

## ÉTUDE PAR SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE DE COMPOSÉS ORGANOSILICIÉS IV\* DIALCOXYDIALKYLSILANES ET DIALKYLSILADIOXACYCLOALCANES

ANNETTE MARCHAND ET JACQUES VALADE

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

(Reçu le 16 novembre 1967)

### SUMMARY

The infrared spectra of dialkoxydialkylsilanes (A), alkylsilaoxacycloalkanes (B), dimethyl- and dibutyldichlorosilanes and hexabutylsiloxane have been examined in the 4000–2600  $\text{cm}^{-1}$  and 1700–350  $\text{cm}^{-1}$  regions. Assignments are discussed for the characteristic vibrations of chains  $\begin{array}{c} | & | & | \\ -\text{C}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{C}- \\ | & | & | \end{array}$  of (A) and (B) compounds and for some vibrations of the methyl and butyl groups bound to silicon. Some specific bands of silaoxacycloalkanes are identified.

### RÉSUMÉ

Les spectres infrarouges de dialcoxydialkylsilanes (A), d'alkylsilaoxacycloalkanes (B), de diméthyl- et dibutyldichlorosilanes et de l'hexabutylsiloxane ont été enregistrés de 4000 à 2600  $\text{cm}^{-1}$  et de 1700 à 350  $\text{cm}^{-1}$ . Les attributions des vibrations caractéristiques des chaînons  $\begin{array}{c} | & | & | \\ -\text{C}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{C}- \\ | & | & | \end{array}$  dans les dérivés (A) et (B) ainsi que celles de quelques vibrations des groupements méthyles et butyles liés au silicium sont discutées. Certaines bandes, spécifiques des silaoxacycloalkanes, sont mises en évidence.

### INTRODUCTION

Nous avons réalisé l'analyse systématique des spectres d'absorption infrarouge de dialcoxydiméthyl- (ou dibutyl-)silanes et d'alkylsilaoxacycloalkanes.

Ce travail complète les études réalisées dans le domaine des propriétés physico-chimiques de composés organométalliques<sup>1-11</sup> et permettra la comparaison des molécules alcoylées de séries isologues du silicium<sup>1,5</sup>, du germanium<sup>12</sup> et de l'étain<sup>11,13,14</sup>.

\* Partie I voir réf. 1; Partie II voir réf. 3; Partie III voir réf. 9.

## MOLÉCULES ÉTUDIÉES

Les composés, désignés par un numéro placé entre parenthèses, sont répartis en trois classes A, B et C : dialcoxydialkylsilanes (A), alkylsilaoxacycloalcanes (B), molécules diverses (C). Cette dernière classe comprend des dérivés que nous avons également étudiés, et dont le spectre nous était nécessaire pour faciliter les interprétations.

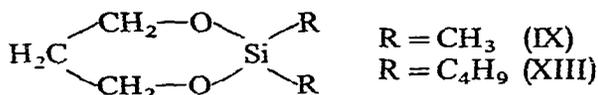
A: *Dialcoxydialkylsilanes*  $R_2Si(OR')_2$ 

Pour R = méthyle : R' = méthyle (I), éthyle (II), n-propyle (III), n-octyle (IV), isopropyle (V) et tertibutyle (VI).

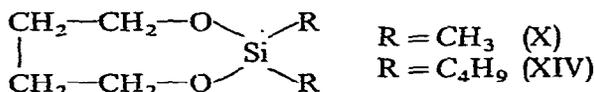
Pour R = n-butyle : R' = méthyle (VII) et n-octyle (VIII).

B: *Alkylsilaoxacycloalcanes*

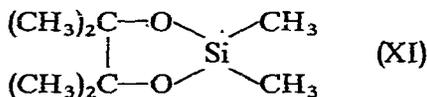
Dialkyl-1,1 sila-1 dioxo-2,6 cyclohexanes :



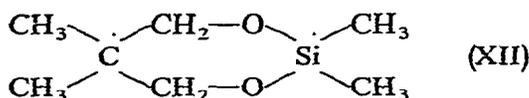
Dialkyl-1,1 sila-1 dioxo-2,7 cycloheptanes :



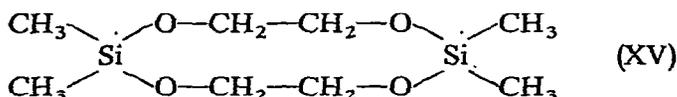
Diméthyl-1,1 sila-1 dioxo-2,5 tétraméthyl-3,3,4,4 cyclopentane :



Diméthyl-1,1 sila-1 dioxo-2,6 diméthyl-4,4 cyclohexane :



Tétraméthyl-1,1,6,6 disila-1,6 tétraoxo-2,5,7,10 cyclodécane :

C: *Molécules diverses*

Diméthylchlorosilane (XVI), dibutyldichlorosilane (XVII), hexabutyldisiloxane (XVIII).

Dans ce mémoire, après avoir indiqué les résultats expérimentaux, nous aborderons leur discussion et leur interprétation. Nous tenterons de préciser tout d'abord l'attribution des bandes dues aux groupes méthyles et butyles liés au silicium. Puis,

nous mettrons en évidence les vibrations caractéristiques des chaînons  $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{O}-\text{Si}- \\ | \end{array}$

$\text{O}-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}$  dans les dialcoxydialkylsilanes et dans les alkylsilaoxacycloalcanes. Enfin, pour les dérivés cycliques, nous compléterons les attributions précédentes en dégagant les bandes spécifiques d'un cycle oxygéné silicié.

Les spectres infrarouges de tous les dérivés ont été examinés entre 4000 et 2600  $\text{cm}^{-1}$  et entre 1700 et 350  $\text{cm}^{-1}$ . Les fréquences des bandes observées sont données dans les Tableaux 1 et 2.

Les conditions expérimentales, la précision des mesures, ainsi que l'origine des composés, sont précisées en appendice.

#### DISCUSSION ET INTERPRÉTATION

Peu de publications concernent les spectres d'absorption des dialcoxydialkylsilanes. À notre connaissance, seul le diméthoxydiméthylsilane a été soigneusement étudié : spectres infrarouge du gaz et Raman du liquide par Forneris<sup>16</sup>, spectres de diffusion et d'absorption du liquide pur par Hayashi<sup>17</sup>. Tanaka<sup>18</sup> a établi le calcul des vibrations fondamentales de cette molécule en partant des valeurs obtenues pour  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ . Récemment, Kessler et Kriegsmann<sup>19</sup>, ont publié les résultats concernant  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SiHCl}$ . Les spectres partiels de  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  ont été donnés par Kreshkov<sup>20</sup>. Aucun travail d'ensemble n'a été publié sur les dialcoxydibutylsilanes, ni sur les silaoxacycloalcanes.

#### I. Vibrations caractéristiques des groupes méthyles et butyles liés au silicium

(a). *Méthyle*. Dans deux mémoires précédents<sup>1,3</sup>, nous avons étudié les vibrations du groupement  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ . Nous nous contenterons ici de dégager les bandes qui permettent d'identifier rapidement un groupe  $=\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  dans un dialcoxydialkylsilane.

On peut attribuer, par comparaison avec le spectre du diméthylchlorosilane (XVI), l'intense absorption à  $1255 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ , présente dans tous les dérivés dialcoxylés envisagés, à la vibration de déformation symétrique  $\delta_s$  des méthyles du groupe  $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$  (Tableau 1). L'absence d'une forte absorption vers 1250  $\text{cm}^{-1}$  sur le spectre du dibutylchlorosilane (XVII) et des dialcoxydibutylsilanes, confirme notre attribution.

