calculé à partir de  $\gamma(\text{Me}_3\text{Si}-\text{O})$ , la différence entre les anisotropies optiques des liaisons Si-C et Si-O.

L'invariance de  $\gamma(\text{Me}_3\text{Si}-\text{O})$  lorsque l'on passe des triméthylalcoxysilanes à l'hexaméthylidisiloxane est en faveur de l'absence de conjugaison entre les deux liaisons ( $p \rightarrow d$ ) $\pi$  du système SiOSi, ce qui nous a permis de préciser la structure électronique des disiloxanes.

Par contre, le comportement de  $\gamma(\text{Et}_3\text{Si}-\text{O})$  et de  $\gamma(\text{Pr}_3\text{Si}-\text{O})$  est très différent de celui de  $\gamma(\text{Me}_3\text{Si}-\text{O})$ : en effet,  $\gamma(\text{R}_3\text{Si}-\text{O})$  (R = Et, Pr) diminue en valeur absolue, lorsque l'encombrement stérique du groupement antagoniste augmente.

Il n'est cependant pas possible d'expliquer ce dernier résultat à l'aide du modèle simple utilisé qui atteint ici sa limite de validité. Toutefois, il est aisé de comprendre que l'hypothèse de la symétrie de révolution est bien moins valable en ce qui concerne les groupes  $\text{Et}_3\text{Si}-\text{O}$  et  $\text{Pr}_3\text{Si}-\text{O}$  que pour les groupes  $t\text{-Bu}-\text{O}$  et  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}$ . En effet, les groupes  $\text{Et}_3\text{Si}-\text{O}$  et  $\text{Pr}_3\text{Si}-\text{O}$  comportent des liaisons C-C mobiles qui détruisent cette symétrie. Pour obtenir davantage d'informations sur la structure de ces groupes, il faudra donc utiliser un modèle plus élaboré qui fera apparaître la notion d'isomères de rotation.

L'étude, à partir de ce nouveau modèle, des anisotropies optiques moléculaires et de groupes, fera l'objet de prochains mémoires.

#### REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier Monsieur C. Clément pour ses nombreuses suggestions et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail tout au long de son élaboration.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 C. Clément et P. Bothorel, *J. Chim. Phys.*, 61 (1964) 878.
- 2 C. Clément et P. Bothorel, *J. Chim. Phys.*, 61 (1964) 1262.
- 3 J. J. Piaud, *J. Chim. Phys.*, 57 (1962) 215.
- 4 A. Unanue et P. Bothorel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 1640.
- 5 J. P. Mathieu, *Spectres de vibrations et symétries des molécules*, Herman, Paris, 1945.
- 6 E. H. Meyer, et G. Otterbein, *Phys. Z.*, 32 (1931) 290.
- 7 (a) G. Sachsse, *Phys. Z.*, 36 (1935) 357.  
(b) C. H. D. Clark, *Nature*, 138 (1936) 126.  
(c) S. N. Wang, *J. Chem. Phys.*, 7 (1939) 1012.  
(d) K. G. Denbigh, *Trans. Faraday Soc.*, 36 (1940) 936.  
(e) C. G. Le Fèvre et R. J. W. Le Fèvre, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 5 (1955) 261; *J. Chem. Soc.*, (1956) 3549.  
(f) M. Aroney et R. J. W. Le Fèvre, *J. Chem. Soc.*, (1958) 3002.  
(g) R. J. W. Le Fèvre et B. P. Rao, *J. Chem. Soc.*, (1960) 119.  
(h) C. G. Le Fèvre, R. J. W. Le Fèvre, B. P. Rao et A. J. Williams, *J. Chem. Soc.*, (1960) 123.  
(i) M. F. Vuks, *Opt. Spektrosk.*, 2 (1957) 494.
- 8 M. V. Volkenstein, *Configurational Statistics of Polymeric chains, High Polymers, Vol. XVII*, Interscience, New York, 1963, p. 135.
- 9 P. Bothorel, *J. Colloid Sci.*, (1968) 249.
- 10 C. Clément, *J. Chim. Phys.*, 61 (1964) 1262.
- 11 M. C. Vertut, J. P. Fayet, P. Mauret, M. Bordeaux, J. Dédier et É. Frainnet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 166.
- 12 M. Bordeaux, J. Dédier, É. Frainnet, J. P. Fayet et P. Mauret, *J. Organometal. Chem.*, 59 (1973) 125.
- 13 M. Bordeaux, *Thèse de 3me cycle*, Bordeaux, 1972.
- 14 G. Fourche, *J. Chim. Phys.*, 65 (1968) 1500.
- 15 A. Unanue, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 573.
- 16 P. Foulani, *Thèse de 3me cycle*, Bordeaux, 1967.
- 17 P. Bothorel, C. Clément et P. Maraval, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 264 (1967) 568.

- 18 G. Fourché, *J. Chim. Phys.*, 66 (1969) 320.
- 19 P. Bothorel, P. Maraval et C. Clément, *C.R. Acad. Sci.*, 265 (1967) 1068.
- 20 M. G. Veselov et V. N. Filippovitch, *Vestn. Leningrad. Univ.*, 2 (1953) 99.
- 21 P. Foulani et C. Clément, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 3462.
- 22 P. Foulani et C. Clément, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 3444.
- 23 M. Bordeaux, J. Dedier, É. Frainnet, J. P. Fayet et P. Mauret, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.
- 24 C. Clément, P. Foulani et C. Malaval, *J. Chim. Phys.*, sous presse.
- 25 R. Varma, A. C. MacDiarmid et J. G. Miller, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1754.
- 26 R. West, L. S. Whatley et K. J. Lake, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 761.