

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

VII*. DERIVES CYCLIQUES OXYGENES DU SILICIUM, DU GERMANIUM ET DE L'ETAIN: RELATION ENTRE LEUR STRUCTURE ET LEURS SPECTRES DE VIBRATION

ANNETTE MARCHAND et PIERRE GERVAL (avec la collaboration technique de Marie-Hélène 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 Liberation, 33405 Talence (France)

(Reçu le 4 novembre 1974)

Summary

An analysis of the infrared spectra, in the $1200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ region, of compounds of the type $R_2\overline{MCH_2CHR'CHR''O}$ or $R_2\overline{MCH=CHCR'R''O}$ ($R_2M = Me_2Si, Et_2Ge$ or $n\text{-Bu}_2Sn$; $R' = R'' = H$ or Me), allows us to distinguish between monomers, coordination dimers, true dimers with large cycles, or polymers.

The appearance, with increasing time, of several bands, in the vicinity of the expected maximum of intensity is an indication of the presence of various monomeric or polymeric species in different proportions.

Résumé

L'analyse entre 1200 et 900 cm^{-1} des spectres infrarouges des composés de type $R_2\overline{MCH_2CHR'CHR''O}$ ou $R_2\overline{MCH=CHCR'R''O}$ ($R_2M = Me_2Si, Et_2Ge$ ou $n\text{-Bu}_2Sn$; $R', R'' = H$ ou Me) permet de distinguer entre les formes monomères, dimères de coordination, dimères vrais à grand cycle ou polymères.

L'apparition au cours du temps de plusieurs bandes au voisinage du maximum attendu indique des proportions variables des espèces en présence.

Introduction

Dans des articles précédents [1-3], nous avons présenté l'étude complète des spectres de vibration (infrarouge et Raman) de dérivés cycliques oxygénés à

* Pour parties IV, V et VI, voir réfs. 1-3.

cinq chaînons renfermant un atome de silicium, de germanium ou d'étain.

Nous poursuivons ici ce travail en étudiant la relation qui peut exister entre la structure des composés et certaines de leurs bandes d'absorption.

Pour faire une comparaison valable des spectres des hétérocycles de type $\overline{R_2MCH_2CHR'CHR''O}$ ou $\overline{R_2MCH=CHCR'R''O}$ ($R_2M = Me_2Si, Et_2Ge$ ou $n-Bu_2Sn$, et $R', R'' = H$ ou Me), il était nécessaire de connaître la nature des espèces en présence: monomère, dimères ou polymères.

Les composés siliciés et germaniés sont liquides à température ordinaire alors que les dérivés stanniques se présentent sous forme de solides plus ou moins bien cristallisés à l'exception du diméthyl-5,5 di-n-butyl-2,2 oxa-1 stanna-2 cyclopentène-3 (liquide à 20°C).

La détermination de la masse moléculaire par cryoscopie dans le benzène a conduit, pour ce dernier, à une valeur double de celle attendue et pour les composés germaniés à une masse moléculaire correspondant au monomère à température ordinaire [4].

Les dérivés siliciés sont extrêmement instables: le cycle le moins substitué $\overline{Me_2Si(CH_2)_3O}$ se polymérise dès sa formation comme nous avons pu le constater en particulier par cryoscopie. La stabilité augmente ensuite quand on met sur le cycle des substituants dont l'effet stérique ralentit la polymérisation [5].

Hétérocycles de type $\overline{R_2MCH_2CHMeCH_2O}$

Examinons tout d'abord les dérivés isologues renfermant un substituant méthyle sur le cycle. La Fig. 1 représente leurs spectres infrarouges entre 700 et 1200 cm^{-1} .

On remarque une intense absorption vers 1030 cm^{-1} , présente pour les trois composés et qui se trouve être la plus intense de chacun des spectres.

