

## ÉTUDE COMPARATIVE DE LA BASICITÉ DE COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU SILICIUM, DU GERMANIUM ET DE L'ÉTAIN PAR SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE

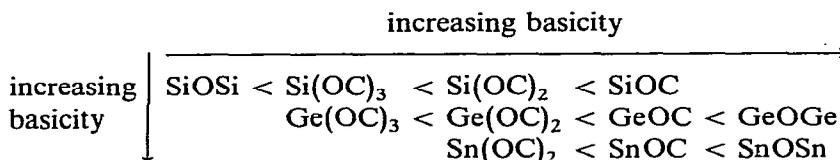
ANNETTE MARCHAND, JACQUELINE MENDELSONN, MICHEL LEBEDEFF ET JACQUES VALADE

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S. Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, 33-Talence (France)

(Reçu le 17 mars 1969)

### SUMMARY

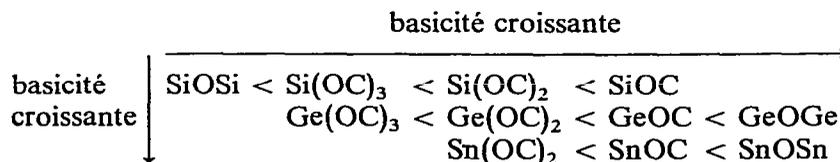
The following molecules were studied:  $R_3MOMR_3$ ,  $R_3MOR'$  and  $R_2M(OR')_2$  where  $M = Si, Ge, Sn$ ;  $R = CH_3$  or  $n-C_4H_9$ ;  $R' = CH_3$ . Analysis of the infrared absorption spectra of solutions of methanol or pyrrole in these compounds yielded the frequency shifts  $\Delta\nu(OH)$  of methanol or  $\Delta\nu(NH)$  of pyrrole (in similar conditions) and the following classification with respect to the basicity of oxygen was established:



$d_{\pi-p_{\pi}}$  bonding between Si and O is responsible for the lower basic character of alcoxysilanes and disiloxanes. Such a bonding, probably, does not exist in oxygenated organotin compounds.

### RÉSUMÉ

La basicité de l'atome d'oxygène a été étudiée dans les molécules suivantes:  $R_3MOMR_3$ ,  $R_3MOR'$  et  $R_2M(OR')_2$  où  $M = Si, Ge, Sn$ ;  $R = CH_3$  ou  $n-C_4H_9$ ;  $R' = CH_3$ . L'analyse du spectre d'absorption infrarouge du méthanol ou du pyrrole en solution dans ces dérivés a permis de mesurer les déplacements  $\Delta\nu(OH)$  du méthanol ou  $\Delta\nu(NH)$  du pyrrole (dans des conditions identiques) et d'établir la classification suivante:



Les alcoxysilanes et les disiloxanes sont les moins basiques des molécules étudiées

car les doublets de l'oxygène participent à une liaison  $d_{\pi}-p_{\pi}$ . Une telle liaison ne paraît pas exister dans les dérivés organostanniques oxygénés.

Les anomalies relevées dans les propriétés de certaines de combinaisons organiques du silicium, du germanium et de l'étain, ont souvent été justifiées par la notion de liaison supplémentaire de type  $d_{\pi}-p_{\pi}$  entre les orbitales  $d$  vacantes de ces atomes et des électrons disponibles et voisins.

On a largement envisagé et discuté leur existence pour des dérivés organo-métalliques des éléments de la colonne IVB contenant en particulier de l'oxygène, de l'azote ou des groupes insaturés, au travers de résultats expérimentaux susceptibles d'apporter des informations dans ce domaine.

Les méthodes d'étude sont très diverses: évaluation des longueurs de liaisons<sup>1,2</sup>; détermination de moments dipolaires<sup>3-9</sup>; techniques spectroscopiques: infra-rouge<sup>10-37</sup>, ultra-violet<sup>38-41</sup>, résonance magnétique nucléaire<sup>31,36,42-53</sup>, résonance paramagnétique électronique<sup>54-59</sup>. Des observations relatives à la réactivité ont également été interprétées en considérant la présence de telles liaisons<sup>4,27,60-72</sup>.

La mesure de la basicité, au sens de Lewis, de molécules contenant un atome d'oxygène (métalloxanes, alcoxymétalliques) ou un atome d'azote (amines) peut constituer une méthode expérimentale d'approche indirecte de la mise en évidence de ce type de liaison  $d_{\pi}-p_{\pi}$ .

La spectrographie infrarouge a été largement utilisée pour effectuer ces mesures<sup>10-13,22,23,26,28,29,32-34</sup>. Il suffit en effet de déterminer les variations  $\Delta\nu$  de la fréquence d'absorption d'un groupe choisi d'atomes lors d'associations de type donneur-accepteur entre molécules compatibles, pour mettre en évidence leur basicité. Les variations ainsi observées dans une série homologue et entre séries isologues peuvent donner un aperçu de la "disponibilité" des doublets  $p$  de l'oxygène (ou de l'azote) liés à un élément de la colonne IVB.

