

ÉTUDE STRUCTURALE D'HEXAALKYLDISILOXANES ET DE TRIALKYL-ALCOXY- OU ARYLOXYSILANES

I. DÉTERMINATION PAR DIPOLEMÉTRIE D'ANGLES SiOC ET SiOSi

M. BORDEAU, J. DÉDIER et 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, 31400 Toulouse (France)

(Reçu le 15 janvier 1973)

SUMMARY

The authors have determined the dipole moments of hexaalkyldisiloxanes, trialkylalkoxysilanes and trialkylaryloxysilanes, having the formula $R_3SiO\Sigma$ with $R = Me, Et, Pr$ and $\Sigma = SiR'_3$ ($R' = Me, Et, Pr$), or $\Sigma = Me, t-Bu, Ph, p-ClC_6H_4-$, in benzene, dioxane and cyclohexane solutions. The atomic and electronic polarizations of these compounds have been estimated; the moments of the R_3Si-O groups and oxygen valence angles of these compounds have been calculated.

This study shows that the moments of the R_3Si-O groups are constants, (1.10 ± 0.05 D in benzene and 1.03 ± 0.05 D in dioxane) whatever R may be, and that the oxygen valence angles in compounds of the $\Sigma O \Sigma'$ type vary on a wide scale according to the nature of Σ and of Σ' .

RÉSUMÉ

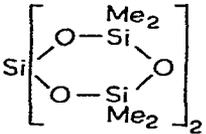
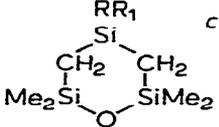
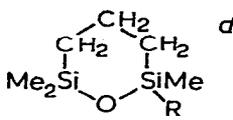
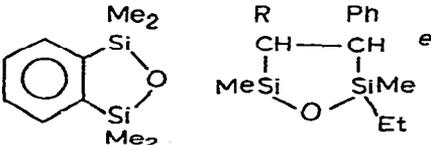
Les auteurs ont tout d'abord déterminé à partir de solutions dans le benzène, le dioxanne et le cyclohexane le moment dipolaire d'hexaalkyldisiloxanes, de trialkylalcoxysilanes et de trialkylaryloxysilanes du type $R_3SiO\Sigma$ avec $R = Me, Et, Pr$ et $\Sigma = SiR'_3$ ($R' = Me, Et, Pr$), ou $\Sigma = Me, t-Bu, Ph, p-ClC_6H_4-$. Les polarisations atomiques et électroniques de ces composés ont été précisées. Ensuite ont été calculés les moments des groupes R_3Si-O et les angles de valence de l'oxygène de ces dérivés.

Il ressort de cette étude que le moment des groupes R_3Si-O est constant quel que soit R (1.10 ± 0.05 D : solvant benzène et 1.03 ± 0.05 D solvant dioxanne) et que les angles de valence de l'oxygène dans les composés de la forme $\Sigma O \Sigma'$ sont très variables suivant la nature de Σ et de Σ' .

INTRODUCTION

La détermination de l'angle SiOSi a fait l'objet de nombreux travaux bien que

TABLEAU 1

| Siloxanes | Angle SiOSi (°) | Technique de mesure ^a | Phase ^b | (Réf.) et date | |
|--|---|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------|------------------------|
| Me ₃ SiOSiMe ₃ | 130 ± 10 | DE | V | (1) 1950 (2) 1957 | |
| | 131 | D | S(C ₆ H ₆) | (3) 1953 | |
| | 137 ± 7 | DE | V | (4) 1951 | |
| | 150 ± 10 | IR, Ra | L | (5) 1968 | |
| | 150 | IR | | (6) 1957 (7) 1958 | |
| | 151 | D | S(C ₆ H ₆) | (8) 1967 | |
| | 160 ± 15 | D | L | (9) 1946 | |
| | H ₃ SiOSiH ₃ | 141 | DE | V | (10) |
| | | 142 ± 4 | DE | V | (4) 1960 |
| | | 144 ± 1 | DE | V | (11) 1961 |
| 144.1 ± 0.9 | | DE | V | (12) 1963 | |
| 148 | | IR lointain | V | (13) 1960 (14) 1960 | |
| 150–158 | | IR | S(solide) | (15) 1958 | |
| < 160 | | Ra | | (16) 1959 | |
| 140–155 | | IR | S | (17) 1958 | |
| Cl ₃ SiOSiCl ₃ | | 175 ± 5 | RX | C | (4) 1960 |
| | | 175 ± 5 | DE | V | (18) |
| | 175 | | | (19) 1967 | |
| | 160–170 | IR | | (20) 1967 | |
| | non linéaire mais voisin de 180 | IR | S | (21) 1969 | |
| | 146 ± 4 | DE | V | (22) 1971 | |
| F ₃ SiOSiF ₃ (Me ₂ SiO) ₃ (Me ₂ SiO) ₄ | 155.7 ± 2 | DE | V | (23) 1970 | |
| | 125 ± 5 | DE | V | (24) 1950 | |
| | 142,5 | RX | C | (25) 1955 | |
| | 140 ± 5 | DE | V | (2) 1957 | |
| |  | 130 ± 4 | RX | C | (26) 1948 (27) 1947 |
|  | | 125 | IR | | (28) 1968 |
| |  | 120 | IR | | (28) 1968 |
|  | | 105 | IR | | (28) 1968 |

^a DE, diffraction électronique; D, moments dipolaires; IR et Ra, spectrométries IR et Raman; RX, diffraction des rayons X. ^b V, vapeur; S, solution; L, liquide; C, cristal. ^c R=R₁=Me, Et; R=Me, R₁=Ph. ^d R=Me, Pr, Bu, Ph. ^e R=H, Ph.

TABLEAU 2

| <i>Aleoxysilanes</i> | <i>Angle SiOC (°)</i> | <i>Technique de mesure</i> | <i>Phase</i> | <i>(Réf.) et date</i> | |
|---|-----------------------|----------------------------|-----------------------------------|-----------------------|------|
| (MeO) ₄ Si | 113 ± 2 | DE | V | (1) | 1950 |
| | | | | (2) | 1957 |
| H ₃ SiOMe } D ₃ SiOCD ₃ } | 130 | IR | | (29) | 1964 |
| Cl ₃ SiOMe | 120.6 ± 0.9 | DE | V | (30) | 1970 |
| F ₃ SiOMe | 113 | DE | V | (31) | 1953 |
| Me ₃ SiOMe | 131.4 ± 3.2 | DE | V | (22) | 1971 |
| Me ₃ SiOEt | 111 | D | S(C ₆ H ₆) | (8) | 1967 |
| Me ₃ SiO-i-Pr | 115 | D | S(C ₆ H ₆) | (8) | 1967 |
| Me ₃ SiO-t-Bu | 121 | D | S(C ₆ H ₆) | (8) | 1967 |
| Me ₃ SiOPh | 132 | D | S(C ₆ H ₆) | (8) | 1967 |
| <i>p</i> -ClC ₆ H ₄ OSiMe ₃ | 132 | D | S(C ₆ H ₆) | (8) | 1967 |
| H ₃ SiOPh | 121 ± 1 | DE | V | (32) | 1969 |

peu de molécules aient été envisagées; par contre, peu de recherches ont été effectuées au sujet de l'angle SiOC (*cf.* Tableaux 1 et 2).