Pour connaître l'origine de cette bande, nous avons réalisé un effet de solvant polaire dans le cas des hétérocycles siliciés et germaniés, expérience qui n'a pu être effectuée avec les composés stanniques insolubles dans les solvants usuels. Seules les fréquences des absorptions situées vers 1030 cm^{-1} subissent un abaissement d'une dizaine de cm^{-1} quand on passe d'une solution dans le tétrachlorure de carbone à une solution dans le chloroforme. Nous attribuons ces bandes à la vibration de valence $\nu(CO)$ par analogie avec des résultats obtenus sur des dérivés oxygénés linéaires [6] de type R_3MOR' . Dans ces derniers, la bande la plus intense du spectre, sensible à un effet de solvant polaire, était affectée à une telle vibration: $\nu(CO)$ 1090 (Si), 1070 (Ge) et 1060 cm^{-1} (Sn).

On sait, d'autre part, que les bandes correspondant à $\nu(CO)$ d'un composé cyclique se situent à une fréquence inférieure à celle d'un dérivé linéaire. Cela a déjà été observé pour la vibration $\nu_a(SiOSi)$ de siloxanes cycliques et linéaires [7].

Pour le dérivé germanié, l'absorption à 1033 cm^{-1} correspond donc à la vibration $\nu(CO)$ de la forme monomère. On peut penser qu'il en est de même pour son homologue silicié, le spectre ayant été réalisé sur un produit fraîchement préparé.

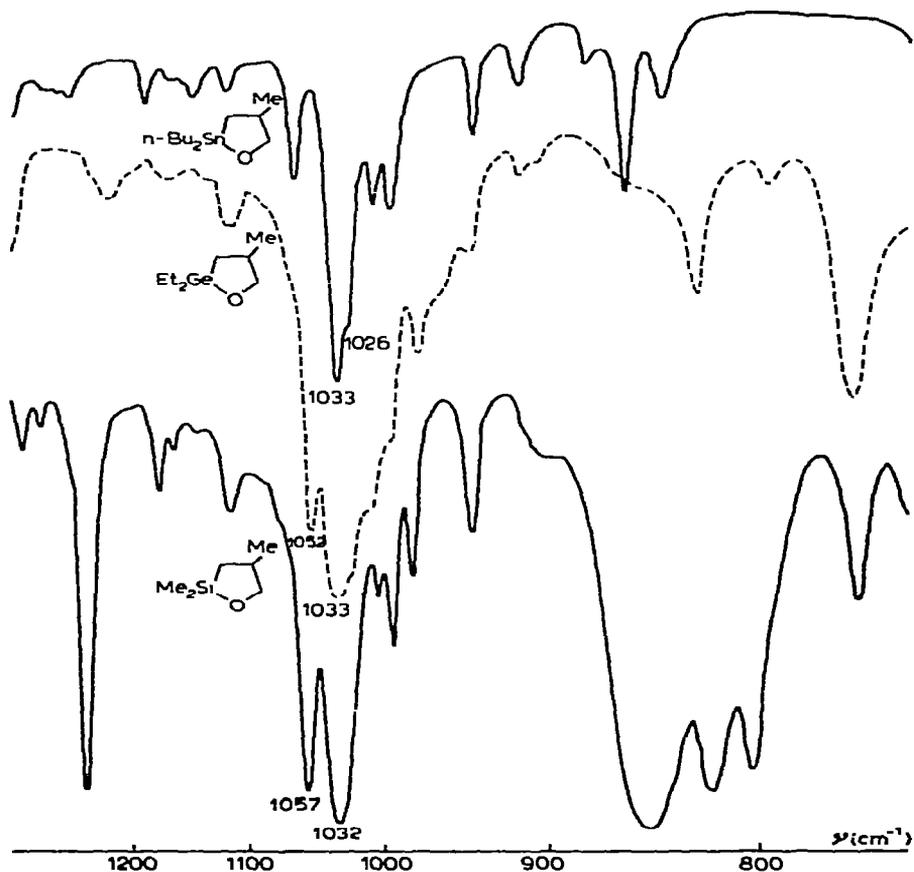


Fig. 1. Spectres IR de dérivés de type $R_2MCH_2CHMeCH_2O$.