Les positions des vibrations de balancement ou "rocking" de  $\text{CH}_3$  sont relativement faciles à identifier. Elles se situent à 843 et 805  $\text{cm}^{-1}$  pour le composé dichloré (XVI), à  $846 \pm 6$  et  $793 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$  pour les dialcoxydiméthylsilanes à chaîne ouverte, mis à part le dérivé (V), et à  $866 \pm 4$  et  $798 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  pour les composés cycliques. On remarquera sur le Tableau 1, que les bandes à 840  $\text{cm}^{-1}$  (II) et à 853  $\text{cm}^{-1}$  (IV) sont attribuées aux deux vibrations  $r(\text{CH}_3)$  et  $\nu_a(\text{OSiO})$ . On attend dans cette région en effet, comme on le verra plus loin, la vibration de valence  $\nu_a(\text{OSiO})$ . Pour le dérivé (V), c'est la bande à 825  $\text{cm}^{-1}$  qui a reçu ces deux attributions.

D'autre part, alors que la suite à 845  $\text{cm}^{-1}$  conserve une fréquence constante en passant d'un solvant inerte à un solvant donneur de protons tel que le chloroforme, celle à 796  $\text{cm}^{-1}$  augmente de fréquence, comme d'ailleurs la déformation symétrique  $\delta_s(\text{CH}_3\text{Si})$  (1255  $\text{cm}^{-1}$ ). On peut penser qu'il existe un certain couplage à travers le silicium entre les groupes méthyles et le groupe  $\text{OSiO}$ , remarque qui va trouver confirmation dans l'étude des vibrations de valence dues aux liaisons silicium-carbone. En effet, en ce qui concerne ces vibrations, rappelons que :

TABLEAU I

FRÉQUENCES ET ATTRIBUTIONS DES BANDES DU DIMÉTHYLDICHLOROSILANE, DES DIALCOXYDIMÉTHYLSILANES ET DES DIMÉTHYLSILOXACYCLOALCANES

 $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ , e=épaule; l=large; TF=très fort; F=Fort; mF=moyennement fort; m=moyen; mf=moyennement faible; f=faible; tf=très faible.

Les fréquences précédées de \* ont été lues sur les spectres du composé liquide pur et non en solution.

## Attributions

		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OR})_2$ pour R =					
	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ (XVI)	$\text{CH}_3$ (I)	$\text{C}_2\text{H}_5$ (II)	n- $\text{C}_3\text{H}_7$ (III)	n- $\text{C}_8\text{H}_{17}$ (IV)	iso- $\text{C}_3\text{H}_7$ (V)	
$\nu(\text{CH}_3-\text{Si})$	* 2976 F	2963 F 2936 F	2970 F 2923 m	2964 F 2933 mF	2957 F 2926 TF	2970 F 2927 m	
$\nu_s(\text{CH}_3-\text{Si})$	* 2910 f	2918 m 2869 m	e 2907 2873 m e 2840 f	e 2916 2874 mF	e 2904 e 2872 2854 m	e 2917 2884 m 2871 m	
$\delta(\text{CH})$		2830 F				2806 tf	
			e 1490 tf 1483 mf	1478 mf 1466 mf	1478 mf 1467 m		
			1463 m e 1454	1460 tf 1455 f 1443 mf	1462 m 1454 m	e 1460 e 1454	1465 f 1451 f e 1443 e 1438
		* 1406 mF	1410 mf 1402 mf	e 1438	1438 f e 1412 e 1400	1412 f e 1400 1389 f 1379 f	e 1413 e 1407 e 1401 1382 mf
				1364 tf	1371 f		1369 mf 1354 f 1337 tf
			1342 f 1298 f		1343 tf 1299 f	e 1299	
				1289 f			
					1277 f		
	$\delta_s(\text{CH}_3-\text{Si})$	* 1261 F	e 1258 1254 TF	1254 TF	1252 F	1258 TF	1254 F
	O- $\text{CH}_3$		1188 mF				
				1164 m	1165 f 1151 m		1172 F
	Cycle à 6 Cycle à 7						
				e 1112 1102 TF	1105 F		1133 F 1121 F

	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si-O-E pour E =					(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -O (XV)
tert-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (VI)	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - (IX)	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - (X)	-[C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> - (XI)	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - (XII)		
2974 F	2962 F	2955 mF	2970 F	2959 mF		2958 mF
2931 m	2924 F	e 2930 F	2925 m	2924 mF		2929 F
		2917 F				e 2921 mF
2903 mf						e 2904 mF
2871 f			2870 f			2869 mF
						e 2860
	2856 F	2857 mF		2849 mF		
		2838 m				
		2808 f				
	1480 mf		1478 mf			
e 1475	1474 mf	1474 f	1474 m	1475 mf		
1470 mf			1467 mf	1466 f		1466 f
1460 mf			1460 mf			1461 mf
1458 mf			1457 m	1449 tf		1454 mf
			1443 mf			
			1438 mf			
	1427 m	1433 mf				1413 f
1411 f	e 1421	1428 mf				1401 mf
			1401 tf	1402 mf		e 1393
e 1396		1395 tf	1397 tf			
1388 mF	1381 m	1379 mf	1380-86			
	e 1370		1376 m			e 1376
1364 mF	1367 mF	1360 f	1367 mF	1370 mF		1371 mf
		1348 tf	1342 f	1355 tf		
			1336 f			
		1294 f		1312 tf		1295 m
	1277 f	1276 mf				
		e 1258		e 1265		
1255 mF	1256 F	1254 F	1255 F	1258 F		1259 F
1238 m	e 1245	e 1245				
1205 mF		1208 mF	1213 f	1213 m		
1190 mF						
			1158 mF			
			1144 F			1145 F
	1144 TF					
		1122 F				
						e 1134

(suite pages suivantes)

TABLEAU 1 (suite)

Attributions		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(OR) <sub>2</sub> pour R =				
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl (XVI)		CH <sub>3</sub> (I)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (II)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (III)	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (IV)	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (V)
v(CO) {		1084 TF	1077 TF	1084 TF	1101 TF 1040 TF	1030 TF
				1030 f 1011 F	e 1030 983 f	e 1034
Cycle à 7						
Cycle à 6						
Cycle à 7						
Cycle à 6						
Cycle à 7						
			952 F e 943			
				915 mf 897 m 879 m	922 f	890 F 879 mF
v <sub>s</sub> (OSiO)		858 F	840 F	861 mF	853 m	825 F
r(CH <sub>3</sub> Si)	* 843 F	847 F	840 F	849 mF	853 m	825 F
	* 819 F				e 814	
r(CH <sub>3</sub> Si)	* 805 F	799 mF	796 F	795 F e 791	801 F	794 F e 790
					e 722	
v <sub>s</sub> (OSiO)		l 728 f	724 f	715 mf	714 mf	718 f
					e 702	
v <sub>s</sub> (SiC <sub>2</sub> )	* 688 mF	685 f	689 f	686 tf	684 f	683 f
					e 677	e 669
					650 mf	
v <sub>s</sub> (SiC <sub>2</sub> )	* 605 tf	615 f	632 f	639 f	607 f	633 f
					e 582	
v <sub>s</sub> (SiCl <sub>2</sub> )	530 TF					
					e 552	
v <sub>s</sub> (SiCl <sub>2</sub> )	465 F					
	400 F	405 f	435 f	458 f		466 f
		390 mf				445 f
	* 380 f	380 mf				

(1) pour les alcoxytriméthylsilanes, les suites de bandes à  $617 \pm 5$ ,  $688 \pm 4$  et  $716 \pm 9$  cm<sup>-1</sup> ont été attribuées respectivement à  $\nu_s(\text{SiC}_3)$ ,  $\nu_s'(\text{SiC}_3)$  et  $\nu_a(\text{SiC}_3)^{1*}$ ;

(2) pour les dialcoxydialkylsilanes, on attend seulement les deux vibrations  $\nu_a(\text{SiC}_2)$  et  $\nu_s(\text{SiC}_2)$  dans ce même domaine de fréquences.