Des techniques physiques variées ont été mises en oeuvre: la diffraction électronique, la diffraction des rayons X, les moments dipolaires ainsi que les spectrographies IR et Raman.

Pour le disiloxane, H₆Si₂O, la diffraction électronique conduit à un angle SiOSi de 144°, ce qui est en bon accord avec la spectrométrie IR, à partir de laquelle il a été obtenu des angles de 140 à 155°.

Il apparaît que cet angle de l'oxygène est anormalement grand si on le compare à ceux trouvés dans H₂O et Me₂O respectivement de 105 et de 111°43'.

Des anomalies de ce genre relevées dans diverses propriétés de certains composés organiques du silicium, contenant en particulier une ou plusieurs liaisons Si-X (X = O, N, groupe non saturé), ont été interprétées comme résultant de la délocalisation des doublets électroniques de l'atome X (ou des électrons π du groupe non saturé), dans les orbitales 3*d* vacantes de l'atome de silicium pour former une liaison (*p* → *d*)-π³³⁻³⁸. Cette notion de liaison (*p* → *d*)π a été assez vivement combattue, en particulier, par Zuckermann *et al.*³⁹; néanmoins, son existence a pu être prouvée expérimentalement, en particulier à partir des méthodes suivantes: (1) évaluation des longueurs de liaison^{11,37}; (2) détermination de moments dipolaires^{3,8,41-45}; (3) techniques spectroscopiques:

- (a) IR^{20,21,46-66},
- (b) UV^{66-71,90},
- (c) RMN protonique^{38,63,66,72-83} et d'autres noyaux (¹³C, ¹⁴N, ¹⁵N, ¹⁹F)³⁸,
- (d) résonance paramagnétique électronique^{8,4a},
- (e) résonance quadripolaire³⁸,
- (f) effet Faraday³⁸,
- (g) spectroscopie photoélectronique³⁸ à basse énergie et à haute énergie (E.S.C.A.),
- (h) interprétation théorique des résultats spectroscopiques (par ex. méthode C.N.D.O.)³⁸.

Certaines données expérimentales relatives à la réactivité ont également été interprétées en considérant la présence de telles liaisons^{84b}.

Dans le cas des disiloxanes et des alcoxysilanes, une telle liaison ($p \rightarrow d$) π aura tendance à augmenter le caractère s de l'oxygène, donc à dilater son angle de valence. Il serait logique d'attendre que la présence de substituants plus électronégatifs que l'hydrogène sur le ou les atomes de silicium, accroisse cet effet en dilatant davantage l'angle de l'oxygène et en raccourcissant la liaison Si-O. C'est effectivement ce que l'on observe dans le cas de F_6Si_2O pour lequel il a été obtenu par diffraction électronique un angle $SiOSi = 156^\circ$ et $\lambda(Si-O) = 1.580 \text{ \AA}$ ²³ ($\lambda(Si-O) = 1.634 \text{ \AA}$ dans H_6Si_2O) ainsi que dans le cas de F_3SiOMe où $SiOC = 131^\circ$ ²² si on le compare à H_3SiOMe pour lequel $SiOC = 121^\circ$ ³⁰; de même dans le cas de Cl_6Si_2O , une série de valeurs de l'angle $SiOSi$ déterminées par IR, diffraction électronique et diffraction des rayons X convergent vers 175° sauf cependant une valeur déterminée plus récemment par diffraction électronique de 146° (cf. Tableau 1).

En ce qui concerne l'hexaméthylidisiloxane, Me_6Si_2O , les valeurs de l'angle $SiOSi$ obtenues par les différentes techniques s'étalent entre 130 et 160° . L'étude du moment dipolaire de ce dérivé a conduit à des résultats divergents en raison essentiellement de l'omission de la polarisation atomique (P_A), particulièrement importante dans les composés oxygénés organosiliciés (cf. les travaux de Freiser³ et ceux de Sauer⁹). De plus, ce dernier a cru pouvoir calculer, *a priori*, la polarité du groupement Me_3Si-O ($\mu(\overline{Me_3Si-O}) = 2.2 \text{ D}$) en fonction seulement de la différence d'électronégativité entre les atomes de silicium et d'oxygène, ce qui revient à négliger l'intervention d'une éventuelle liaison ($p \rightarrow d$) π ; or nous verrons que la valeur expérimentale est nettement inférieure à la valeur calculée par Sauer.

Mauret *et al.*⁸ ont bien tenu compte de P_A , cependant ces auteurs ont utilisé la première valeur de Smyth de 7.9 ml au lieu de 9.5 ml (cf. Partie Expérimentale), ce qui ne perturbe toutefois l'angle $SiOSi$ que de quelques degrés; la valeur de 151° qu'ils ont obtenues entre dans le domaine ($150 \pm 10^\circ$) calculé pour cet angle par IR⁵.

Le problème des angles valentiels de l'oxygène dans les hexaalkylidisiloxanes et les trialkylalcoxysilanes restait donc entièrement posé; nous avons envisagé de déterminer ces angles à partir des moments dipolaires des composés du type $R_3SiO\Sigma$ pour lesquels: $R = Me, Et, Pr$ et $\Sigma = SiR'_3$ ($R' = Me, Et, Pr$), ou $\Sigma = Me, tBu, Ph, p-ClC_6H_4^-$.

Le mode de calcul utilisé fait appel aux règles habituelles de composition des moments de groupes.

Afin d'observer les variations éventuelles des moments dipolaires et de façon à avoir un contrôle de la validité des valeurs d'angles obtenues, nous avons effectué notre étude en utilisant systématiquement divers solvants: dioxanne, benzène et cyclohexane (cf. Partie Expérimentale).

DÉTERMINATION DES MOMENTS DES GROUPES R_3Si-O ($R = Me, Et, Pr$) AINSI QUE DE QUELQUES ANGLES $SiOC_x$

Pour évaluer les moments de groupes recherchés, nous avons utilisé la méthode proposée par Mauret *et al.*⁸ que nous avons également appliquée à l'étude des éthers-oxydes⁸⁵.

Rappelons brièvement les hypothèses utilisées pour ce calcul:

(1) L'orientation et la valeur du moment du groupe Me-O dans l'anisole et le *p*-chloroanisole sont les mêmes que dans l'éther diméthylrique: on trouve pour $\mu(\overrightarrow{\text{Me-O}})$, dirigé de C vers O, un moment égal à 1.20 D, à partir de l'angle COC = $111^\circ 43'$ et $\mu(\overrightarrow{\text{Me}_2\text{O}}) = 1.35 \text{ D}^{85}$.

(2) Les moments des groupes Ph-O et *p*-ClC₆H₄-O dans PhOSiR₃ et *p*-ClC₆H₄OSiR₃ sont identiques à ceux calculés dans le cas de PhOMe et *p*-ClC₆H₄OMe; (nous avons admis que ces moments sont dirigés de l'oxygène vers le groupe phényle⁸⁶; cette orientation correspond également à la distribution des charges partielles calculées⁸⁷ pour PhOSiMe₃ par la méthode LCAO à partir du spectre UV).

(3) L'angle SiOC_{ar} ne varie pas lorsque le groupement Ph-O est remplacé par *p*-ClC₆H₄O.