Hétérocycle $Et_2Ge(CH_2)_3O$

Nous avons représenté sur la Fig. 2 les spectres du dérivé germanié non substitué obtenus dans différentes conditions.

On remarque à 1033 cm^{-1} une bande intense, présente dans tous les cas, qui subit un déplacement de 4 cm^{-1} par effet de solvant polaire. Nous l'attribuons à la vibration $\nu(CO)$ de la forme monomère comme dans le cas du composé germanié précédent.

La forte absorption à 1070 cm^{-1} , observée pour le liquide pur, qui diminue d'intensité quand on élève la température du liquide et qui disparaît complètement pour une solution dans le tétrachlorure de carbone, est affectée à l'espèce polymère du composé. En effet, sa position est voisine de celle d'un dérivé linéaire [6].

L'épaule à 1015 cm^{-1} doit correspondre à une bande associée, sa fréquence étant inférieure à celle de $\nu(CO)$ monomère. Nous pensons qu'il s'agit de la vibration $\nu(CO)$ d'un dimère de coordination dans lequel un atome d'oxygène d'une molécule est lié à un atome de germanium d'une autre molécule.

Ces résultats ont été confirmés par RMN.

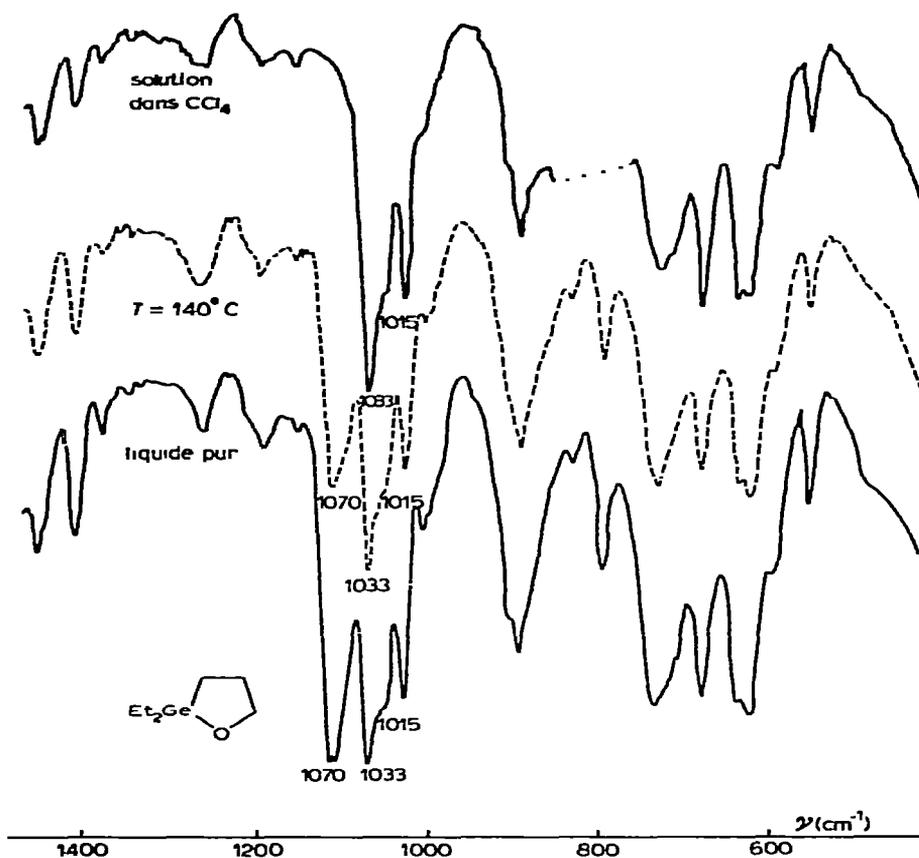


Fig. 2. Spectres IR d'un oxagermacyclopentane à l'état liquide pur et en solution.