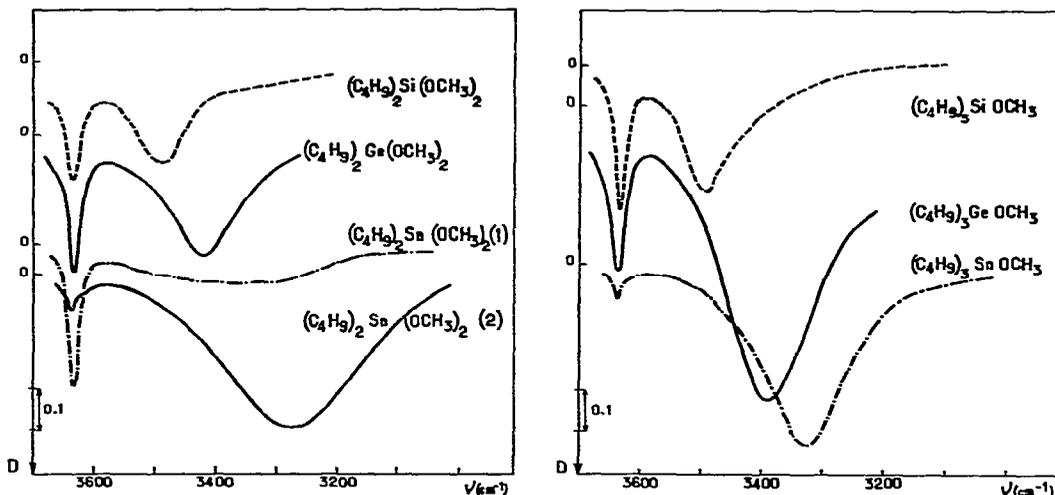


Fig. 1. Variation de  $\nu(\text{OH})$  du méthanol dans des mélanges alcoxymétalliques-méthanol-tétrachlorure de carbone. Concentrations et épaisseurs de cellule: voir légendes des Tableaux 1, 2 et 3.

Parallèlement à d'autres chercheurs, nous avons fait porter notre effort sur les problèmes posés par les dérivés oxygénés du silicium, du germanium et de l'étain afin de comparer le comportement de ces molécules vis-à-vis d'un donneur de protons.

Nous avons enregistré le spectre de chaque composé étudié en solution dans du tétrachlorure de carbone contenant du méthanol ou du pyrrole et mesuré la différence  $\Delta\nu$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) entre les fréquences  $\nu(\text{OH})$  ou  $\nu(\text{NH})$  libre et associée.

La Figure 1 présente, à titre d'exemple, les spectres d'une série de composés isologues  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{M}(\text{OCH}_3)_2$  et  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{MOCH}_3$  pour  $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$  et  $\text{Sn}$ , en solution dans le tétrachlorure de carbone et en présence de méthanol.

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

### I. Disiloxanes et alcoxysilanes

Ces molécules ont fait l'objet de nombreuses études<sup>22,73-76</sup>. Nous avons repris le cas de celles indispensables à la comparaison avec leurs isologues germaniés et stanniques:  $\text{R}_3\text{SiOSiR}_3$  pour  $\text{R} = \text{CH}_3$  et  $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}_3\text{SiOR}'$  et  $\text{R}_2\text{Si}(\text{OR}')_2$  pour  $\text{R} = \text{CH}_3$  et  $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$ . Nos résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

TABLEAU 1

ABAISSEMENTS DE FRÉQUENCES  $\Delta\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) OBSERVÉS POUR LES COMPOSÉS ORGANOSILICIÉS ÉTUDIÉS  
Concentration en composé  $0.5 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$ , en méthanol  $0.05 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$  et en pyrrole  $0.02 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$ ; épaisseur de cellule 1.3 mm.

Composés	Méthanol	Pyrrole
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$	153	163
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	142	147
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	73	76
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SiOCH}_3$	160	174
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	144	152
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SiOSi}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	115	145

### II. Digermoxanes et alcoxygermanes

Abel<sup>28</sup> et récemment Chvalovsky<sup>33</sup> ont envisagé un certain nombre de molécules de ce type. Pour notre part, nous avons étudié<sup>35,77</sup> les composés  $\text{R}_3\text{GeO}$ -

TABLEAU 2

ABAISSEMENTS DE FRÉQUENCES  $\Delta\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) OBSERVÉS POUR LES COMPOSÉS ORGANOGERMANIÉS ÉTUDIÉS  
Concentrations: composé  $0.5 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$ ; méthanol  $0.05 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$ ; pyrrole  $0.02 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$ ; épaisseur de cellule 1.3 mm.