(4) L'angle C_{ar}OC_{al} dans l'anisole et le parachloroanisole est supposé égal à celui obtenu dans le paradiméthoxybenzène à l'état cristallin⁸⁸, soit 121° .

Dans une première étape, nous avons déterminé à partir de ces hypothèses, les moments des groupes Ph-O et *p*-ClC₆H₄-O⁸⁵, respectivement de $0.14 \pm 0.04 \text{ D}$ (solvant: benzène) et $0.22 \pm 0.04 \text{ D}$ (solvant: dioxanne) pour le premier, ainsi que $1.44 \pm 0.01 \text{ D}$ (solvant: benzène) et $1.56 \pm 0.01 \text{ D}$ (solvant: dioxanne) pour le second.

Dans une deuxième étape, l'utilisation des résultats précédents, compte tenu des hypothèses 2 et 3, nous a permis de calculer $\mu(\overrightarrow{\text{R}_3\text{Si-O}})$ et l'angle SiOC_{ar} correspondant à partir de systèmes de deux équations à deux inconnues provenant de l'expression des moments dipolaires respectivement μ et μ' des composés de la forme PhOSiR₃ et *p*-ClC₆H₄OSiR₃.

$$\begin{cases} \mu^2 = \mu^2(\overrightarrow{\text{Ph-O}}) + \mu^2(\overrightarrow{\text{R}_3\text{Si-O}}) - 2\mu(\overrightarrow{\text{Ph-O}}) \cdot \mu(\overrightarrow{\text{R}_3\text{Si-O}}) \cdot \cos \text{SiOC}_{ar} \\ \mu'^2 = \mu^2(\overrightarrow{p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-O}}) + \mu^2(\overrightarrow{\text{R}_3\text{Si-O}}) - 2\mu(\overrightarrow{p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-O}}) \cdot \mu(\overrightarrow{\text{R}_3\text{Si-O}}) \cdot \cos \text{SiOC}_{ar} \end{cases}$$

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 3.

TABLEAU 3

| | Solvant: benzène | | | Solvant: dioxanne | | |
|--|------------------|---|------------------------------|-------------------|---|------------------------------|
| | $\mu_{exp.} (D)$ | $\mu(\overrightarrow{\text{R}_3\text{Si-O}}) (D)$ | Angle SiOC _{ar} (°) | $\mu_{exp.} (D)$ | $\mu(\overrightarrow{\text{R}_3\text{Si-O}}) (D)$ | Angle SiOC _{ar} (°) |
| PhOSiMe ₃ | 1.21 ± 0.02 | R = Me 1.10 ± 0.05 | 139 ± 5 | | | |
| <i>p</i> -ClC ₆ H ₄ OSiMe ₃ | 2.38 ± 0.02 | | | | | |
| PhOSiEt ₃ | 1.22 ± 0.02 | R = Et 1.10 ± 0.05 | 139 ± 5 | 1.22 ± 0.02 | R = Et 1.03 ± 0.05 | 139 ± 5 |
| <i>p</i> -ClC ₆ H ₄ OSiEt ₃ | 2.37 ± 0.01 | | | 2.44 ± 0.01 | | |
| PhOSiPr ₃ | 1.22 ± 0.02 | R = Pr 1.11 ± 0.05 | 140 ± 5 | 1.20 ± 0.02 | R = Pr 1.03 ± 0.05 | 137 ± 5 |
| <i>p</i> -ClC ₆ H ₄ OSiPr ₃ | 2.40 ± 0.01 | | | 2.42 ± 0.02 | | |

ANGLES DE VALENCE DE L'OXYGÈNE DANS QUELQUES TRIALKYLALCOXYSILANES ET HEXAALKYLDISILOXANES

Pour calculer ces angles, nous admettons, en première approximation, que: (1) le moment du groupe R-O est le même dans les éthers-oxydes et dans les alcoxy-

TABLEAU 4

| Composé | Solvant : benzène | | Solvant : dioxanne | |
|-------------------------------|---------------------|---|--------------------|---|
| | $\mu(D) \pm 0.02^a$ | Angles ($^\circ$) SiOC_{al} et SiOSi $\pm 3^{\text{o}b}$ | $\mu(D) \pm 0.02$ | Angles ($^\circ$) SiOC_{al} et SiOSi $\pm 3^{\text{o}c}$ |
| Me_3SiOMe | | 117 | 1.21 | 115 |
| Et_3SiOMe | | 121 | 1.13 | 120 |
| Pr_3SiOMe | | 123 | 1.10 | 122 |
| Me_3SiOtBu | 1.07 | 128 | 1.07 | 125 |
| Et_3SiOtBu | | 128 | 1.08 | 125 |
| Pr_3SiOtBu | | 128 | 1.07 | 125 |
| $\text{R}_3\text{SiOSiR}_3^c$ | 0.46 ^d | 157 \pm 2 | 0.45 \pm 0.05 | 154 \pm 2 |

^a Les moments dans le benzène n'ont été mesurés que pour $\text{Me}_3\text{SiO-t-Bu}$ et $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$. Ces derniers ne montrant pas d'effet de solvant lorsqu'ils sont déterminés dans le dioxanne et le benzène, nous considérons qu'il en est de même en ce qui concerne les autres alcoxyxilanes et disiloxanes. ^b Les angles portés dans cette colonne sont calculés à partir des moments de groupes trouvés en solution benzénique. ^c R et R' = Me, Et, Pr. ^d Cette valeur représente le moment de $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$ en solution benzénique, que nous avons recalculé, à partir des données de la littérature^{3,41,89} en tenant compte de P_A .

silanes correspondants; (2) les moments des groupes $\text{R}_3\text{Si-O}$ se conservent quand on passe d'un phénoxyxilane à un alcoxyxilane aliphatique et à un disiloxane.

Connaissant les valeurs que nous avons précédemment déterminées, de $\mu(\text{Me-O})$ (1.20 D), de $\mu(\text{t-Bu-O})$ (1.30 \pm 0.04 D: solvant benzène et 1.26 \pm 0.04 D: solvant dioxanne)⁸⁵ et de $\mu(\text{R}_3\text{Si-O})$ (Tableau 3), nous avons calculé les angles de l'oxygène de quelques trialkylalcoxyxilanes et des hexaalkyldisiloxanes (Tableau 4).

DISCUSSION

Nous remarquerons tout d'abord que dans l'expression des moments dipolaires en fonction des moments de groupes, se trouvent inclus les moments de doublets électroniques de l'oxygène.

Dans les molécules symétriques, la résultante de ces derniers et celle des moments de groupes ont le même axe. La participation des moments de doublets se fait donc ressentir symétriquement sur chaque moment intrinsèque de groupe pour former un moment effectif de groupe. C'est en fait ce dernier que nous avons calculé.

Dans le cas des composés oxygénés possédant des groupes différents, cette symétrie n'existe plus; cependant, comme les moments des doublets de l'oxygène sont suffisamment faibles (0.1–0.2 D⁹¹), la variation du moment de groupe qui en résulte est négligeable.

D'autre part, le moment des paires libres dépend de l'hybridation de l'atome d'oxygène: la résultante des deux doublets, pour l'hybridation sp^3 , équivaut à 1.15 fois une paire simple, pour sp^2 à une paire simple et pour sp à 0 paire simple⁴².