Le spectre de (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> ne présente que deux absorptions entre 805 et 530 cm<sup>-1</sup>: nous attribuons la bande moyenne 688 cm<sup>-1</sup> à  $\nu_s(\text{SiC}_2)$  et la faible bande 605 cm<sup>-1</sup> à  $\nu_s(\text{SiC}_2)$ .

\* On désignera dans la suite de l'exposé par SiC<sub>2</sub> et SiC<sub>3</sub> ce qui se rapporte aux groupes >SiR<sub>2</sub> et -SiR<sub>3</sub>.

	$(\text{CH}_3)_2\text{Si} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{E pour E} =$				$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{O} \diagup \text{Si} \diagdown \text{O} \\ (\text{CH}_2)_2 \quad (\text{CH}_2)_2 \\ \diagup \text{O} \diagdown \text{Si} \diagdown \text{O} \\ (\text{CH}_3)_2 \end{array}$
tert-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (VI)	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - (IX)	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - (X)	-[C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> - (XI)	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - (XII)	(XV)
	e 1109		1101 tf		1101 F
	1095 TF	1098 TF	970 TF	1097 TF	1121 F
1024 mF		1053 TF	927 TF		e 1094
1051 F	1046 tf		1057 tf	1057 tf	1042 f
			1005 F		
		988 f			
	974 m				
	933 F	949 mF			
		904 mF			
			e 907 f	943 f	955 F
				910 mf	925 F
					880 m
842 mF	850 F	840 F	845 mF	852 TF	837 F
847 mF	869 mF	864 mF	870 F	863 F	
	797 F	797 TF	797 F	799 F	802 TF
e 791				776 f	e 786
	744 f			756 mf	
	710 mf	730 mf	l 732 f	726 f	726 f
		706 mf	e 692 f		712 f
e 679	684 f	e 686	676 f	684 f	688 f
			e 666 f	665 tf	
657 f	646 f			648 tf	638 tf
596 tf	628 f	620 f	640 mf	629 tf	e 627
				590 mf	
	554 f	e 509-1	553 f		
486 f		492	491 f		488 tf
470 f			473 f	458 f	
408 f					

Pour les dérivés (I à VI) et (IX à XV) nous faisons correspondre la suite à  $683 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$  à  $\nu_s(\text{SiC}_2)$  et celle de fréquence variable,  $618 \pm 22 \text{ cm}^{-1}$ , à  $\nu_s(\text{SiC}_2)$ .

Si la position de  $\nu_s(\text{SiC}_2)$  s'accorde avec celle proposée par Forneris<sup>16</sup> pour le diméthoxydiméthylsilane, celle de  $\nu_a(\text{SiC}_2)$  en diffère légèrement:  $730 \text{ cm}^{-1}$  au lieu de  $688 \text{ cm}^{-1}$ .

Nous verrons plus loin que la bande  $730 \text{ cm}^{-1}$  sera attribuée à la vibration  $\nu_a(\text{OSiO})$ .

(b). *Butyle*. Nous avons réalisé l'interprétation des spectres des composés alcoxylés butylés par comparaison avec ceux de l'hexabutylsiloxane et du dibutyl-

TABLEAU 2

FRÉQUENCES ET ATTRIBUTIONS DES BANDES DE L'HEXABUTYLSILOXANE, DU DIBUTYLDICHLOROSILANE, DES DIALCOXYDIBUTYLSILANES ET DES DIBUTYLSILADIOXACYCLOALCANES

 $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ; e=épaule; TF=très fort; F=fort; mF=moyennement fort; m=moyen; mf=moyennement faible; f=faible; tf=très faible.

Les fréquences précédées de \* ont été lues sur les spectres du composé liquide pur et non en solution.

Attributions	[(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> Si] <sub>2</sub> O (XVIII)		(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> (XVII)		(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Si(OR) <sub>2</sub> pour R =		(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Si  pour E =	
			CH <sub>3</sub> (VII)	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (VIII)	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - (XIII)	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - (XIV)		
$\nu(\text{CH})$	* 2959 F * 2933 TF * 2865 mF	e 2962	2954 F	2953 F	2954 F	2959 F		
		2958 F	2925 F	2925 TF	2923 TF	2927 TF		
		2926 F	e 2933	e 2919		2915 TF		
		2868 f	2870 f	2904 mF	e 2899	e 2901		
		2859 f	2856 f	2869 m	2870 mF	2871mF		
			2832 f	2854 mF	2856 mF	2860mF		
				1492 f		e 2840		
				1478 f	1481 f			
$\delta_a(\text{CH}_3-\text{C})$	1464 m	1466 m	1466 m	1465 m	1466 mf	1466 mf		
				1475 f		1473 f		
$\delta(\text{CH}_2-\text{C})$	1458 f	1458 mf	1457 m	1457 mf	1459 mf	1461		
$\delta_s(\text{CH}_3-\text{C})$		1449 f	e 1450	e 1450	e 1449	e 1455		
				e 1438		1432 mf		
				e 1431	1428 f	1428 mf		
$\delta(\text{CH}_2-\text{Si})$	1408 mf	e 1406 f	1408 mf	1408 f	1406 f	1406 f		
		1401 mf		1389 f				
				1385 f				
$\delta_s(\text{CH}_3-\text{C})$	1377 m	1379 mf	1376 mf	1378 mf	1379 f	1378 mf		
				e 1369 f	1369 f	1360 f		
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1342 f	1343 f	1341 f	1341 f	1345 f	1342 f		
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1299 mf	1300 f	1299 f	1298 mf	1300 f	1298 mf		
						1295 mf		
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1268 f	1271 f	1269 f			1276 mf		
				1273 f	1276 f	1274 mf		
				1256 f				
		1241 tf		1241 f	1237 m	1244mf		
		1213 f		e 1214	e 1216	e 1215		
						1205 f		
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1192 m	1195 m	1195 mF	1195 m	1195 mF	1195mf		
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1176 mf	1175 f	1183,m	1178 f		1176 f		
				e 1175	1176 m	1174 f		
						e 1144		
Cycle à 6					1143 TF			
Cycle à 7						1121 TF		
$\nu(\text{CO})$				e 1123	e 1107			
$\nu(\text{CO})$			1088 TF	1094 TF	1099 TF	1098 TF		
						1053 TF		
$r(\text{CH}_3-\text{C})$	e 1082	1062 tf	1080 F	e 1081 F	1081 m	1080 f		
		1081 mF						

(suite la page suivante)

TABLEAU 2 (suite)

Attributions			$(C_4H_9)_2Si(OR)_2$ pour R =		$(C_4H_9)_2Si \begin{array}{c} O \\ / \quad \backslash \\ O \end{array} E$ pour E =	
	$[(C_4H_9)_3Si]_2O$ (XVIII)	$(C_4H_9)_2SiCl_2$ (XVII)	$CH_3$ (VII)	$n-C_8H_{17}$ (VIII)	$-(CH_2)_3-$ (XIII)	$-(CH_2)_4-$ (XIV)
$\nu_s(SiOSi)$	1068 TF					
$C_4H_9$	e 1045 F	1050 f	1052 f	1051 m	1052 tf	1053 TF
$C_4H_9$	1023 mf	1027 f	1025 f	1030 m	1024 f	e 1025 f
		1015 f		1014 m		1000 f
$r(CH_3-C)$	999 mf	999 f	1000 f	1000 m	1000 f	997 f
Cycle à 7						987 f
Cycle à 6					974 mF	
$\nu(C-C)$	963 m	968 f	963 f	980 m	962 m	962 f
Cycle à 7				964 m		948 F
Cycle à 6					932 F	
Cycle à 7				920 m		902 F
$C_4H_9$	884 f	885 mF	887 m	886 mF	884 m	884 m
						877 m
$C_4H_9$	867 tf	874 mF	874 m	873 mF	873 m	871 m
$\nu_s(OSiO)$			874 m	873 mF	853 mF	849 mF
$C_4H_9$	847 f	852 m	853 f		853 mF	849 mF
		792 mF	798 F			812 mF
$C_4H_9$	789 m	784 mF	786 F	787 mF	786 mF	e 784 mF
						772 mF
$r(CH_2-C)$	761 m	~ 761 mF	765 mF	760 mF	765 mF	759 mF
		748 F				
$\nu_s(OSiO)$			738 m	734 m	736 m	738 m
$r(CH_2Si)$	725 m	721 mF	e 725	723 mF	725 m	e 729
		710 mF				
$\nu_s(SiC_2)$	690 m	687 mF	683 f	684 f	689 tf	684 f
		661 m	644 f	661 f	671 f	663 f
		644 f	639 f		632 f	619 f
$\nu_s(SiC_2)$	617 mf	589 f	617 f	614 tf	e 616 tf	611 tf
$\nu_s(SiOSi)$	543 f					
						505 f
$\nu_s(SiCl_2)$		e 569			563 m	
		546 F				
		527 tf				
$\nu_s(SiCl_2)$		492 f				
			487 f		486 f	492 f
			462 f	455 f	466 mf	459 f
					435 mf	