Composés	Méthanol	Pyrrole
$(\text{CH}_3)_3\text{GeOCH}_3$	245	258
$(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{OCH}_3)_2$	215	218
$(\text{CH}_3)_3\text{GeOGe}(\text{CH}_3)_3$	274	285
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{GeOCH}_3$	266	274
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Ge}(\text{OCH}_3)_2$	224	227
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{GeOGe}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	300	320

$\text{GeR}_3$  pour  $\text{R}=\text{CH}_3$  et  $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}_3\text{GeOR}'$  et  $\text{R}_2\text{Ge}(\text{OR}')_2$  pour  $\text{R}=\text{CH}_3$  et  $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}'=\text{CH}_3$ . Nos résultats sont rassemblés dans le Tableau 2.

### III. Oxydes de triorganoétain et dérivés alcoylés de l'étain

Peu de travaux ont été publiés en ce qui concerne les composés comportant la liaison  $\text{SnO}^{25,26,78,79}$ . Une partie des résultats obtenus ne paraît pas à l'abri de critiques, notamment à propos de la stabilité d'oxydes et d'hydroxydes d'étain<sup>25,80</sup> vis-à-vis d'un donneur de protons tel que le phénol. Notre étude<sup>30,79</sup> a porté sur les

TABLEAU 3

ABAISSEMENTS DE FRÉQUENCES OBSERVÉS SUR LA VIBRATION DE VALENCE  $\nu(\text{OH})$  DU MÉTHANOL DES MÉLANGES DE MÉTHANOL-TÉTRACHLORURE DE CARBONE-ACCEPTEURS DE PROTONS STANNIQUES OU DE L'ÉTHÉR DIÉTHYLIQUE. - Épaisseur de cellule 1.3 mm.

Composés	Concentrations		$\Delta\nu$ (en $\text{cm}^{-1}$ )
	En composé ( $\text{mole}\cdot\text{l}^{-1}$ )	En méthanol ( $\text{mole}\cdot\text{l}^{-1}$ )	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	0.78	0.06	162
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOC}_6\text{H}_5$	0.49	0.06	230
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$	0.022	0.05	315
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOCH}_3$	0.21	0.05	329
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$	0.25	0.05	363
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOSn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	0.39	0.06	403

composés suivants:  $\text{R}_3\text{SnOSnR}_3$  pour  $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$ ;  $\text{R}_3\text{SnOR}'$  pour  $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$  et  $\text{R}'=\text{CH}_3$  et  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OR}')_2$  pour  $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$  et  $\text{R}'=\text{CH}_3$ . Nous avons rassemblé dans le Tableau 3 les résultats concernant les dérivés stanniques ainsi que l'éther diéthylique qui a été examiné dans les mêmes conditions pour faciliter la comparaison que nous allons aborder au cours de la discussion.

### DISCUSSION

Le Tableau 4 présente les résultats récents relevés dans la littérature ainsi que ceux obtenus par nous-mêmes. On peut tout d'abord remarquer que:

- (1) Dans les séries étudiées, la basicité au niveau de l'oxygène des dérivés des éléments M du groupe IVB croît dans l'ordre suivant:  $\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$ , ce qu'avait déjà observé West<sup>11,78</sup> sur les dérivés  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{MOH}$ . Cette constatation se vérifie aussi bien du disiloxane à l'oxyde de tributylétain que pour les composés monoalcoylés, dialcoylés ou trialcoylés. Elle est en bon accord avec les résultats d'Abel<sup>28</sup> qui a étudié la basicité d'organométalliques oxygénés et azotés en examinant le déplacement de la vibration  $\nu(\text{CD})$  du deutériochloroforme.
- (2) Pour les dérivés oxygénés du silicium et du germanium, la basicité augmente quand s'allonge, du méthyle au butyle, la chaîne aliphatique liée à l'atome métallique ce qui confirme l'observation de Chvalovsky<sup>33</sup> comparant des composés méthylés et propylés.

On peut interpréter ces résultats comme une conséquence de l'effet électronique des substituants: un effet inductif croissant va tendre à augmenter l'électronégativité relative du métal et, parallèlement, rendra celui-ci moins apte à accepter des

TABLEAU 4

COMPARAISON DES ABAISSMENTS DE FRÉQUENCES  $\Delta\nu$  OBSERVÉS SUR LA VIBRATION  $\nu(\text{OH})$  DU MÉTHANOL OU  $\nu(\text{NH})$  DU PYRROLE DANS DES MÉLANGES DE CES SOLVANTS AVEC DU TÉTRACHLORURE DE CARBONE ET DES COMPOSÉS SILICIÉS, GERMANIÉS OU STANNIQUES

Composés	M = Si		M = Ge		M = Sn	
	Méthanol	Pyrrrole	Méthanol	Pyrrrole	Méthanol	
(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> MOCH <sub>3</sub>	163	174	266	274	329	} R <sub>3</sub> MOR'
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> MOCH <sub>3</sub>	153	163	245	258		
(n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> MOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		144 <sup>a</sup>		226 <sup>a</sup>		}
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> MOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	157	138 <sup>b</sup>		215 <sup>a</sup>		
(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> M(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	144	152	224	227	315	} R <sub>2</sub> M(OR') <sub>2</sub>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> M(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	142	147	215	218		
(n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> M(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		135 <sup>a</sup>		196 <sup>a</sup>		}
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> M(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		129 <sup>b</sup>		189 <sup>a</sup>		
(n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )M(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>		119 <sup>a</sup>		158 <sup>a</sup>		} RM(OR') <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub> M(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>		114 <sup>b</sup>		153 <sup>a</sup>		
(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> MOM(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	115	145	300	320	403	} R <sub>3</sub> MOMR <sub>3</sub>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> MOM(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	73	76 72	274	285		