Mac Diarmid *et al.*⁴² estiment que cette variation d'hybridation explique la non conservation de $\mu(\text{H}_3\text{Si-O})$ qu'ils ont observée en comparant H_3SiOMe et $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}$ pour lesquels ils ont pris respectivement pour l'oxygène des angles de 130 et de 144 $^\circ$ ^{11,12,29}. Une modification de l'hybridation entraînerait également un changement de la liaison ($p \rightarrow d$) π mais, selon les mêmes auteurs, ce facteur est probablement de moindre importance pour expliquer cette anomalie.

Remarquons toutefois qu'une nouvelle mesure par diffraction électronique de l'angle SiOC de H_3SiOMe a conduit à 121° ³⁰ et surtout qu'il est extrêmement difficile d'avoir une bonne précision sur le moment de $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}$ qui n'est que de 0.24 D.

Cependant les moments de groupes et les angles que nous avons obtenus en comparant des éthers-oxydes, des alcoxysilanes et des disiloxanes et en faisant l'hypothèse de la conservation de ces moments de groupes, forment un ensemble très cohérent; de plus, pour les méthoxysilanes et l'hexaméthylidisiloxane, il y a recouplement avec la valeur de l'angle SiOC de 121° déterminée par diffraction électronique dans H_3SiOMe ³⁰ et avec celle de l'angle SiOSi de 150° obtenue par IR⁵⁻⁷; (nous avons trouvé respectivement; l'angle SiOC $\approx 120^\circ$ et l'angle SiOSi = 155°). Ceci nous paraît confirmer l'hypothèse que nous avons utilisée.

A partir d'un angle SiOSi compris entre 130 et 145° dans $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}$ et $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$ et des valeurs des moments de ces composés déterminées en phase gazeuse, respectivement de 0.24 et de 0.66 D, MacDiarmid a obtenu⁹²: $\mu(\overline{\text{H}_3\text{Si}-\text{O}})$ compris entre 0.28 (130°) et 0.40 D (145°); $\mu(\overline{\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}})$ compris entre 0.78 (130°) et 1.10 D (145°).

Le gros écart obtenu entre ces deux groupes de valeurs semble lié pour une grande part à la différence de polarité entre les liaisons Si-H ($\mu(\overline{\text{Si}-\text{H}}) = 1.0$ D) et Si-Me ($\mu(\overline{\text{Si}-\text{Me}}) = 0.2$ D)⁹³.

Considérons maintenant, l'évolution des moments des groupes $\text{R}_3\text{Si}-\text{O}$ pour R = Me, Et, Pr, Bu.

La spectrographie IR semble mettre en évidence une augmentation de polarité lorsque R passe de Me à Bu: en effet, Kriegsmann⁴⁶ a observé une croissance de l'intensité intégrée (A) de la bande $\nu_a(\text{SiOSi})$ lorsque l'on remplace les groupes Me_3Si par Et_3Si (Tableau 5).

D'autre part, à partir de solutions dans du tétrachlorure de carbone contenant du méthanol ou du pyrrole, il a été montré^{56,64} que la basicité des composés oxygénés du silicium augmente lorsque s'allonge, du méthyle au butyle, la chaîne aliphatique liée à l'atome métallique. Les variations de fréquences $\Delta\nu$ (en cm^{-1}) observées⁶⁴ entre les fréquences $\nu(\text{OH})$ ou $\nu(\text{NH})$ libre et associée du méthanol ou du pyrrole sont rassemblées dans le Tableau 6.

TABLEAU 6

| TABLEAU 5 | | | | $\Delta\nu(\text{OH})$ méthanol | $\Delta\nu(\text{NH})$ pyrrole |
|----------------------------------|---|----------------------------------|-----|------------------------------------|-----------------------------------|
| | $A \times 10^{-4}$ (1·mole ⁻¹ ·cm ⁻²) | | | | |
| $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$ | 6.62 | Bu_3SiOMe | 163 | 174 | |
| $\text{Me}_3\text{SiOSiEt}_3$ | 6.71 | Me_3SiOMe | 153 | 163 | |
| $\text{Et}_6\text{Si}_2\text{O}$ | 7.29 | Pr_3SiOEt | | | 144 (56) |
| | | Me_3SiOEt | 157 | | 138 (50) |
| | | $\text{Bu}_6\text{Si}_2\text{O}$ | 115 | 145 | |
| | | $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$ | 73 | 76 | 72 |

Par contre, en comparant les moments dipolaires des phénoxy et *p*-chlorophénoxy-silanes, nous n'avons observé aucune variation de polarité mesurable entre les groupements $\text{R}_3\text{Si}-\text{O}$ pour R = Me, Et, Pr: $\{\mu(\overline{\text{R}_3\text{Si}-\text{O}}) = 1.03 \pm 0.05$ D (solvant dioxanne) et $\mu(\overline{\text{R}_3\text{Si}-\text{O}}) = 1.10 \pm 0.05$ D (solvant benzène)}; les angles des autres

alcoxysilanes et des disiloxanes qui en découlent sont parfaitement cohérents. Il a été montré, par ailleurs, à partir des moments des alkylsilanes, que $\mu(\overline{R_3Si})$ reste égal à 0.2 D et demeure donc constant lorsque R passe de Me à Bu⁹², ce qui est en accord avec nos résultats. Ceci semble montrer que l'effet électronique, qui se manifeste en infrarouge, est suffisamment faible pour ne pas perturber de façon notable le moment dipolaire de ces groupements, qui d'ailleurs, n'est connu qu'à ± 0.05 D près.

À partir des valeurs ci-dessus de $\mu(\overline{R_3Si-O})$ et connaissant $\mu(\overline{Si-R}) = 0.2$ D⁹³, il est possible de calculer le moment de la liaison Si-O, soit: $\mu(\overline{Si-O}) = 1.30 \pm 0.05$ D (solvant: benzène); $\mu(\overline{Si-O}) = 1.23 \pm 0.05$ D (solvant: dioxane).

La polarité obtenue est bien inférieure à la valeur de 2.8 D, calculée à partir des électronégativités⁹. Nous retrouvons là une manifestation de la liaison donneur-accepteur ($p \rightarrow d$) π entre les orbitales p de l'atome d'oxygène et les orbitales d vacantes de l'atome de silicium, ce qui a tendance à abaisser le moment de la liaison Si-O.

Ce travail montre que les angles de valence de l'oxygène dans les composés de la forme $\Sigma O \Sigma'$ ($\Sigma, \Sigma' = R, Ar, SiR_3$) sont très variables suivant la nature de Σ et de Σ' , en raison d'une structure électronique différente ou d'un encombrement stérique différent.