dichlorosilane que nous avons enregistrés. Nous avons utilisé, pour identifier les bandes relatives au groupe butyle, les résultats obtenus lors de l'étude des dialcoxydi-butylétains<sup>6</sup>. Dans l'ensemble, les bandes ont, en effet, mêmes fréquences, sauf en ce qui concerne le méthylène lié à l'atome de métal. Il ressort de cette étude les attributions indiquées dans le Tableau 2.

La vibration de déformation  $\delta(CH_2-Si)$  correspond à la suite  $1407 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ ,

un des "rockings" de  $\text{CH}_3$  à la bande  $1080\text{ cm}^{-1}$ , l'autre "rocking"  $r(\text{CH}_3)$  à la suite à  $998 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ . Le rocking de  $\text{CH}_2\text{-Si}$  est à  $726 \pm 3\text{ cm}^{-1}$  tandis que le "rocking" de  $\text{CH}_2\text{-C}$  se trouve à  $762 \pm 3\text{ cm}^{-1}$ . Cette dernière vibration a une fréquence légèrement supérieure à celle observée dans les dérivés stanniques. La vibration  $\nu(\text{C-C})$  de la chaîne butyle est à  $963\text{ cm}^{-1}$ . Les deux vibrations de valence  $\nu_a(\text{SiC}_2)$  et  $\nu_s(\text{SiC}_2)$  correspondent respectivement aux bandes  $686 \pm 3$  et  $614 \pm 3\text{ cm}^{-1}$ . Ces attributions sont en accord avec celles proposées pour les dérivés siliciés comportant le groupe  $-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ <sup>3</sup>.

Remarquons que la vibration  $\nu_s(\text{SiC}_2)$  paraît sensible à l'environnement du silicium quand cet atome est lié à deux groupes méthyles. Au contraire, dans les dérivés butylstanniques et butylsiliciés, la position fixe en fréquence de  $\nu_s(\text{MC}_2)$  ( $\text{M}=\text{Si}$  ou  $\text{Sn}$ ) montre qu'il n'y a pas de couplage entre les groupes butyles et les substituants alcoylés.

## II. Vibrations caractéristiques des chaînons SiOC dans les dialcoxydialkylsilanes et les alkylsilaoxacycloalcanes

Les siloxanes non cycliques sont caractérisés par les vibrations antisymétrique  $\nu_a(\text{SiOSi})$  et symétrique  $\nu_s(\text{SiOSi})$  qui se situent respectivement entre  $1090$  et  $1030\text{ cm}^{-1}$  et entre  $600$  et  $500\text{ cm}^{-1}$ ; ainsi, on note pour l'hexaméthylsiloxane  $\nu_a$  à  $1048\text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_s$  à  $525\text{ cm}^{-1}$ .

Pour l'hexabutylsiloxane, dont le spectre n'a pas été publié, nous attribuons, par comparaison avec d'autres composés, la forte absorption  $1068\text{ cm}^{-1}$  à  $\nu_a(\text{SiOSi})$  et la faible bande  $543\text{ cm}^{-1}$  à  $\nu_s(\text{SiOSi})$ . La valeur moyenne  $\nu_m(\text{SiOSi})$  est donc de  $805\text{ cm}^{-1}$ .

Nous avons vu précédemment que pour les monoalcoxytrialkylsilanes, on observe deux vibrations de valence, l'une antisymétrique  $\nu_a(\text{SiOC})$ , l'autre symétrique  $\nu_s(\text{SiOC})$ , résultant du couplage des vibreurs SiO et CO. Nous avons précisé, pour une série d'alcoxytriméthylsilanes, le domaine d'absorption de ces vibrations: entre  $1100$  et  $1020\text{ cm}^{-1}$  pour  $\nu_a(\text{SiOC})$  et entre  $620$  et  $580\text{ cm}^{-1}$  pour  $\nu_s(\text{SiOC})$ <sup>1</sup>.

Par contre, pour les dialcoxydialkylsilanes, il n'y a pas de couplage entre SiO et CO, mais il en existe un entre les deux vibreurs SiO donnant lieu à  $\nu_a(\text{OSiO})$  antisymétrique et  $\nu_s(\text{OSiO})$  symétrique. Ce couplage étant moins fort que celui de SiOSi, on peut prévoir que les deux vibrations  $\nu_a$  et  $\nu_s(\text{OSiO})$  se situeront de part et d'autre de la valeur moyenne des fréquences  $\nu_m(\text{SiOSi})$ , soit vers  $790\text{ cm}^{-1}$  pour les dialcoxydiméthylsilanes et vers  $805\text{ cm}^{-1}$  pour les dialcoxydibutylsilanes.

Dans ce type de composés, les deux groupes CO ne nous semblent pas couplés, comme nous l'avons déjà montré dans le cas des dialcoxydialkylétains<sup>6</sup> où l'on n'observait qu'une seule bande attribuable à  $\nu(\text{CO})$ . Nous prévoyons donc ici en général une seule vibration.

### (1). Vibrations de valence $\nu(\text{CO})$

(a). *Dialcoxydialkylsilanes*. La comparaison des spectres des dialkyldichlorosilanes (XVI) et (XVII) avec ceux des dialcoxydialkylsilanes met en évidence une ou deux très fortes absorptions entre  $1100$  et  $1010\text{ cm}^{-1}$ . La mise en solution des molécules (I) à (VIII) dans un solvant donneur de protons (chloroforme) entraîne toujours un abaissement notable de la fréquence d'une seule des bandes de cette région. C'est cette bande, sensible à l'effet de solvant, que nous attribuons à la vibration  $\nu(\text{CO})$ :  $1084\text{ cm}^{-1}$  pour (I) et (III),  $1077\text{ cm}^{-1}$  pour (II),  $1101\text{ cm}^{-1}$  pour (IV),  $1030\text{ cm}^{-1}$

pour (V), 1024  $\text{cm}^{-1}$  pour (VI), 1088  $\text{cm}^{-1}$  pour (VII) et 1094  $\text{cm}^{-1}$  pour (VIII).

Pour le diéthoxydiméthylsilane (II), on observe, à côté de la forte bande 1077

TABLEAU 3

INFLUENCE D'UN SOLVANT DONNEUR DE PROTONS SUR LA FRÉQUENCE DES VIBRATIONS DE VALENCE  $\nu(\text{CO})$ ,

$\nu_s(\text{OSiO})$ ,  $\nu_s(\text{OSiO})$  DANS DES DÉRIVÉS  $\text{R}_2\text{Si}(\text{OR}')_2$  ET  $\text{R}_2\text{Si}$  

$\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ .

Dans la région 910–650  $\text{cm}^{-1}$ , le bromoforme a été utilisé en tant que solvant donneur de protons car son spectre présente moins de bandes d'absorption que le chloroforme.

Composés	$\nu(\text{CO})$	$\nu_s(\text{OSiO})$		$\nu_s(\text{OSiO})$		$\nu_m(\text{OSiO})$	
		dans $\text{CS}_2$	dans $\text{HCCl}_3$	dans $\text{CS}_2$	dans $\text{HCCl}_3$		dans $\text{CS}_2$
(I) $\text{CH}_3$	1084	1073	858	855	728	725	793
(II)	1077	1070	840	840	724	723	783
(III)	1084	1078	861	861	715	713	788
(IV)	1101	1093	853	852	714		783
(V)	1030	1013	825	826	718	719	772
(VI)	1024	1016	842	840	692		767
(IX)	1095	1087	850	848	710	708	780
(X)	1098	1095	840	837	730	728	785
(XI)	1053	1048					
	970	964	845	843	732	728	788
	927	924					
(XII)	1097	1088	852	848	726	721	788
(XV)	1121(?)	1113(?)	838	835	726	726	782
	1094	1083					
(VII) $\text{C}_4\text{H}_9$	1088	1074	874	872	738	737	806
(VIII)	1094	1080	873	873	734	732	803
(XIII)	1099	1091	853	852	736	735	795
(XIV)	1098	1096	849	849	738	735	793
	1053	1047					

TABLEAU 4

FRÉQUENCES ATTRIBUÉES AUX VIBRATIONS CARACTÉRISTIQUES DES GROUPES MÉTHYLES ET BUTYLES LIÉS AU SILICIUM DANS DES DÉRIVÉS ALCOXYSILICIÉS

$\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ .

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOR}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OR})_2$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OR})_2$			
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1248 $\pm$ 4	$\delta_s(\text{CH}_3)$	1255 $\pm$ 3	$\delta(\text{CH}_2\text{-Si})$	1407 $\pm$ 1
$r(\text{CH}_3)$	842 $\pm$ 4	$r(\text{CH}_3)$	846 $\pm$ 6	$r(\text{CH}_3\text{-C})$	1081 $\pm$ 1
$r(\text{CH}_3)$	754 $\pm$ 2	$r(\text{CH}_3)$	793 $\pm$ 8	$r(\text{CH}_3\text{-C})$	998 $\pm$ 2
$\nu_s(\text{SiC}_3)$	716 $\pm$ 9	$\nu_s(\text{SiC}_2)$	683 $\pm$ 6	$\nu_s(\text{SiC}_2)$	686 $\pm$ 3
$\nu_s(\text{SiC}_3)$	688 $\pm$ 4				
$\nu_s(\text{SiC}_3)$	617 $\pm$ 5	$\nu_s(\text{SiC}_2)$	618 $\pm$ 22	$\nu_s(\text{SiC}_2)$	614 $\pm$ 3
				$\nu(\text{C-C})$	963 $\pm$ 1
				$r(\text{CH}_2\text{Si})$	726 $\pm$ 3
				$r(\text{CH}_2\text{C})$	762 $\pm$ 3

$\text{cm}^{-1}$  une autre absorption intense à  $1102 \text{ cm}^{-1}$ , qui n'est pas affectée par la polarité du solvant. Ce doublet a été également observé dans d'autres diéthoxydialkylsilanes<sup>19,21</sup>, dans l'éthoxytriméthylsilane<sup>1</sup> et dans une série de monoéthoxytrialkylsilanes<sup>22</sup>: il nous semble caractéristique de la présence de groupe  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSi}$  dans une molécule.

On remarque, pour les composés (V) et (VI) une fréquence  $\nu(\text{CO})$  relativement basse, comparable à celle relevée dans les triméthyl-isopropoxy- ( $1027 \text{ cm}^{-1}$ ) et -tertobutoxy-silanes ( $1021 \text{ cm}^{-1}$ ). Un comportement similaire a été observé pour les alcoxyltrialkylétains et les dialcoxydialkylétains<sup>9</sup>.

(b). *Silaoxacycloalcanes*. L'attribution des bandes correspondant à  $\nu(\text{CO})$  est plus délicate dans le cas des dérivés cycliques. En utilisant un solvant donneur de protons, nous avons pu affecter sans ambiguïté à la vibration  $\nu(\text{CO})$ , les bandes  $1095 \text{ cm}^{-1}$  pour le composé (IX),  $1097 \text{ cm}^{-1}$  pour le composé (XII) et  $1099 \text{ cm}^{-1}$  pour le composé (XIII).

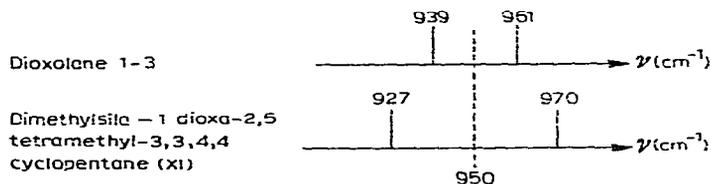
Pour les dérivés à sept chaînons (X) et (XIV), les deux bandes très fortes,  $1098$  et  $1053 \text{ cm}^{-1}$ , subissent simultanément un abaissement de fréquences quand on emploie le chloroforme (Tableaux 1,2 et 3). L'interprétation de ce phénomène par une résonance de Fermi entre  $\nu(\text{CO})$  et une bande due aux vibrations des groupes alkyles du cycle n'a pu être retenue, le rapport des intensités des deux bandes demeurant constant pour les deux types de solvant (inerte et donneur). La bande  $1053 \text{ cm}^{-1}$ , dont la fréquence s'abaisse avec un solvant polaire et dont l'intensité n'est pas modifiée par un effet de dilution, ne peut être attribuée à une bande  $\nu(\text{CO})$  associée comme dans le cas des dérivés de l'étain<sup>6</sup>.

Si l'on examine les modèles moléculaires de ces deux composés, on constate que leur configuration entraîne le parallélisme des deux groupes CO. On sait que dans des cas similaires: diènes conjugués symétriques<sup>23</sup> ou dérivés diacétyléniques<sup>24</sup>, les groupes parallèles  $\text{C}=\text{C}$  ou  $\text{C}\equiv\text{C}$  vibrent en phase ( $\nu_s$ ) ou en opposition de phase ( $\nu_a$ ); la fréquence la plus élevée correspond à la vibration symétrique. Il semble qu'un tel couplage se produise ici, ce qui expliquerait les deux vibrations  $\nu(\text{CO})$ , l'une forte à  $1095 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s$ ), l'autre très intense à  $1053 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_a$ ).

Pour le composé (XI), les deux bandes très fortes  $970$  et  $927 \text{ cm}^{-1}$  s'abaissent respectivement dans le bromoforme de  $6$  et  $3 \text{ cm}^{-1}$ . Elles présentent, d'autre part, un balancement d'intensité en passant du solvant inerte au solvant donneur de protons. Ces bandes pourraient provenir d'une vibration  $\nu(\text{CO})$  couplée avec une autre vibration. Cette différence de comportement semble justifiée par la configuration tendue de la molécule qui entraîne, comme l'a montré Pommier<sup>13</sup> par le calcul, une non-planéité du cycle et par conséquent l'absence de parallélisme des deux CO, l'angle  $\text{OSiO}$  étant supérieur à l'angle  $\text{OCO}$ .