<sup>a</sup> Chvalovsky<sup>33</sup>. <sup>b</sup> West<sup>12</sup>.

doublets  $p$  ou  $\pi$ . Donc qu'il y ait ou non une contribution  $d_{\pi}-p_{\pi}$ , la basicité de l'oxygène sera renforcée et par conséquent les doublets seront rendus plus disponibles pour une association. On note, en effet, un fort déplacement des fréquences, caractéristique d'une basicité accrue. Nous avons déjà fait cette remarque lors d'études des complexes d'amino- et diaminosilanes<sup>23,29</sup> et montré que l'atome de métal joue le rôle de relais électronique entre l'oxygène et les substituants R.

### I. Dimetalloxanes

(a) *Disiloxanes*. La comparaison du comportement des éthers, disiloxanes et alcoxy-silanes vis-à-vis d'un donneur de protons montre que la basicité augmente dans l'ordre SiOSi < SiOC < COC. Ce résultat, maintenant bien connu, en accord avec les observations de Bazant<sup>10</sup> et de West<sup>12</sup>, a été interprété par la présence de liaisons à caractère  $\pi$  entre l'oxygène et le silicium.

(b) *Digermoxanes*. Les résultats du Tableau 4 indiquent que la basicité de l'oxygène augmente lorsque l'on passe d'un disiloxane à un digermoxane. Or, le changement d'élément devrait entraîner une plus grande participation du doublet de l'oxygène à une liaison  $d_{\pi}-p_{\pi}$ , donc un affaiblissement de la basicité. Comme on observe le contraire, cette liaison paraît avoir moins de chance d'exister. C'est ce qu'avaient déjà remarqué Griffiths<sup>60</sup> et Schmidbauer<sup>81</sup>. D'après ce dernier, les spectres de RMN montrent une polarité croissante des liaisons MO dans la série M = Si, Ge, Sn, Pb due à la décroissance de l'électronégativité du métal et également à une faible probabilité de liaison  $\pi$ .

D'autre part, résultat inverse de celui observé avec les disiloxanes, un diger-

moxane paraît plus basique qu'un monoalcoxygermane  $R_3GeOGeR_3 > R_3GeOR'$ . L'augmentation du nombre de groupes  $GeR_3$  sur l'oxygène renforce sa basicité ce qui confirme l'absence de la liaison  $d_{\pi}-p_{\pi}$ . Ce résultat paraît en désaccord avec les observations de Griffiths<sup>60</sup>; il a obtenu en effet un complexe stable entre  $(CH_3)_3GeOCH_3$  et  $BF_3$  alors que  $(CH_3)_3GeOGe(CH_3)_3$  n'en donne pas. Il est probable que dans ce cas, d'autres facteurs, l'effet stérique par exemple, empêchent l'acide de Lewis de s'approcher suffisamment de la molécule de digermoxane pour former le complexe. Nous avons noté un résultat du même ordre pour l'hexaméthylidisilazane en présence de triéthylamine<sup>23,29</sup>. A température ordinaire, nous n'observions que la seule bande libre  $\nu(NH)$  du disilazane alors qu'à basse température une forte bande associée apparaissait.

(c) *Oxydes d'étain*. Pour les composés stanniques, on remarque sur les Tableaux 3 et 4 que la valeur  $\Delta\nu$  est très importante. Les mesures réalisées par West<sup>12</sup> montrent qu'en série carbonée le passage d'un éther à un éther plus substitué [Ex :  $C_2H_5OC_2H_5$  et  $(CH_3)_3COC_2H_5$ ] n'augmente  $\Delta\nu$  que fort peu, même dans les cas les plus favorables (utilisation du phénol au lieu du méthanol). La comparaison des valeurs  $\Delta\nu$  de l'éther éthylique et de l'oxyde de tributylétain permet de conclure à une diminution considérable de la basicité quand on passe du distannoxane à l'éther diéthylique donc, *a fortiori*, à l'éther carboné isologue.

Ce résultat est en accord avec le fort effet donneur du groupe organostannique par rapport au groupe carboné. On note, comme pour la série germaniée et à la différence de la série siliciée, une augmentation de la basicité de l'alcoxyétain  $(C_4H_9)_3-SnOCH_3$  à l'oxyde  $(C_4H_9)_3SnOSn(C_4H_9)_3$ .

Cela permet de rejeter, comme pour le germanium, l'hypothèse d'une liaison supplémentaire du type  $d_{\pi}-p_{\pi}$ .