L'étude détaillée de ces deux principaux facteurs fera l'objet d'un prochain mémoire.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. Caractéristiques physiques des composés étudiés

TABLEAU 7

| Composés | Éb (°)/P(mm Hg) | n_D^{25} | d_4^{25} | RM_D | |
|--|-----------------|---------------------|------------|----------|---------|
| | | | | Calculée | Mesurée |
| Me ₆ Si ₂ O | 100/760 | 1.3740 | 0.7591 | 48.94 | 48.84 |
| Et ₆ Si ₂ O | 233/734 | 1.4318 | 0.8410 | 76.83 | 76.00 |
| Pr ₆ Si ₂ O | 278-280/741 | 1.4390 | 0.836 | 104.72 | 104.05 |
| Me ₃ SiOSiEt ₃ | 172/763 | 1.4080 | 0.8077 | 62.88 | 62.45 |
| Me ₃ SiOSiPr ₃ | 77/1 | 1.4185 | 0.8125 | 76.83 | 76.55 |
| Et ₃ SiOSiPr ₃ | 96/0.8 | 1.4360 | 0.8367 | 90.77 | 90.19 |
| Me ₃ SiOMe | 57/760 | 1.3663 ₉ | 0.7587 | 31.04 | 30.80 |
| Et ₃ SiOMe | 141.5/760 | 1.4104 ₄ | 0.8155 | 44.98 | 44.49 |
| Pr ₃ SiOMe | 63/4 | 1.4232 ₃ | 0.8184 | 58.93 | 58.64 |
| Me ₃ SiOtBu | 103-105/760 | 1.3850 | 0.7622 | 44.98 | 44.98 |
| Et ₃ SiOtBu | 178/760 | 1.4167 ₅ | 0.8088 | 58.92 | 58.54 |
| Pr ₃ SiOtBu | 85/6 | 1.4257 ₃ | 0.8120 | 72.87 | 72.68 |
| Et ₃ SiOPh | 90/1,5 | 1.4854 | 0.927 | 64.74 | 64.46 |
| Pr ₃ SiOPh | 275/760 110/2,2 | 1.4810 | 0.909 | 78.69 | 78.40 |
| <i>p</i> -ClC ₆ H ₄ OSiEt ₃ | 115/2 | 1.4991 | | 69.70 | 69.66 |
| <i>p</i> -ClC ₆ H ₄ OSiPr ₃ | 105/1,3 | 1.4928 | | 83.65 | |

II. Détermination des moments dipolaires

Les mesures ont été effectuées dans un laboratoire climatisé à $20 \pm 0.5^\circ$ où l'humidité relative est toujours inférieure à 50%. Pour les constantes diélectriques,

nous avons utilisé un dipolmètre W.T.W. de type DM01.

Les moments dipolaires ont été calculés à partir de la formule de Debye :

$$\mu = 0.01281 [\{P_{2\infty} - (P_E + P_A)\} T]^{\frac{1}{2}}$$

Les mesures ont été faites à 25°C et les polarisations moléculaires totales des solutés pour une dilution infinie ($P_{2\infty}$), ont été évaluées par la méthode d'Halverstadt et Kumler⁹⁴.

L'approximation usuelle $P_E + P_A = RM_D$ n'est pas utilisable pour les composés organosiliciés en raison de leur forte polarisation atomique (P_A) et surtout lorsque leur polarité est faible comme dans le cas des hexaalkyldisiloxanes.

Le manque d'équipement en matière de mesure d'indices de réfraction dans l'IR lointain et d'absorption des microondes par les diélectriques, ne nous a cependant pas donné la possibilité de déterminer directement la polarisation atomique de nos composés. Nous avons pu toutefois préciser cette grandeur à partir de recouvrements bibliographiques.

Les polarisations électroniques (P_E) des composés de cette étude ont été déterminées à partir de mesures de dispersion dans le visible de l'indice de réfraction.

A. Polarisation atomiques et électroniques

(1) *Disiloxanes.* (a) *Hexaméthylidisiloxane.* Différents auteurs ont calculé la polarisation atomique de l'hexaméthylidisiloxane à partir de la détermination de sa polarisation induite.

En 1946, Baker *et al.*⁹⁵ ont obtenu par variation thermique : $P_E + P_A = 57.0$ ml, d'où à partir de $P_E = 49.2$ ml, ils ont déduit : $P_A = 7.8$ ml.

En 1954, Smyth et Holland⁹⁶ annonçaient à la suite de mesures d'absorption des microondes par les diélectriques, une polarisation induite de 55.5 ml; puis en utilisant une polarisation électronique de 47.60 ml (également différente de celle de Baker *et al.*) ils trouvèrent une polarisation atomique de 7.9 ml qui semblait confirmer la valeur obtenue par Baker *et al.*

Cependant, quelques années plus tard, en 1967, C. P. Smyth⁹⁷, ayant travaillé dans un domaine de longueurs d'ondes plus large, ce qui lui permit d'avoir une meilleure précision, obtint $P_E + P_A = 57.1$ ml donc en accord avec la valeur de Baker *et al.*; avec une polarisation électronique de 47.60 ml, il en déduisit cette fois une polarisation atomique de 9.5 ml.

Il apparaît donc, lorsque l'on compare les travaux des auteurs précédents, une profonde discordance au niveau de la polarisation électronique de l'hexaméthylidisiloxane et en conséquence au niveau de sa polarisation atomique. Nous avons dû, pour trancher, reprendre la détermination expérimentale de P_E et la valeur de 47.64 ml que nous avons obtenue vient confirmer le résultat de Smyth. Nous adopterons donc pour P_A , la valeur de 9.5 ml déterminée par ce dernier auteur.

Nous remarquerons au passage, que cette forte polarisation atomique est en accord avec la grande flexibilité de la liaison SiOSi.

(b) *Hexaéthylidisiloxane.* Smyth a aussi déterminé la polarisation induite de l'hexaéthylidisiloxane dans le deuxième mémoire évoqué ci-dessus, soit $P_E + P_A = 83.85$ ml. A partir d'une polarisation électronique de 72.85 ml, il a déduit une polarisation atomique de 11.0 ml.

Nous avons également tenu à effectuer avec divers échantillons, une nouvelle

mesure de la polarisation électronique de ce composé; cependant la valeur que nous avons obtenue de 74.10 ml s'éloigne notablement de celle de Smyth et, en reprenant la polarisation induite déterminée par ce dernier, elle conduit à une polarisation atomique de 9.75 ml. Cette dernière est encore supérieure à la polarisation atomique de l'hexaméthylidisiloxane, ce qui est logique étant donné que l'hexaéthylidisiloxane possède six $-\text{CH}_2$ supplémentaires; cependant, la P_A des chaînes alcanes étant très faible, l'écart de 0.25 ml que nous constatons entre les polarisations atomiques de ces deux composés nous semble beaucoup plus correct que l'augmentation très supérieure, de 1.5 ml, observée par Smyth.

(c) *Autres disiloxanes linéaires.* À notre connaissance, aucune autre mesure de la polarisation atomique des disiloxanes linéaires, n'aurait été faite jusqu'à présent.

Cependant, Altshuller et Rosenblum⁹³ ont établi empiriquement une loi permettant de calculer les polarisations atomiques des éléments de la série des tétraalkylsilanes (R_4Si ou $\text{R}'\text{R}''\text{R}'''\text{Si}$).

Le problème est ici beaucoup plus simple car, les composés symétriques étant apolaires, la mesure de la constante diélectrique dans un champ quasi statique donne directement la polarisation induite.

Cette loi exprime P_A en fonction du nombre C d'atomes de carbone de la chaîne:

$$P_A = 2.64 + 0.065 C \text{ en ml}$$

Il n'y a pas de raison pour qu'une relation de ce genre, bien vérifiée pour les alkylsilanes, ne le soit pas pour les disiloxanes, les variations d'un composé à l'autre étant les mêmes dans les deux séries car elles portent sur l'allongement de chaînes Si-R identiques.