On peut comparer cependant le spectre de ce dérivé avec celui du dioxolane-1,3, dont le spectre infrarouge étudié par Barker<sup>25</sup>, présente trois bandes fortes: la première ( $961 \text{ cm}^{-1}$ ) est attribuée à une vibration de valence du cycle, la seconde ( $939 \text{ cm}^{-1}$ ) à une vibration dite de "respiration", la troisième ( $921 \text{ cm}^{-1}$ ) à une vibration de "rocking" de  $\text{CH}_2$ . Il est probable que les bandes  $961$  et  $939 \text{ cm}^{-1}$  (moyenne  $950 \text{ cm}^{-1}$ ) du dioxolane-1,3 proviennent de vibrations couplées et que les bandes  $927$  et  $970 \text{ cm}^{-1}$  pour le dérivé (XI) ont la même origine. En effet, on peut prévoir que le couplage sera plus fort dans ce dernier cas, compte tenu de la tension du cycle et de la possible intervention des substituants. Il tendra, par conséquent, à écarter les fré-

quences de part et d'autre de la valeur moyenne  $950\text{ cm}^{-1}$  : c'est exactement ce que l'on observe, comme le montre le schéma ci-dessous.



Dans le cas du dérivé (XV), le problème se pose différemment puisque l'on a affaire à un dimère, le tétraméthyl-1,1,6,6 disila-1,6 tétraoxa-2,5,7,10 cyclodécane. Les bandes attribuables à  $\nu(\text{CO})$  sont moins faciles à identifier que dans les dérivés monomères. En effet, entre  $1200$  et  $900\text{ cm}^{-1}$ , le spectre est très modifié quand on passe, par exemple, de l'heptane au chloroforme. Une intense absorption à  $1121\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  se trouve à  $1113\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{HCCl}_3$ , celle voisine de  $1100\text{ cm}^{-1}$  reste pratiquement constante tandis qu'un épaulement à  $1094\text{ cm}^{-1}$  s'abaisse à  $1083\text{ cm}^{-1}$  dans le chloroforme. On est tenté d'attribuer cette dernière à  $\nu(\text{CO})$  comme pour les autres dérivés quoique cette bande ne soit pas la plus forte de cette région. Ceci est confirmé par la remarque de Spassky<sup>27</sup> pour le polymère de (XII) dans lequel il trouve des bandes moins intenses que dans le monomère.

(2). Vibrations de valence  $\nu_a(\text{OSiO})$  et  $\nu_s(\text{OSiO})$

(a). Composés diméthylés  $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ . (α). À chaîne ouverte. Le spectre de  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$  (I) présente une forte absorption à  $858\text{ cm}^{-1}$  et une faible bande à  $728\text{ cm}^{-1}$  dont les fréquences s'abaissent en présence d'un solvant polaire. Comme ces bandes n'apparaissent pas sur le spectre du diméthyl-dichlorosilane (XVI), nous pensons qu'elles correspondent respectivement à  $\nu_a(\text{OSiO})$  et  $\nu_s(\text{OSiO})$ . La moyenne de ces deux valeurs ( $793\text{ cm}^{-1}$ ) s'accorde avec la valeur prévue théoriquement pour  $\nu_m(\text{SiO})$  dans les dérivés méthylés. Par contre, ce résultat s'oppose à celui de Forneris<sup>16</sup> qui, pour cette molécule, situe deux vibrations  $\nu(\text{SiO})$  à  $730$  et  $688\text{ cm}^{-1}$ .

Dans le diéthoxydiméthylsilane (II), la bande intense et large à  $840\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à  $\nu_a(\text{OSiO})$ , en même temps qu'à un rocking de  $\text{CH}_3$ , la bande  $724\text{ cm}^{-1}$  correspond à  $\nu_s(\text{OSiO})$ ; ces attributions sont en accord avec celles de Kriegsmann<sup>19</sup> pour  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SiHCl}$  :  $\nu_a(\text{OSiO}) = 865\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{OSiO}) = 720\text{ cm}^{-1}$ . Dans les méthyl-éthoxydisilanes  $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  et  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  que nous avons également étudiés<sup>21</sup>, nous affectons de même les bandes  $809 \pm 1\text{ cm}^{-1}$  à la première de ces vibrations et l'absorption à  $723\text{ cm}^{-1}$  à l'autre.

On peut remarquer que, dans ces trois groupes de dérivés à fonction éthoxyle, la nature des autres substituants du silicium affecte la position de la vibration anti-symétrique et ne perturbe que peu celle de la symétrique.

Pour les dérivés (III) et (IV), ce sont les bandes à  $861$  et  $853\text{ cm}^{-1}$  que nous attribuons respectivement à  $\nu_a(\text{OSiO})$  et  $715$  et  $714\text{ cm}^{-1}$  à  $\nu_s(\text{OSiO})$ . Il semble que la nature différente des chaînes aliphatiques dans ces cas, donne lieu à un couplage des deux vibrateurs  $\text{SiO}$  plus fort que pour le composé (I) : il tend à écarter les fréquences de part et d'autre de  $780\text{ cm}^{-1}$ .

Pour les dérivés à chaîne ramifiée (V) et (VI), nous attribuons les bandes  $825$  et  $842\text{ cm}^{-1}$  à  $\nu_a(\text{OSiO})$  et  $718$  et  $692\text{ cm}^{-1}$  à  $\nu_s(\text{OSiO})$  respectivement.

Le Tableau 3 montre que la valeur moyenne des fréquences  $\nu_m(\text{OSiO})$  décroît régulièrement du dérivé (I) au dérivé (VI). Le dérivé (II) est à mettre à part, deux vibrations étant superposées.

On notera, une fois de plus, l'effet électronique certain des substituants qui provoque un abaissement de fréquences des vibrations des groupes alcoylés du silicium<sup>1</sup> ou de l'étain<sup>6,11</sup>.

( $\beta$ ). *Cycliques*. Dans les dérivés cycliques méthylés, les bandes à 710 (IX), 730 (X) et 732  $\text{cm}^{-1}$  (XI), sensibles au bromoforme, peuvent être attribuées à  $\nu_s(\text{OSiO})$ . Par contre, on observe deux couples de bandes,  $867 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$  et  $842 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ , dont les fréquences s'abaissent en présence de solvant donneur de protons. On attend dans cette région un rocking de  $\text{CH}_3$  mais cette vibration de déformation devrait subir, comme c'est le cas de l'absorption à 797  $\text{cm}^{-1}$ , une élévation de fréquences avec un solvant polaire. Cette observation ne peut donc pas nous aider à préciser la position de  $\nu_a(\text{OSiO})$ . Cependant, si l'on admet que la fréquence moyenne  $\nu(\text{OSiO})$  doit être voisine de 787  $\text{cm}^{-1}$  comme dans les composés à chaîne ouverte et par analogie avec ceux-ci, nous proposons d'attribuer les bandes 850, 840 et 845  $\text{cm}^{-1}$  à  $\nu_a(\text{OSiO})$  respectivement dans les dérivés (IX), (X) et (XI) (Tableau 3).

Pour le dérivé (XII), seules les bandes 852  $\text{cm}^{-1}$  et 726  $\text{cm}^{-1}$  subissent un abaissement de fréquence avec le bromoforme. On peut donc les affecter à  $\nu_a(\text{OSiO})$  et  $\nu_s(\text{OSiO})$ . L'interprétation du spectre de ce composé monomère est en désaccord avec celle de Spassky<sup>27</sup>. Il n'est pas possible d'attribuer la bande 799  $\text{cm}^{-1}$  à une vibration de valence  $\nu_s(\text{SiOC})$ , comme le fait cet auteur, cette fréquence s'élevant à 805  $\text{cm}^{-1}$  avec le chloroforme. Une telle absorption, nous l'avons vu, est présente dans tous les dérivés  $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$  et a été affectée à un rocking de  $\text{CH}_3$ .