Hétérocycle $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{O}$

Nous avons également étudié le dérivé silicié sans substituant sur le cycle dont l'évolution est très rapide.

Le spectre du composé fraîchement préparé présente (Fig. 3) plusieurs absorptions: 1090, 1060, 1050 et 1005 cm^{-1} . Celle de plus haute fréquence (1090 cm^{-1}) devient prépondérante au bout de quelques minutes et doit correspondre à la forme polymère du composé.

Par contre, le spectre à l'état gazeux montre la disparition de cette bande et l'apparition d'une intense absorption à 1030 cm^{-1} que nous attribuons à $\nu(\text{CO})$ du monomère. Ce résultat est en accord avec celui de Koerner [8] pour le méthyl-2 éthoxy-2 oxa-1 sila-2 cyclopentane dont la forme monomère, isolée à l'état gazeux, était caractérisée par une bande à 1040 cm^{-1} .

En ce qui concerne les bandes 1060 et 1050 cm^{-1} , leur fréquence est intermédiaire entre celle d'un cycle à cinq chaînons et celle d'un dérivé linéaire. D'autre part, l'absorption à 1060 cm^{-1} subsiste à l'état gazeux et sa fréquence est déplacée en présence de chloroforme. Nous les faisons donc correspondre à la vibration $\nu(\text{CO})$ d'un dimère vrai à dix chaînons libre (1060 cm^{-1}) ou associé (1050 cm^{-1}).

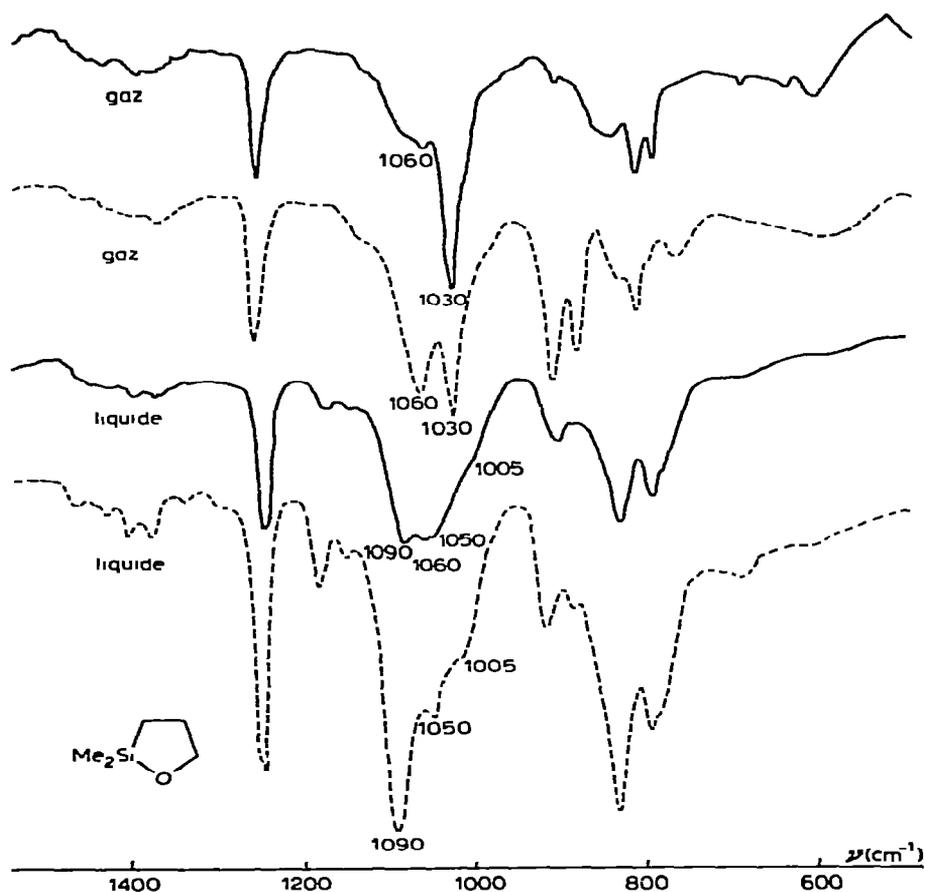


Fig. 3. Spectres IR d'un oxasilacyclopentane à l'état liquide et à l'état gazeux.