Ainsi, la polarisation atomique de $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$ pourra s'exprimer de la manière suivante, sachant qu'il y a 6 carbones: $P_A = A + 6 \times 0.065 C = 9.5$, d'où l'on tire $A = 9.11$ ml et l'expression de cette loi empirique pour les autres disiloxanes linéaires:

$$P_A = 9.11 + 0.065 C \text{ (en ml)}$$

Il est intéressant de voir que pour $\text{Et}_6\text{Si}_2\text{O}$, on obtient: $P_A = 9.89$ ml, ce qui confirme la valeur correspondant à notre mesure de P_E (9.75 ml) et non pas 11.0 ml comme l'annonce Smyth.

Finalement, nous obtenons, à partir de la loi précédente, les polarisations atomiques suivantes (Tableau 8), pour les disiloxanes linéaires du type $\text{R}_3\text{SiOSiR}'_3$,

TABLEAU 8

POLARISATIONS ATOMIQUES DE QUELQUES HEXAALKYLDISILOXANES

| | P_A (ml) |
|-------------------------------|------------|
| $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ | 9.5 |
| $\text{Me}_3\text{SiOSiEt}_3$ | 9.65 |
| $\text{Et}_3\text{SiOSiEt}_3$ | 9.8 |
| $\text{Me}_3\text{SiOSiPr}_3$ | 9.8 |
| $\text{Et}_3\text{SiOSiPr}_3$ | 10.1 |
| $\text{Pr}_3\text{SiOSiPr}_3$ | 10.3 |

POLARISATIONS ÉLECTRONIQUES ET INDICES DE RÉFRACTION DES HEXAALKYL-DISILOXANES POUR LES RAIES VERTE, JAUNE ET À LONGUEUR D'ONDE ∞

| | n_D^{25} | n_J^{25} | n_∞ | $P_E(ml)$ |
|-----------------|------------|------------|------------|-----------|
| $Me_3SiOSiMe_3$ | 1.3770 | 1.37554 | 1.36378 | 47.64 |
| $Me_3SiOSiEt_3$ | 1.41064 | 1.40916 | 1.39724 | 60.99 |
| $Et_3SiOSiEt_3$ | 1.43418 | 1.43255 | 1.41942 | 74.10 |
| $Me_3SiOSiPr_3$ | 1.42104 | 1.41947 | 1.40682 | 74.66 |
| $Et_3SiOSiPr_3$ | 1.43885 | 1.43729 | 1.42472 | 88.15 |
| $Pr_3SiOSiPr_3$ | 1.44161 | 1.44000 | 1.42703 | 101.57 |

TABLEAU 10

(Solvant dioxanne)

| | α | β | $P_{2\infty}(ml)$ | $P_E + P_A$ (ml) | $\mu(D)$ |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|-------------|
| $PhOSiEt_3$ | 0.99 | 0.10 ₉ | 98.74 | 68.25 | 1.22 ± 0.02 |
| $PhOSiPr_3$ | 0.76 ₂ | 0.14 ₅ | 111.85 | 82.26 | 1.20 ± 0.02 |
| $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OSiEt}_3$ | 3.13 ₆ | 0.01 ₄ | 194.40 | 73.21 | 2.44 ± 0.01 |
| $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OSiPr}_3$ | 2.60 ₆ | 0.05 ₈ | 206.78 | 87.22 | 2.42 ± 0.01 |
| Me_3SiOMe | 1.58 | 0.31 ₅ | 65.70 | 35.7 | 1.21 ± 0.02 |
| Et_3SiOMe | 0.99 | 0.24 ₅ | 75.04 | 49.0 | 1.13 ± 0.02 |
| Pr_3SiOMe | 0.66 | 0.27 | 87.72 | 63.0 | 1.10 ± 0.02 |
| $Me_3SiO\text{-}t\text{-Bu}$ | 0.76 | 0.31 ₀ | 72.22 | 49.04 | 1.07 ± 0.02 |
| $Et_3SiO\text{-}t\text{-Bu}$ | 0.63 | 0.26 ₅ | 86.52 | 62.40 | 1.08 ± 0.02 |
| $Pr_3SiO\text{-}t\text{-Bu}$ | 0.46 ₈ | 0.27 | 100.02 | 76.41 | 1.07 ± 0.02 |
| Me_6Si_2O | 0.05 ₈ | 0.31 | 61.33 | 57.14 | 0.45 ± 0.05 |
| $Me_3SiOSiEt_3$ | 0.04 | 0.28 | 74.88 | 70.65 | 0.45 ± 0.05 |
| Et_6Si_2O | 0.11 | 0.23 | 89.60 | 83.85 | 0.53 ± 0.05 |
| $Me_3SiOSiPr_3$ | 0.0 | 0.29 | 89.37 | 84.46 | 0.49 ± 0.05 |
| $Et_3SiOSiPr_3$ | 0.01 ₆ | 0.25 | 101.73 | 98.25 | 0.41 ± 0.05 |
| Pr_6Si_2O | 0.0 | 0.24 ₈ | 115.90 | 111.87 | 0.44 ± 0.05 |

TABLEAU 11

(Solvant cyclohexane)

| | α | β | $P_{2\infty}(ml)$ | $\mu(D)$ |
|--|-------------------|--------------------|-------------------|-------------|
| Me_3SiOMe | 1.16 | 0.03 ₂ | 63.97 | 1.18 ± 0.02 |
| Et_3SiOMe | 0.82 | -0.04 ₅ | 74.99 | 1.13 ± 0.02 |
| Pr_3SiOMe | 0.63 | -0.04 ₆ | 87.90 | 1.10 ± 0.02 |
| $Me_3SiO\text{-}t\text{-Bu}$ | 0.62 ₃ | 0.04 ₅ | 71.38 | 1.05 ± 0.02 |
| $Et_3SiO\text{-}t\text{-Bu}$ | 0.55 ₆ | -0.05 | 84.36 | 1.04 ± 0.02 |
| $Pr_3SiO\text{-}t\text{-Bu}$ | 0.46 | -0.04 | 98.46 | 1.04 ± 0.02 |
| Me_6Si_2O | 0.17 | 0.02 | 60.45 | 0.41 ± 0.05 |
| $Me_3SiOSiEt_3$ | 0.17 | -0.02 | 74.12 | 0.41 ± 0.05 |
| Et_6Si_2O | 0.22 | -0.09 | 87.98 | 0.45 ± 0.05 |
| $Me_3SiOSiPr_3$ | 0.19 ₅ | -0.05 ₅ | 88.68 | 0.45 ± 0.05 |
| $Et_3SiOSiPr_3$ | 0.19 | -0.08 ₃ | 101.42 | 0.39 ± 0.05 |
| Pr_6Si_2O | 0.18 ₄ | -0.08 ₃ | 115.73 | 0.43 ± 0.05 |
| $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OSiEt}_3$ | 2.25 ₄ | -0.20 | 198.10 | 2.47 ± 0.01 |