Dans les métalloxanes, l'encombrement croissant et la répulsion des éléments de plus en plus électropositifs auraient pu faire prévoir une variation croissante de l'angle MOM de  $M=Si$  à  $M=Sn$ .

Or, les différentes méthodes employées pour évaluer la valeur de l'angle MOM donnent toutes un résultat inverse. On constate par exemple que dans  $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ ,  $\angle SiOSi = 130^\circ$  à  $160^\circ$  (réf. 3, 4, 12), alors que dans  $(CH_3)_3SnOSn(CH_3)_3$ ,  $\angle SnOSn$  n'est que de  $115^\circ$  (réf. 26). De même dans  $H_3SiOSiH_3$ ,  $\angle SiOSi = 144^\circ$  (réf. 83) et dans  $H_3GeOGeH_3$ ,  $\angle GeOGe = 139^\circ$  (réf. 84).

Nous avons observé, d'autre part, sur nos résultats spectroscopiques, que la valeur moyenne  $\nu_m$  des vibrations de valence  $\nu_a(MOM)$  et  $\nu_s(MOM)$  diminuait du silicium à l'étain, diminution conforme aux effets de masse<sup>30,35,77</sup>. On remarque également que la différence  $(\nu_a-\nu_s)(MOM)$  varie de  $525\text{ cm}^{-1}$  pour Si, à  $440\text{ cm}^{-1}$  pour Ge et à  $365\text{ cm}^{-1}$  pour Sn dans des dimetalloxanes hexahydratés<sup>35</sup>. Or, on montre par le calcul<sup>85</sup> que cette différence est une fonction, en particulier, de l'angle MOM. Ces résultats confirment donc la diminution observée sur les valeurs des angles MOM quand on examine successivement les éléments de la colonne IVB.

Cependant, il a été montré que l'angle SiOSi est anormalement grand en raison de l'intervention d'une forte liaison de type  $\pi$  entre l'un des doublets de l'atome d'oxygène et le silicium. Une telle liaison modifie l'état d'hybridation de l'oxygène et par conséquent accroît l'angle dont l'oxygène est le sommet. Réciproquement, compte tenu du plus faible couplage du vibreur SnOSn, il semblerait que l'angle SnOSn soit plus petit donc la liaison de type  $\pi$  moins intense.

Enfin, la taille des atomes M peut empêcher le recouvrement des orbitales, en particulier, dans le cas des distannoxanes. Gold'shtein<sup>66</sup> a évalué les intégrales de recouvrement des orbitales d'interaction pour les composés stanniques contenant soit de l'oxygène, soit du soufre. La valeur de l'intégrale  $2p_{\pi}-5d_{\pi}$  est si petite qu'il serait difficile d'attendre un couplage entre O et Sn. Au contraire, pour les dérivés soufrés, la valeur obtenue pour  $3p_{\pi}-5d_{\pi}$  est suffisamment grande pour une possible interaction.

## II. Dérivés alcoylés des éléments de la colonne IVB

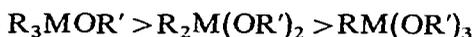
Pour les dérivés  $R_nM(OR')_{4-n}$ , on remarque sur le Tableau 4 que la basicité semble varier avec la longueur de la chaîne aliphatique R pour des groupes alcoylés identiques, ce qu'avait également observé Abel<sup>28</sup>.

Au contraire, quelle que soit la longueur de la chaîne aliphatique R', la basicité est peu modifiée. Par contre, si R' est aromatique, comme on pouvait s'y attendre, la nature du groupe lié à l'oxygène influe sur la densité électronique de ce dernier. Ainsi, dans le cas de  $(C_4H_9)_3SnOR$ , (Tableau 3) la valeur  $\Delta\nu$  est beaucoup plus faible pour  $R=C_6H_5$  que pour  $R=CH_3$ .

On note d'autre part, pour les dérivés siliciés et germaniés, une décroissance de la basicité quand augmente le nombre de groupes alcoylés.

Dans le cas des dérivés stanniques, on observe, avec surprise, un accroissement de la basicité du méthoxytributylétain au diméthoxydibutylétain, effet inverse de ce qui est observé dans les séries carbonée, siliciée et germaniée; cette constatation trouve son explication dans les possibilités d'autoassociation des dialcoxydibutylétains<sup>30, 79,82</sup>; en effet, nous avons montré que dans nos conditions expérimentales (concentration 0.25 mole par litre), le diméthoxydibutylétain est dimère et que la basicité mesurée est celle de l'oxygène non engagé dans la complexation. Il faut, par conséquent, pour réaliser une comparaison cohérente, effectuer les mesures à une concentration telle que l'on ait affaire à un monomère. Dans ces conditions, nous avons montré que la basicité se trouvait beaucoup plus faible et inférieure à celle des alcoxytributylétains.