Pour le dérivé (XV), nous attribuons la bande 838  $\text{cm}^{-1}$  à  $\nu_a(\text{OSiO})$ . Des deux bandes relevées à 726 et 712  $\text{cm}^{-1}$  dans le sulfure de carbone, nous affectons celle à 726  $\text{cm}^{-1}$  à  $\nu_s(\text{OSiO})$ , la moyenne  $\nu(\text{SiO})$  étant alors de 782  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui correspond aux valeurs trouvées précédemment pour les autres composés diméthylés étudiés.

(b). *Composés dibutylés  $-\text{O}-\text{Si}(\text{C}_4\text{H}_9)_2-\text{O}-$* . ( $\alpha$ ). *À chaîne ouverte*. Dans cette série, la fréquence moyenne calculée à partir des valeurs observées sur l'hexabutylsiloxane est  $\nu_m(\text{OSiO})$  805  $\text{cm}^{-1}$ . La comparaison des différents dialcoxydialkylsilanes avec le dibutyldichlorosilane n'est pas très facile, les groupements butyles donnant lieu à de nombreuses absorptions.

Pour le dérivé (VII), la forte bande à 798  $\text{cm}^{-1}$  correspond à un rocking de  $\text{CH}_3$ . Les absorptions 887 et 874  $\text{cm}^{-1}$  subissent un léger abaissement de fréquence avec un solvant polaire. Il en est de même de 765 et 738  $\text{cm}^{-1}$ . La combinaison de ces quatre bandes, prises deux à deux, donnant la valeur moyenne la plus proche de celle prévue, conduit à proposer d'attribuer les fréquences 874  $\text{cm}^{-1}$  à  $\nu_a(\text{OSiO})$  et 738  $\text{cm}^{-1}$  à  $\nu_s(\text{OSiO})$ ,  $\nu_m$  étant égal à 806  $\text{cm}^{-1}$ .

Un raisonnement analogue permet d'affecter l'absorption à 873  $\text{cm}^{-1}$  à  $\nu_a(\text{OSiO})$  et celle à 734  $\text{cm}^{-1}$  à  $\nu_s(\text{OSiO})$  pour le composé (VIII) (Tableau 3).

( $\beta$ ). *Cycliques*. Pour le dérivé (XIII), les bandes 853 et 736  $\text{cm}^{-1}$  paraissent devoir être attribuées à  $\nu_a(\text{OSiO})$  et  $\nu_s(\text{OSiO})$ , car elles sont sensibles à l'effet de solvant.

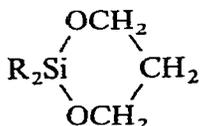
Des deux absorptions 902  $\text{cm}^{-1}$  et 849  $\text{cm}^{-1}$  du composé (XIV), nous retenons 849  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\nu_a(\text{OSiO})$  et 738  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\nu_s(\text{OSiO})$ . Ce choix conduit à une valeur moyenne de 793  $\text{cm}^{-1}$  alors que 902  $\text{cm}^{-1}$  donnait lieu à un  $\nu$  moyen égal à 818  $\text{cm}^{-1}$ .

D'autre part, la bande  $902\text{ cm}^{-1}$ , présente également dans le spectre du dérivé (X), sera attribuée à une vibration du cycle à sept chaînons, comme on le verra plus loin.

### III. Vibrations caractéristiques des alkylsilaoxacycloalcanes

Après avoir étudié les bandes dues aux méthyles, aux butyles et aux chaînons SiOC, nous avons tenté de mettre en évidence les bandes caractéristiques de l'enchaînement silaoxacyclanique. Signalons que pour une série de stannacycloalcanes, il a été possible de montrer<sup>26,36,37</sup> que l'on pouvait distinguer un hétérocycle à cinq maillons d'un cycle à six ou sept, après examen du spectre infrarouge.

(1). *Cycle à six chaînons*. La comparaison des spectres des dérivés (IX) et (XIII) de type



montre, comme nous allons le voir, que les absorptions suivantes caractérisent un tel cycle; ce sont les bandes:  $1144$ ,  $1108$ ,  $1097 \pm 2$ ,  $974$ ,  $932$  et  $851 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ . Si  $1097\text{ cm}^{-1}$  a été attribuée à  $\nu(\text{CO})$ ,  $851\text{ cm}^{-1}$  à  $\nu_a(\text{OSiO})$ , les autres bandes n'ont pas encore reçu d'attribution.

On peut rapprocher l'intense absorption relevée à  $1144\text{ cm}^{-1}$  dans les dérivés (IX) et (XIII) de celle à  $1152\text{ cm}^{-1}$  observée par Tarte<sup>28</sup> pour le dioxanne-1,3. De plus, le spectre du cyclohexane présente également une forte bande à  $1157\text{ cm}^{-1}$  que Miller<sup>29</sup> affecte à une vibration de la chaîne. Enfin, les spectres des dibromo-, dibutyl-, et diphenylstannacyclohexanes montrent tous une absorption à  $1151 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ . Il semble donc probable que la bande intense à  $1144\text{ cm}^{-1}$  caractérise un cycle à six chaînons; elle est d'ailleurs soit absente, soit très faible sur le spectre des dialkylsila-1 dioxane-2,7 cycloheptanes (X) et (XIV).

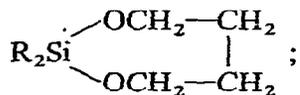
Pour le cyclohexane, Miller<sup>29</sup> observe une bande à  $1107\text{ cm}^{-1}$  correspondant à une vibration de "wagging" de  $\text{CH}_2$ . L'épaulement relevé à  $1108 \pm 1\text{ cm}^{-1}$  pourrait également provenir de la même vibration.

La bande  $974\text{ cm}^{-1}$ , observée pour les dérivés (IX) et (XIII), se situe à la même fréquence que dans la série des stannacyclohexanes précédemment étudiés<sup>26</sup> où elle était attribuée à une vibration d'un cycle à six maillons. De plus, Oshesky<sup>30</sup> indique une forte absorption entre  $950\text{ cm}^{-1}$  et  $1005\text{ cm}^{-1}$  à une position relativement constante dans une série de dialkylsilacyclohexanes: nous pensons qu'une bande voisine de  $975\text{ cm}^{-1}$  peut caractériser un cycle à six chaînons.

Pour les mêmes molécules, Oshesky<sup>30</sup> note une autre absorption vers  $910\text{ cm}^{-1}$ ; elle est également présente dans les dérivés stanniques homologues<sup>26</sup> et a été signalée aussi par Bajer<sup>31</sup>.

Sur les spectres des silaoxacyclohexanes (IX) et (XIII), la seule bande forte relevée entre  $880$  et  $960\text{ cm}^{-1}$  se situe à  $932\text{ cm}^{-1}$ . On peut justifier cette fréquence plus élevée que celle observée pour des cycles non oxygénés en supposant qu'elle provient des vibrations des  $\text{CH}_2$  liés aux atomes d'oxygène, ce qui donnerait une différence de fréquence quand on compare les deux séries de dérivés siliciés. Elle caractériserait donc un siladioxacyclohexane.

(2). *Cycle à sept chaînons.* La comparaison des dérivés (X) et (XIV) montre un certain nombre de bandes qui pourraient caractériser un cycle de type



ce sont les bandes à 1121, 1098, 1053, 987, 948 et  $903 \pm 1$   $\text{cm}^{-1}$ . Les absorptions intenses 1098 et 1053  $\text{cm}^{-1}$  ont déjà été attribuées à  $\nu(\text{CO})$ .

La bande à 1121  $\text{cm}^{-1}$  pourrait être rapprochée de l'absorption 1119  $\text{cm}^{-1}$  observée par Tarte<sup>28</sup> dans le dioxépane-1,3 et 1124  $\text{cm}^{-1}$  dans le cycloheptane.

La bande à 903  $\text{cm}^{-1}$  pourrait correspondre à la bande 896  $\text{cm}^{-1}$  qui caractérisait les stannacycloalcanes à sept chaînons. Sa fréquence, plus élevée ici, s'expliquerait comme précédemment par la présence des oxygènes dans le cycle.