TABLEAU 12

(Solvant benzène)

| | α | β | $P_{2\infty}$ (ml) | $\mu(D)$ | Valeur de $\mu(D)$ dans la littérature | (réf.) |
|--|-------------------|--------------------|--------------------|-------------|--|--------|
| Me ₃ SiO-t-Bu | | | | | 1.09 ^a | (26) |
| Me ₃ SiOMe | | | | | 1.19 | (49) |
| | | | | | 1.18 | (55) |
| PhOSiMe ₃ | | | | | 1.24 ^a | (26) |
| | | | | | 1.215 | (56) |
| p-ClC ₆ H ₄ OSiMe ₃ | | | | | 2.39 ^a | (26) |
| PhOSiEt ₃ | 0.80 | -0.06 ₁ | 98.61 | 1.22 ± 0.02 | | |
| PhOSiPr ₃ | 0.61 ₇ | -0.02 ₅ | 112.59 | 1.22 ± 0.02 | | |
| p-ClC ₆ H ₄ OSiEt ₃ | 2.56 ₆ | -0.16 ₉ | 187.77 | 2.37 ± 0.01 | | |
| p-ClC ₆ H ₄ OSiPr ₃ | 2.18 ₂ | -0.11 ₂ | 204.52 | 2.40 ± 0.01 | | |
| Me ₆ Si ₂ O | | | | | 0.79 } ^b | (57) |
| | | | | | 0.78 } P _A =0 | (49) |
| | | | | | 0.81 } P _A =0 | (58) |
| | | | | | 0.7 } P _A =0 | (59) |
| Et ₆ Si ₂ O | | | | | 0.65 } P _A =0 | (59) |

^a Mauret⁸ a utilisé P_A(Me₃Si-O)=7.8/2 ml; avec P_A(Me₃Si-O)=9.5/2 ml on obtient: pour Me₃SiO-t-Bu $\mu=1.07D$, pour PhOSiMe₃ $\mu=1.21 D$, pour p-ClC₆H₄OSiMe₃ $\mu=2.38 D$. ^b En tenant compte de P_A=9.5 ml pour Me₆Si₂O on obtient: $\mu=0.46 D$.

R et R' pouvant être égaux à Me, Et et Pr.

(2) *Alcoxysilanes*. La polarisation induite des alcoxysilanes peut s'exprimer en séparant le groupe silicié du groupe purement carboné; nous utiliserons pour ce dernier l'approximation $P_E + P_A = RM_D$, ce qui n'entraîne, dans le calcul du moment dipolaire des alcoxysilanes, qu'une erreur négligeable de l'ordre de 0.01 D:

$$(P_E + P_A)_{R_3SiO} = \frac{1}{2}(P_E + P_A)_{R_6Si_2O} + (RM_D)_{E-O}$$

(3) *Polarisations électroniques des hexaalkyldisiloxanes*. Elles ont été déterminées (Tableau 9) à partir de mesures de dispersion de l'indice de réfraction dans le visible. Les indices ont été mesurés à 25° pour les raies verte et jaune du mercure situées respectivement à 5461 et 5790 Å.

B. Moments dipolaires—résultats expérimentaux

Les composés ont été étudiés en solution à 25° dans le dioxanne, le cyclohexane et le benzène.

Certains d'entre eux ont déjà fait l'objet de mesures de moments dipolaires; cependant il nous a paru utile de reprendre ces dernières de façon à avoir une série de valeurs obtenues exactement dans les mêmes conditions.

Nous avons résumé dans les Tableaux 10–12 les valeurs obtenues des moments dipolaires, ainsi que les principales grandeurs permettant d'y accéder.

Nous remarquerons l'existence d'un effet de solvant assez important pour les dérivés chlorés entre le dioxanne et le benzène.

Pour les autres composés, il semble que les moments dipolaires ne soient pas ou peu affectés par la nature du solvant.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Yokoi, A. Kotera, K. Yamasaki et Y. Ueda, *J. Chem. Phys.*, 18 (1950) 1414.
- 2 M. Yokoi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 30 (1957) 106-109.
- 3 H. Freiser, M. V. Eagle et J. Speier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 2824.
- 4 (a) C. M. Lucht et W. L. Roth, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 2 (1951) 217; (b) V. D. Frechette, *Non-Crystalline Solids*, John Wiley, New York, London, 1960, p. 74.
- 5 H. Bürger, *II^o Symposium International sur la Chimie des Composés Organiques du Silicium*, Bordeaux, 1968, p. 28.
- 6 H. Kriegsmann, *Z. Electrochem*, 61 (1957) 1088.
- 7 H. Kriegsmann et K. H. Schowtka, *Z. Phys. Chem.*, 209 (1958) 261.
- 8 P. Mauret, A. Abadie, R. Calas et J. Valade, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 1221.
- 9 R. O. Sauer et D. J. Mead, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68 (1946) 1794-1797.
- 10 V. Ewing et L. E. Sutton, non publié, 1967; cités par D. C. McKean, R. Taylor et L. A. Woodward, *Proc. Chem. Soc. (London)*, (1959) Oct. p. 321-322.
- 11 D. W. J. Cruickshank, *J. Chem. Soc.*, (1961) 5486.
- 12 A. Almenningen, O. Bastiansen, V. Ewing, K. Hedberg et M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.*, 17 (1963) 2455-2460.
- 13 R. C. Lord, D. W. Mayo, H. E. Opitz et J. S. Peake, *Spectrochim. Acta.*, 12 (1958) 147.
- 14 J. R. Aronson, R. C. Lord et D. W. Robinson, *J. Chem. Phys.*, 33 (1960) 1004.
- 15 W. R. Thorson et I. Nakagawa, *J. Chem. Phys.*, 33 (1960) 994.
- 16 R. F. Curl et K. S. Pitzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2371-2373.
- 17 D. C. McKean, R. Taylor et L. A. Woodward, *Proc. Chem. Soc. (London)*, (1959) Oct. p. 321-322.
- 18 D. C. McKean, *Spectrochim. Acta*, 13 (1958) 38.
- 19 R. A. Wegener et B. Post; cités par G. S. Smith et L. E. Alexander, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 1015.
- 20 E. M. Shustorovich, *Electronic Structure of Polymer Molecules with Multiple Bonds in the Basic Chains*, "Nauka", Moscow, 1967.
- 21 A. N. Lazarev, K. Poiker et T. F. Tennisheva, *Proc. Acad. Sci. USSR, Phys. Chem. Sect.*, 175 (1967) 641; traduit de *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 175 (1967) 1322.
- 22 J. R. Durig et K. L. Hellams, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 944.
- 23 W. Airey, C. Glidewell, A. G. Robiette et G. M. Sheldrick, *J. Mol. Structure*, 8 (1971) 413.
- 24 W. Airey, C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette et D. W. J. Cruickshank, *Trans. Faraday Soc.*, 66 (3) (1970) 551.
- 25 E. H. Aggarwal et S. H. Bauer, *J. Chem. Phys.*, 18 (1950) 42.
- 26 H. Steinfink, B. Post et J. Fankuchen, *Acta Crystallogr.*, 8 (1955) 420.
- 27 W. L. Roth et D. Harker, *Acta Crystallogr.*, 1 (1948) 34.
- 28 W. L. Roth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 474.
- 29 N. A. Chumaevskii, *II^o Symposium International sur la Chimie des Composés Organiques du Silicium*, Bordeaux, 1968, p. 41.
- 30 E. R. Nixon et G. S. Weiss, non publié; cités par R. Varma, A. G. McDiarmid et S. G. Miller, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1754.
- 31 C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, B. Beagley et J. M. Freeman, *J. Mol. Structure*, 5 (1970) 417.
- 32 J. Kakinoki, J. Murata, K. Katayama et K. Shimizu, *Annual. Rep. of the Inst. for Fiber Research, Osaka Univ.*, 7 (1953) 14.
- 33 C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, B. Beagley et J. M. Freeman, *Trans. Faraday Soc.*, 65 (1969) (10) 2621.
- 34 D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel et L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, (1954) 332.
- 35 K. A. R. Mitchell, *Chem. Rev.*, 69 (1969) 157.
- 36 N. G. Bokii et Yu. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.*, 9 (1969) 722 (édition anglaise, p. 633).
- 37 C. F. Shaw et A. L. Allred, *Organometal. Chem. Rev. A*, 5 (1970) 95.
- 38 L. A. May, *II^o Symposium International sur la Chimie des Composés Organiques du Silicium*, Bordeaux, 1968, 129.
- 39 Y. Limousin, *Thèse doctorat es Sciences*, Marseille, 1972; No. C.N.R.S. A.O. 6793.
- 40 E. A. V. Ebsworth, dans "Organometallic Compounds of the group IV elements", A. G. McDiarmid (Éd.), M. Dekker, New York, 1968, p. 1.
- 41 E. W. Randall et J. J. Zuckerman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3167.