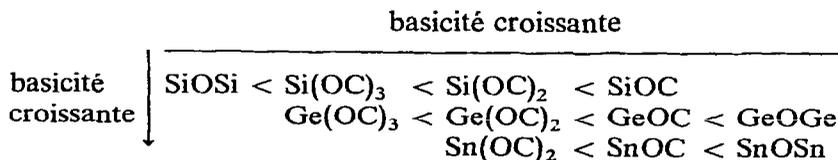
Ces résultats sont par conséquent homogènes: pour tous les dérivés alcoylés (C, Si, Ge, Sn), la basicité décroît quand le nombre de groupes alcoylés augmente:



Il semble donc difficile de faire intervenir seulement l'interaction  $d_{\pi}-p_{\pi}$  qui n'existe pas dans les dérivés carbonés et dont la présence, comme nous l'avons montré, est très hypothétique dans les composés organostanniques oxygénés pour justifier cette observation.

## CONCLUSION

Notre étude relative à des dérivés organométalliques oxygénés  $R_3MOMR_3$  et  $R_{4-n}M(OR')_n$  a permis de les classer:



La nature des groupes R influe sur l'effet inductif donneur du groupe  $R_3M$ ; le groupe R', lorsqu'il est aliphatique, a peu d'influence sur la basicité.

La considération des  $\Delta\nu$ , observés dans des conditions identiques, conduit à la séquence de basicité suivante:



Deux remarques s'imposent nettement:

- (1) les alcoxyxilanes et les disiloxanes sont les moins basiques des molécules étudiées. Ce résultat peut être interprété par la participation des doublets de l'oxygène à une liaison de type  $d_\pi-p_\pi$ .
- (2) les dérivés du germanium et de l'étain sont à leur place normale compte tenu, en particulier, de l'électronégativité de l'élément qui renforce la basicité. L'hypothèse d'une liaison  $d_\pi-p_\pi$  n'est donc pas aussi nécessaire que dans le cas du silicium.

On note enfin que la forte polarité de la liaison Sn-O comparée à celle de la liaison Si-O dans des composés isologues paraît justifier la très grande sensibilité des dérivés stanniques oxygénés vis-à-vis des réactifs polaires.

#### APPENDICE

##### I. Origine des composés étudiés

Tous les composés étudiés ont été synthétisés au laboratoire.

L'hexaméthylidisiloxane et le méthoxytriméthylsilane ont été obtenus par des voies classiques<sup>86</sup>. L'hydrolyse du tributylchlorosilane conduit au tributylsilanol qui, en présence d'iode, se transforme en hexabutyldisiloxane<sup>87</sup>.

L'action du méthanolate de sodium sur le tributylsilane donne le méthoxytributylsilane.

Le diméthoxydiméthylsilane a été préparé par transalcoxylation de  $(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$  avec le dichlorodiméthylsilane<sup>88</sup>.

Le diméthoxydibutylsilane a été synthétisé suivant la méthode de préparation des alcoxyxilanes<sup>89</sup>.

Tous les alcoxygermanes ont été obtenus par des réactions de transalcoxylation des dérivés stanniques (oxydes d'étain ou alcoxyétains) par des chlorogermanes<sup>88</sup>. On obtient l'hexaméthylidigermoxane par action du triméthylchlorogermane sur l'oxyde de tributylétain.

L'hexabutyldigermoxane et l'oxyde de tributylétain ont été synthétisés par hydrolyse alcaline des dérivés chlorés correspondants<sup>90,91</sup>. L'action de  $(C_4H_9)_3SnCl$  ou de  $(C_4H_9)_2SnCl_2$  sur le méthanolate de sodium conduit aux dérivés  $(C_4H_9)_3SnOCH_3$  et  $(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$ <sup>92</sup>.

La transalcoxylation du méthoxytributylétain par le phénol permet d'obtenir le phénoxytributylétain<sup>30</sup>.

L'identification et la pureté de ces composés ont été confirmées par les méthodes classiques.

##### II. Conditions expérimentales

Les spectres infrarouges ont été enregistrés de  $3650\text{ cm}^{-1}$  à  $3100\text{ cm}^{-1}$  sur un appareil Leitz équipé d'un réseau de 75 traits par mm. Le méthanol absolu a été préparé suivant la méthode habituelle, le tétrachlorure de carbone utilisé séché sur tamis moléculaire et le pyrrole distillé sous argon juste avant l'expérience.

## REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur Lascombe pour la mise à notre disposition d'un certain nombre de ses appareils. Nous remercions également Messieurs M. Pereyre, J.-C. Pommier et Pham Van Huong pour leurs remarques amicales et le Germanium Research Committee pour la fourniture des composés du germanium de base nécessaire à cette recherche.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 D. W. J. CRUICKSHANK, *J. Chem. Soc.*, (1961) 5486.
- 2 L. MAY, *2è Symposium International sur la Chimie des Composés Organiques du Silicium*. Bordeaux, 1968, p. 129.
- 3 H. FREISER, M. V. EAGLE ET J. SPEIER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 2824.
- 4 R. VARMA, A. G. MACDIARMID ET J. G. MILLER, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1754.
- 5 H. H. HUANG ET K. M. HUI, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 288.
- 6 C. W. N. CUMPER, A. MELNIKOFF ET A. I. VOGEL, *J. Chem. Soc.*, A, (1966) 246.
- 7 P. MAURET ET A. ABADIE, R. CALAS ET J. VALADE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4 (1967) 1221.
- 8 J. NAGY, S. FERENCZI-GRESZ, R. FARKAS, P. HENCSEL, A. BORBELY-KUSZMANN ET I. BARTA. réf. 2. p. 141.
- 9 J. NAGY ET J. REFFY, réf. 2, p. 143.
- 10 M. HORAK, V. BAZANT ET V. CHVALOVSKY, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 25 (1960) 2822.
- 11 R. WEST, R. H. BANEY ET D. L. POWELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 6269.
- 12 R. WEST, L. S. WHATLEY ET K. J. LAKE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 761.
- 13 S. W. JARVIE ET D. LEWIS, *J. Chem. Soc.*, (1963) 1073, 4758.
- 14 T. N. SRIVASTAVA ET M. ONYSZCHUK, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 1244.
- 15 J. KNIZEK, M. HORAK ET V. CHVALOVSKY, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 28 (1963) 3079; 29 (1964) 1633.
- 16 E. W. ABEL, D. A. ARMITAGE ET G. R. WILLEY, *Trans. Faraday Soc.*, 60 (1964) 1257.
- 17 T. D. GOLDFARB ET SEI SUJISHI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 1679.
- 18 A. N. LAZAREV, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 2 (1964) 235.
- 19 M. F. SHOSTAKOVSKII, N. I. SHERGINA, N. V. KOMAROV ET YU. V. MAROSHIN, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 9 (1964) 1606.
- 20 YU. P. EGOROV ET G. G. KIREI, *J. Gen. Chem. USSR*, 34 (1964) 3663.
- 21 N. I. SHERGINA, N. N. CHIPANINA ET N. V. KOMAROV, *Bull. Acad. Sci. USSR*, 4 (1965) 1999.
- 22 G. ENGELHARDT ET H. KRIEGSMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 336 (1965) 286.
- 23 J. PLAZANET, Thèse Docteur-Ingénieur, Bordeaux, 1965.
- 24 J. G. KAGAN, N. V. KOZLOVA, A. L. KLEBANSKI, *Zh. Obshch. Chim.*, 35 (1965) 1060.
- 25 N. A. MATWIYOFF ET R. DRAGO, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 393.
- 26 H. KRIEGSMANN, H. HOFFMANN ET H. GEISSLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 341 (1965) 24.
- 27 K. YATES ET F. AGOLINI, *Can. J. Chem.*, 44 (1966) 2229.
- 28 E. W. ABEL, D. A. ARMITAGE ET D. B. BRADY, *Trans. Faraday Soc.*, 62 (1966) 3459.
- 29 J. PLAZANET, F. METRAS, A. MARCHAND ET J. VALADE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 6 (1967) 1920.
- 30 J. MENDELSON, Thèse Docteur-Ingénieur, Bordeaux, 1967.
- 31 E. W. RANDALL, C. H. YODER ET J. J. ZUCKERMAN, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 744.
- 32 G. A. GIBBON, J. T. WANG ET C. H. VAN DYKE, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1989.
- 33 K. ULBRICHT, M. JAKOUBKOVA ET V. CHVALOVSKY, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 33 (1968) 1693.
- 34 M. JAKOUBKOVA ET V. CHVALOVSKY, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 33 (1968) 3062.
- 35 A. MARCHAND, J. MENDELSON, M. LEBEDEFF ET J. VALADE, réf. 2, p. 125.
- 36 Y. VIGNOLLET ET J.-C. MAIRE, réf. 2, p. 191.
- 37 C. J. ATTRIDGE, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 259.
- 38 L. GOODMAN, A. H. KONSTAM ET L. H. SOMMER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1012.
- 39 J. NAGY, J. REFFY, A. KUSZMANN-BORBELY ET K. PALOSSY-BECKER, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 393.
- 40 W. K. MUSKER ET G. B. SAVITSKY, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 431.