L'épaulement à 1005 cm^{-1} , insensible à un effet de solvant polaire, provient de la vibration $\nu(\text{CO})$ du dimère de coordination qui disparaît à l'état gazeux.

Hétérocycles stanniques

Le spectre du dérivé stannique $n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, solide amorphe, ne présente aucune absorption vers 1030 cm^{-1} mais fait apparaître deux bandes intenses à 983 et 1051 cm^{-1} (Fig. 4). La première est caractéristique de dérivés de coordination; la seconde, de fréquence identique à celle d'un dérivé linéaire stannique, correspond à la vibration $\nu(\text{CO})$ d'un polymère.

Dans le cas du composé substitué $n\text{-Bu}_2\text{SnCH}_2\text{CHMeCH}_2\text{O}$, on note la présence de deux bandes 1026 et 1033 cm^{-1} attribuables aux espèces monomère et dimère. Il en est de même pour le stannaoxacyclopentène dont les fréquences 1008 et 1027 cm^{-1} , doivent avoir la même origine mais sont légèrement abaissées par suite de la présence de la double liaison dans le cycle.

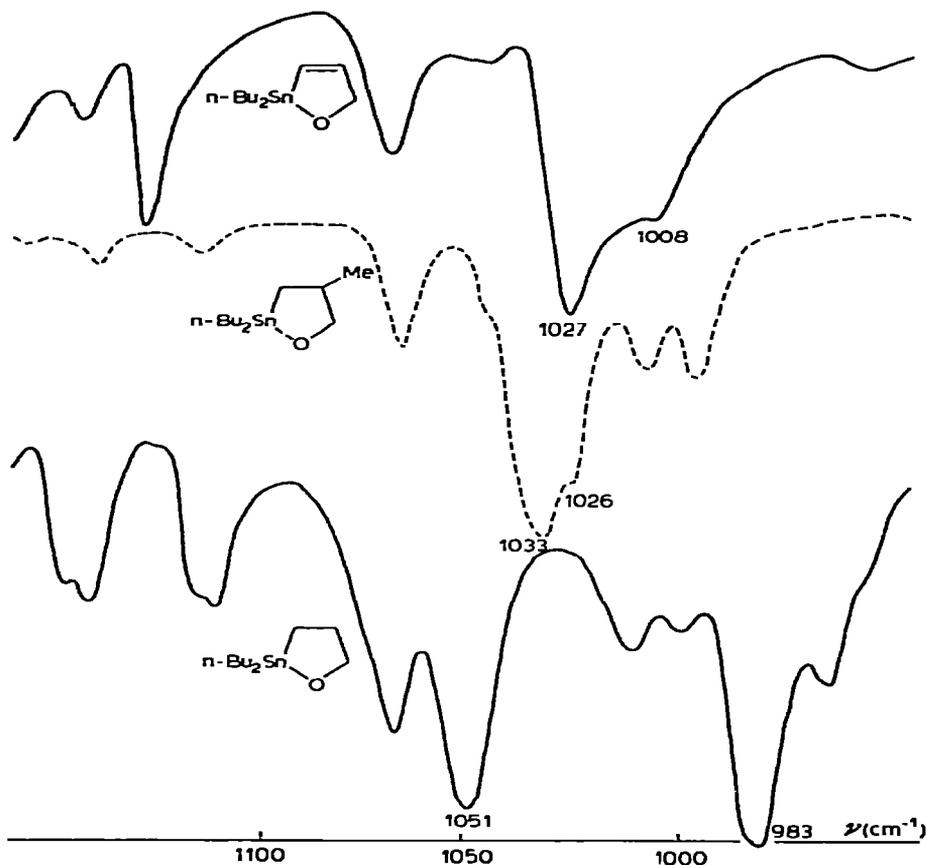


Fig. 4. Spectres IR de différents composés cycliques de l'étain.