- 41 C. W. N. Cumper, A. Melnikoff et A. I. Vogel; *J. Chem. Soc. (A)*, (1966) 246.
- 42 R. Varma, A. C. McDiarmid et J. G. Miller, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1754-1757.
- 43 J. Nagy, S. Ferenczi-Gresz, R. Farkas, P. Hencsei, A. Borbely-Kuszmán et L. Barta, *II^o Symposium sur la Chimie des Composés Organiques du Silicium*, Bordeaux, 1968, p. 141.
- 44 J. Nagy et J. Reffy, *II^o Symposium sur la Chimie des Composés Organiques du Silicium*, Bordeaux, 1968, p. 143.
- 45 J. H. Huang et K. M. Hui, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 288.
- 46 G. Engelhardt et H. Kriegsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 336 (1965) (5-6) 286.
- 47 H. Kriegsmann, H. Hoffmann et Geissler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 334 (1965) (1-2) 24.
- 48 R. West, R. H. Baney et D. L. Powell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 6269.
- 49 M. Horak, V. Bazant et V. Chvalovsky, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 25 (1960) 2822.
- 50 R. West, L. S. Whatley et K. J. Lake, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 761.
- 51 E. W. Abel, D. A. Armitage et D. B. Brady, *Trans. Faraday Soc.*, 62 (1966) (12) 3459.
- 52 E. W. Abel, D. A. Armitage et G. R. Willey, *Trans. Faraday Soc.*, 60 (1964) 1257.
- 53 S. W. Jarvie et D. Lewis, *J. Chem. Soc.*, (1963) 1073 et 4758.
- 54 J. Plazanet, F. Metras, A. Marchand et J. Valade, *Bull. Soc. Chim.*, 6 (1967) 1920.
- 55 G. A. Gibbon, J. T. Wang et C. H. Van Dyke, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) (11) 1989.
- 56 K. Ulbricht, M. Jakoubkova et V. Chvalovsky, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 33 (1968) 1693.
- 57 M. Jakoubkova et V. Chvalovsky, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 33 (1968) 3062.
- 58 T. N. Srivastava et M. Onyszchuk, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 1244.
- 59 A. N. Lazarev, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 2 (1964) 235.
- 60 J. Knizek, M. Horak et V. Chvalovsky, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 28 (1963) 3079; 29 (1964) 1633.
- 61 T. D. Goldfarb et Sei Sujishi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 1679.
- 62 J. G. Kagan, N. V. Koslava, A. L. Klebanskij, *Zh. Obshch. Khim.*, 35 (1965) 1060.
- 63 N. A. Matwyoff et R. Drago, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 393.
- 64 A. Marchand, J. Mendelson, M. Lebedeff et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 379.
- 65 C. J. Attridge, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 259.
- 66 Y. Vignollet et J. C. Maire, *II^o Symposium International sur la Chimie des Composés Organiques du Silicium*, Bordeaux, 1968, p. 191.
- 67 L. Goodman, A. H. Konstam et L. H. Sommer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1012.
- 68 J. Nagy, J. Reffy, A. Kuszmán-Borbely et K. Palossy-Becker, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 393.
- 69 W. K. Musker et G. B. Savitsky, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 431.
- 70 J. Nagy et P. Hencsei, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 285.
- 71 J. Nagy et P. Hencsei, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) 39.
- 72 C. H. Huggins, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 1881.
- 73 E. A. V. Ebsworth et S. G. Frankiss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3516.
- 74 H. A. Brunc, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 1998.
- 75 C. W. N. Cumper, A. Melnikoff, E. F. Mooney et A. I. Vogel, *J. Chem. Soc. (B)*, 9 (1966) 874.
- 76 J. Schraml et V. Chvalovsky, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 31 (1966) 503 et 1411.
- 77 D. J. Blears, S. S. Danyluk et S. Cawley, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 284.
- 78 T. Ostdick et P. A. Mac Cusker, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 99.
- 79 D. R. Eaton et W. R. Mac Ciellan, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 2134.
- 80 H. Vahrenkamp et H. Noth, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 281.
- 81 A. N. Egorochkin, A. L. Burov, V. F. Mironov, T. K. Gar et N. S. Vyazankin, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 180 (1968) (4) 861.
- 82 A. N. Egorochkin, M. L. Khidekel, V. A. Ponomarenko, G. Y. Zueva et G. A. Razuvaev, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1964) 373.
- 83 S. Cawley et S. S. Danyluk, *II^o Symposium International sur la Chimie des Composés Organiques du Silicium*, Bordeaux, 1968, p. 36.
- 84 cf. réf. 64; (a) réf. 52-62, (b) réf. 4, 27, 63-75.
- 85 M. C. Vertut, J. P. Fayet, P. Mauret, M. Bordeaux, J. Dedier et E. Frainnet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1) (1972) 166.
- 86 H. Lumbroso et Mme G. Dumas, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5 (1955) 651-659.
- 87 J. Nagy et P. Hencsei, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 57.
- 88 T. H. Goodwin, M. Przykylaska et J. M. Robertson, *Acta Crystallogr.*, 3 (1950) 279.
- 89 Y. Kurita et M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 27 (1954) 160.
- 90 J. Nagy et P. Hencsei, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 261.

- 91 M. C. Vertut, *Thèse de 3ème cycle*, Toulouse, 1972.
- 92 R. Varma, A. G. McDiarmid et J. G. Miller, *J. Org. Chem.*, 9 (1967) 77.
- 93 A. P. Altshuller et L. Rosenblum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 272.
- 94 I. F. Halverstadt et W. D. Kumler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64 (1942) 2988.
- 95 E. B. Baker, A. J. Barry et M. J. Hunter, *Ind. Eng. Chem.*, 38 (1946) 1117.
- 96 R. S. Holland et C. P. Smyth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 268.
- 97 S. Dasgupta, S. K. Garg et C. P. Smyth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 2243.
- 98 K. Matsumara, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 35 (1962) 801.
- 99 J. Nagy, P. Hencsei, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 285.
- 100 E. Larson, *Trans. Chalmers. Univ. Technol. Gothenburg*, No. 115 (1951) 15.