- 41 Y. VIGNOLLET ET J. C. MAIRE, réf. 2, p. 191.  
42 C. H. HUGGINS, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 1881.  
43 E. A. V. EBSWORTH ET S. G. FRANKISS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3516.  
44 H. A. BRUNE, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 1998.  
45 C. W. N. CUMPER, A. MELNIKOFF, E. F. MOONEY ET A. I. VOGEL, *J. Chem. Soc., B*, 9 (1966) 874.  
46 J. SCHRAML ET V. CHVALOVSKY, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 31 (1966) 503 et 1411.  
47 D. J. BLEARS, S. S. DANYLUK ET S. CAWLEY, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 284.  
48 T. OSTDICK ET P. A. MACCUSKER, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) p. 99.  
49 D. R. EATON ET W. R. MACCLELLAN, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 2134.  
50 H. VAHRENKAMP ET H. NÖTH, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 281.  
51 E. W. RANDALL ET J. J. ZUCKERMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3167.  
52 A. N. EGOROV, A. Z. BUROV, V. F. MIRONOV, T. K. GAR ET N. S. VYAZANKIN, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 180 (1968) 861.  
53 S. CAWLEY ET S. S. DANYLUK, réf. 2, p. 36.  
54 M. G. TOWNSEND, *J. Chem. Soc.*, (1962) 51.  
55 J. A. BEDFORD, J. R. BOLTON, A. CARRINGTON ET R. H. PRINCE, *Trans. Faraday Soc.*, 59 (1963) 53.  
56 R. D. COWELL, G. ÜRRY ET S. I. WEISSMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 822.  
57 M. D. CURTIS ET A. L. ALLRED, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 2554.  
58 G. R. HUSK ET R. WEST, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3993.  
59 H. BOCK ET H. SEIDL, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 87.  
60 J. E. GRIFFITHS ET M. ONYSZCHUK, *Can. J. Chem.*, 39 (1961) 339.  
61 B. STERNBACH ET A. G. MACDIARMID, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3384.  
62 J. CUDLIN ET V. CHVALOVSKY, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 27 (1962) 1658; 28 (1963) 3088.  
63 M. G. VORONOV ET A. J. DEITSCH, *J. Prakt. Chem.*, 22 (1963) 214.  
64 J. HETFLAIS, F. MARES ET V. CHVALOVSKY, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 30 (1965) 1643.  
65 J. HRADIL ET V. CHVALOVSKY, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 32 (1967) 171.  
66 I. P. GOL'DSHTEIN, E. N. GUR'YANOVA, N. N. ZEMLYANSKII, O. P. SYUTKINA, E. M. PANOV ET K. A. KOCHESHKOV, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, 10 (1967) 2115.  
67 S. J. BAND, I. M. T. DAVIDSON ET C. A. LAMBERT, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) P3.  
68 D. G. ANDERSON, Y. R. CHIPPERFIELD ET D. E. WEBSTER, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 323.  
69 V. CHVALOVSKY, B. LEPESKA ET J. VCELAK, réf. 2, p. 43.  
70 J. HETFLAIS, F. MARES ET V. CHVALOVSKY, réf. 2, p. 91.  
71 F. MARES, P. NEUDORFL, Z. BILEK, Z. PAPOUSKOVA, Z. PLZAZ ET V. CHVALOVSKY, réf. 2, p. 127.  
72 B. G. GOWENLOCK ET J. STEVENSON, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 13.  
73 A. MARCHAND, J. VALADE, M.-T. FOREL, M.-L. JOSIEN ET R. CALAS, *J. Chim. Phys.*, 59 (1962) 1142.  
74 A. MARCHAND, M.-T. FOREL, F. METRAS ET J. VALADE, *J. Chim. Phys.*, 61 (1964) 343.  
75 R. CALAS, A. MARCHAND, E. FRAINNET ET P. GERVAIL, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 6 (1968) 2478.  
76 A. MARCHAND ET J. VALADE, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 305.  
77 M. LEBEDEF, A. MARCHAND ET J. VALADE, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 267 (1968) 813.  
78 R. WEST ET R. H. BANNEY, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 822.  
79 J. MENDELSON, A. MARCHAND ET J. VALADE, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 25.  
80 B. KUSHLEVSKY, I. SIMMONS ET A. ROSS, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 187.  
81 H. SCHMIDBAUR ET H. HUSSEK, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 235, 244, 257.  
82 J. MENDELSON, J.-C. POMMIER ET J. VALADE, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 263 (1966) 921; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 745.  
83 A. ALMENNINGEN, O. BASTIANSEN, V. EWING, K. HEDBERG ET M. TRÆTTEBERG, *Acta Chem. Scand.*, 17 (1963) 2455.  
84 S. CRADOCK, *J. Chem. Soc.*, (1968) 1426.  
85 J. LAURANSAN, J. CORSET ET M.-T. FOREL, *Ann. Chim. (Paris)*, 3 (1968) 109.  
86 C. EABORN, *Organosilicon Compounds*, Butterworths, London, 1960.  
87 H. GILMAN ET F. J. MARSHALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 (1949) 2066.  
88 J.-C. POMMIER, M. PEREYRE ET J. VALADE, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 260 (1965) 6397.  
89 GMELIN'S. *Handbuch Anorg. Chem., Silicium C*, Verlag Chemie, Weinheim, 1958, p. 201.  
90 H. A. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 5800.  
91 J. G. A. LUITEN ET G. J. M. VAN DER KERK, *Investigations in the field of Organotin Chemistry*, Org. Chem. Inst. TNO, Utrecht, 1959, p. 106 et 107.  
92 G. P. MACK ET E. PARKER, *U.S. Patent 2,700,675*; *Chem. Abstr.*, 50 (1956) 397.