Si l'on admet que la bande 948  $\text{cm}^{-1}$  est l'homologue de la bande 932  $\text{cm}^{-1}$ , celle à 987  $\text{cm}^{-1}$  l'homologue de la bande 974  $\text{cm}^{-1}$  dans les cycles à six chaînons, on observerait une élévation de la fréquence quand la taille du cycle augmente. Cette remarque s'accorde avec les observations d'Oshesky<sup>30</sup>: les bandes comprises entre 885 et 925  $\text{cm}^{-1}$  dans les cyclopentanes passent à 950–1000  $\text{cm}^{-1}$  dans les cyclohexanes.

Le nombre restreint des composés dont nous disposons rend impossible des attributions plus précises.

## APPENDICE

### I. Origine des composés étudiés

A. *Dialcoxydialkylsilanes.* Le diméthoxydiméthylsilane (I) a été préparé par transalcoxylation de  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$  par le dichlorodiméthylsilane<sup>32</sup>. La méthode de préparation classique des alcoxyasilanes, réaction de dichlorodialkylsilane sur un alcool en présence d'amine tertiaire<sup>33</sup>, a permis d'isoler les composés (II) à (VIII).

B. *Alkylsilaoxacycloalcanes.* La synthèse des composés (IX), (X), (XI), (XII) et (XV) a été réalisée par action du diméthylchlorosilane sur le diol correspondant en présence de triéthylamine, dans l'éther<sup>15,34</sup>. L'action du dibutyldichlorosilane sur le

TABLEAU 5

CARACTÉRISTIQUES DU SPECTROMÈTRE LEITZ

Région spectrale ( $\text{cm}^{-1}$ )	Optique employée	Largeur spectrale de fente ( $\text{cm}^{-1}$ )	Erreur ( $\text{cm}^{-1}$ )	Étalonnage
3500 à 2700	Réseau I 300 t/mm	1	$\pm 1$	Méthane
1700 à 1300	Réseau II 150 t/mm	2	$\pm 1$	Vapeur d'eau
1300 à 700	Prisme NaCl	2.5	$\pm 1$	Ammoniac
700 à 400	Prisme KBr	5	$\pm 3$	Trichloro-1,2,4 benzène

diol correspondant en présence de la triéthylamine dans du chloroforme conduit aux dérivés (XIII) et (XIV)<sup>13,15</sup>.

*C. Molécules diverses.* Le dibutyldichlorosilane (XVII) a été préparé par action du chlorure de butylmagnésium sur le tétrachlorosilane en solution dans le pentane<sup>13</sup>. L'hydrolyse du tributylchlorosilane conduit au tributylsilanol qui, en présence d'iode, se transforme en hexabutylsiloxane (XVIII)<sup>35</sup>.

## II. Conditions expérimentales

Les spectres infrarouges ont été enregistrés de 3500 à 2600  $\text{cm}^{-1}$  et de 1700 à 350  $\text{cm}^{-1}$  avec un spectrographe Leitz. Le Tableau 5 résume les caractéristiques de l'appareil pour chaque région spectrale.

Sur le spectre de chaque composé, nous avons enregistré les spectres de référence qui, suivant la région considérée, sont celui de la vapeur d'eau, du gaz ammoniac, du méthane ou du trichloro-1,2,4 benzène. Les fréquences ont été repérées à partir d'une bande d'absorption de ces composés prise comme référence interne.

Suivant la région considérée, les spectres ont été obtenus en solution dans le sulfure et le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le bromoforme, le cyclohexane et l'hexane et en utilisant des cellules d'épaisseurs variables en NaCl ou en KBr. Les concentrations étaient de l'ordre de 0.01 à 0.6 mole/litre et les épaisseurs de 0.1 à 0.5 mm.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. MARCHAND, J. VALADE, M.-T. FOREL, M.-L. JOSIEN ET R. CALAS, *J. Chim. Phys.*, 59 (1962) 1142.
- 2 A. MARCHAND, M.-T. FOREL ET J. VALADE, *C. R. Acad. Sci., Paris*, 257 (1963) 3870.
- 3 A. MARCHAND, M.-T. FOREL, F. METRAS ET J. VALADE, *J. Chim. Phys.*, 61 (1964) 343.
- 4 A. MARCHAND, J. MENDELSON ET J. VALADE, *C. R. Acad. Sci., Paris*, 259 (1964) 1737.
- 5 J. MENDELSON, A. MARCHAND ET J. VALADE, *C. R. Acad. Sci., Paris*, 261 (1965) 135.
- 6 J. MENDELSON, A. MARCHAND ET J. VALADE, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 25.
- 7 J. MENDELSON, J.-C. POMMIER ET J. VALADE, *C. R. Acad. Sci., Paris*, 263 (1966) 921.
- 8 P. MAURET, A. ABADIE, R. CALAS ET J. VALADE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4 (1967) 1221.
- 9 J. PLAZANET, F. METRAS, A. MARCHAND ET J. VALADE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 6 (1967) 1920.
- 10 J. PLAZANET, Thèse Docteur-Ingénieur, Bordeaux, 1965.
- 11 J. MENDELSON, Thèse Docteur-Ingénieur, Bordeaux, 1967.
- 12 En cours de préparation.
- 13 J.-C. POMMIER, Thèse, Bordeaux, 1966.
- 14 J.-C. POMMIER ET J. VALADE, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.
- 15 J.-C. POMMIER, R. CALAS ET J. VALADE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, sous presse.
- 16 R. FORNERIS ET E. FUNCK, *Z. Elektrochem.*, 62 (1958) 1130.
- 17 M. HAYASHI, *Nippon Kagaku Zasshi*, 79 (1958) 436.
- 18 T. TANAKA, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 34 (1961) 1752.
- 19 G. KESSLER ET H. KRIEGSMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 342 (1966) 63.
- 20 A. P. KRESHKOV, Y. YA. MIKHAIENKO ET G. F. YAKIMOVICH, *Zh. Khim.*, 28 (1954) 537; *Zh. Anal. Khim.*, 9 (1954) 2.
- 21 R. CALAS, A. MARCHAND ET P. GERVAIL, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, sous presse.
- 22 A. L. SMITH, *Spectrochim. Acta*, 16 (1960) 87.
- 23 N. SHEPPARD ET D. M. SIMPSON, *Quart. Rev.*, 6 (1952) 1.
- 24 G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra*, Van Nostrand, New York, 1950, p. 324.
- 25 S. A. BARKER, E. J. BOURNE, R. M. PINKARD ET D. H. WHIFFEN, *J. Chem. Soc.*, (1959) 802. 807.
- 26 M. BOURHIS, Thèse 3<sup>e</sup> Cycle, Bordeaux, 1967.
- 27 N. SPASSKY, Thèse, Paris, 1962.
- 28 P. TARTE ET P. A. LAURENT, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 70 (1961) 43.
- 29 F. A. MILLER ET H. R. GOLOB, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 1517.

- 30 G. D. OSHESKY ET F. F. BENTLEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2057.
- 31 F. J. BAJER ET H. W. POST, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 1422.
- 32 J.-C. POMMIER, M. PEREYRE ET J. VALADE, *C. R. Acad. Sci., Paris*, 260 (1965) 6397.
- 33 GMELIN'S *Handbuch Anorg. Chem., Silicium* C. Weinheim, 1958, p. 201.
- 34 R. M. KRIEBLE ET C. A. BURKHARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2689.
- 35 H. GILMAN ET F. J. MARSHALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 (1949) 2066.
- 36 G. KOERNER ET G. ROSSMY, *Makromolekul. Chem.*, 97 (1966) 241.
- 37 F. J. BAJER, Ph. D. Thesis, Buffalo (N.Y.), 1963.

*J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 305-322