Conclusion

Parmi les séries étudiées, nous avons pris l'exemple des cycles non substitués dont l'évolution est rapportée sur la Fig. 5.

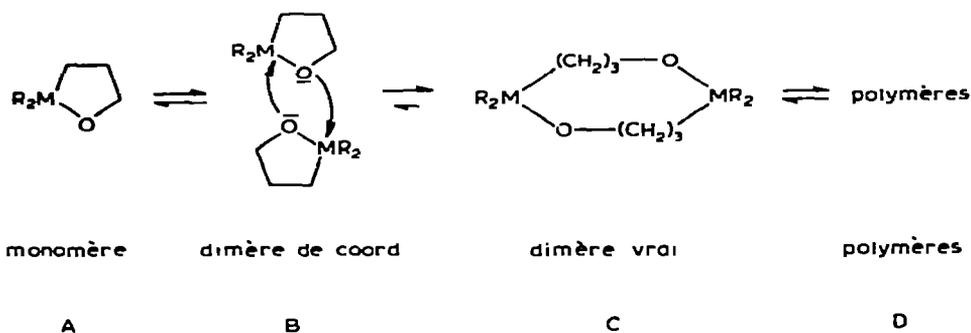
On constate que la forme monomère, en général assez instable, donne lieu à une absorption $\nu(\text{CO})$ vers 1030 cm^{-1} alors que le dimère de coordination donne lieu à des bandes associées au voisinage de 1000 cm^{-1} .

Par contre, les vibrations $\nu(\text{CO})$ du dimère à dix chaînons ou du polymère se situent à des fréquences supérieures à celles du monomère.

Les intensités relatives des différentes bandes observées peuvent être modifiées en fonction du temps, de la dilution, de la température ou de l'état gazeux, liquide ou solide du composé; elles indiquent des proportions variables des formes en présence.

Des conclusions analogues ont été obtenues pour les hétérocycles substitués saturés ou insaturés, compte-tenu que la position de la vibration $\nu(\text{CO})$ peut être abaissée par la présence des substituants ou d'une double liaison dans le cycle [1-3].

Ces résultats [9] ont été confirmés par des mesures de la basicité [3] de certains des composés.



R_2M

Me_2Si	1030 (gaz)	1005 (CCl_4)	1050 (CCl_4)	1090 (liquide)
Et_2Ge	1033 (CCl_4)	1015 (CCl_4)	1060 (liquide)	1070 (liquide)
$n-Bu_2Sn$		983 (solide)		1051 (solide)

Fig. 5. Position de la vibration $\nu(CO)$ dans différents composés cycliques organométalliques (en cm^{-1}).

Bibliographie

- 1 A. Marchand, M. Massol, J. Barrau et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, **63** (1973) 175.
- 2 A. Marchand, P. Gerval, M. Massol et J. Barrau, *J. Organometal. Chem.*, **74** (1974) 209.
- 3 A. Marchand, P. Gerval, M. Massol et J. Barrau, *J. Organometal. Chem.*, **74** (1974) 227.
- 4 M. Massol, J. Barrau et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, **25** (1970) 81.
- 5 J. Satgé et G. Dousse, *Helv. Chim. Acta*, **55** (1972) 2406.
- 6 A. Marchand, M.T. Forel, M. Lebedeff et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, **26** (1971) 69.
- 7 W.A. Piccoli, G.G. Haberland et R.L. Merkle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82** (1960) 1883; L.H. Sommer et G.R. Ansel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77** (1955) 2482.
- 8 G. Koerner et G. Rossmly, *Makromol. Chem.*, **97** (1966) 241.
- 9 Ce travail a fait l'objet d'une communication par A. Marchand lors du "First International Symposium on Organic Chemistry of Germanium, Tin and Lead" à Marseille, 1974.