

Journal of Organometallic Chemistry, 166 (1979) 329–338
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE D'UN NOUVEAU COMPOSE DU SILICIUM: DI-2,2'-BIPYRIDINE SILICIUM

R. MORANCHO, P. POUVREAU, G. CONSTANT,

*Laboratoire de Chimie Minérale et Cristallochimie, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.
 no. 263, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 118 route de Narbonne, 31077 Toulouse
 Cédex (France)*

J. JAUD et J. GALY

*Service de Cristallographie, Laboratoire de Chimie de Coordination B.P. 4142 31030
 Toulouse Cédex (France)*

(Reçu le 30 mars 1978)

Summary

Low pressure sublimation of tri-2,2'-bipyridinesilicon(0) leads to di-2,2'-bipyridinesilicon crystals. The unit cell is orthorhombic, space group *Pbca*, *a* 21.509, *b* 15.995, *c* 10.127 Å, *Z* = 8. The crystal structure was solved using 490 reflexions recorded at room temperature and refined down to a reliability index *R* = 0.046. The silicon atom is surrounded tetrahedrally by the bidentate 2,2'-bipyridine ligand with a mean N—Si—N angle of 100° and a mean Si—N bond length of 1.72 Å.

Résumé

La sublimation sous faible pression du tri-2,2'-bipyridine silicium(0) conduit à des cristaux de di-2,2'-bipyridine silicium. La maille est orthorhombique, le groupe d'espace *Pbca*, *a* 21.509, *b* 15.995, *c* 10.127 Å, *Z* = 8. La structure a été résolue en utilisant 490 réflexions enregistrées à température ambiante et affinée jusqu'au facteur de fiabilité *R* = 0.046. Le silicium est environné tétraédriquement par deux molécules de 2,2'-bipyridine déformées. La valeur moyenne des angles N—Si—N est 100° et la valeur moyenne des liaisons Si—N est 1.72 Å.

Introduction

Ce travail s'inscrit dans le cadre général d'une étude poursuivie au laboratoire sur l'obtention de matériaux en couches minces par dépôt chimique en phase vapeur à basse température à partir de composés organométalliques. En particu-

lier les composés de coordination dont l'atome central est au degré d'oxydation zéro et dont les coordinats sont des molécules électriquement neutres, sont susceptibles de se décomposer à basse température suivant la réaction 1. C'est le



cas des métaux carbonyles* ou des complexes métalliques de la trifluorophosphine [1]. Les composés de coordination de la 2,2'-bipyridine préparés par Herzog et al. [2] fournissent une autre série d'exemples similaires. Une étude de leur décomposition a été entreprise notamment en ce qui concerne le tri-2,2'-bipyridine titane(0) [3]. De même le comportement thermique du tri-2,2'-bipyridine silicium(0) a été étudié [4].

L'obtention et l'étude cristallographique d'un composé intermédiaire, le di-2,2'-bipyridine silicium, fait l'objet de cet article.

Préparation de [Si(bipy)₂] et étude radiocristallographique liminaire

Herzog et Krebs [5] préparent le composé tri-2,2'-bipyridine silicium(0) en réduisant dans le tétrahydrofuranne le complexe 2,2'-bipyridine tétrachlorosilicium par le composé 2,2'-bipyridine dilithium. La réaction est effectuée à température ambiante sous atmosphère de gaz inerte.

Nous avons repris ce schéma réactionnel mais en opérant sous tension de vapeur de tétrahydrofuranne suivant la méthode décrite par Morancho et Constant [3]. Le produit obtenu est noir, très sensible à l'humidité et à l'oxygène. Des analyses chimiques ont permis de vérifier la composition du produit préparé: un exemple de résultat est porté dans le Tableau 1.

On constate qu'il reste des traces de lithium et de chlore dans un rapport molaire voisin de 2. Outre une élimination incomplète du chlorure de lithium (produit de réaction), ces éléments peuvent être attribués à la présence de composés tels que Li[Si(bipy)₃] et Cl₂[Si(bipy)₂] que l'on peut obtenir en tant que sous produits de la réaction d'après MacDiarmid [6].

Le produit devant être engagé dans une réaction de dépôt à partir de la phase vapeur, une purification par sublimation a alors été envisagée. Sous 10⁻³ Torr, le produit se sublime à 180°C. Un composé noir se dépose sur la partie froide du tube tandis que de la 2,2'-bipyridine est condensée dans le piège à azote liquide placé entre le tube de sublimation et le groupe de pompage. Sous 10⁻⁴ Torr le même phénomène se produit dès 120°C. Les résultats d'une analyse de ce composé sont également consignés dans le Tableau 1. Le calcul des rapports molaires C/N, C/Si et N/Si ne permet pas d'attribuer au composé une des formules suivantes: [Si(bipy)₃] ou [Si(bipy)₂].

Au cours des différents essais de sublimation nous avons pu constater que des cristaux noirs à reflets verts se forment sur un point froid placé dans le flux gazeux au niveau de la sortie du four de sublimation. Ces cristaux peuvent être manipulés rapidement à l'air sans qu'une altération de surface soit visible; les faibles quan-

* Par exemple dépôt de nickel à partir du nickel carbonyle suivant le procédé Mond.

TABLEAU 1
ANALYSE ELEMENTAIRE

	Valeurs calculées		Valeurs expérimentales	
	[Si(bipy) ₃]	[Si(bipy) ₂]	produit brut	produit sublimé
C	72.55	70.55	68.4 ± 0.3	70.5 ± 0.3
H	4.87	4.73	4.8 ± 0.3	4.9 ± 0.3
N	16.92	16.45	14.8 ± 0.3	16.9 ± 0.3
Si	5.65	8.24	6.20 ± 0.02	6.25 ± 0.02
Li			0.37 ± 0.05	0
Cl			0.99 ± 0.05	0

TABLEAU 2

Composé	[Si(bipy) ₃]		[Si(bipy) ₂]	
	nombre de molécules par maille	8	4	8
masse spécifique théorique en g/cm ³	1.90	0.95	1.30	0.65

TABLEAU 3

CONDITIONS DE MESURES ET RESULTATS EXPERIMENTAUX

1. Données physiques et cristallographiques

Formule: Si(N₂C₁₀H₈)₂; Masse moléculaire: 340.46.

Système cristallin: Orthorhombique;

Groupe spatial: *Pbca**a* 21.509(4) Å*V* 3482.9 Å³*b* 15.995(3) Å*Z* = 8*c* 10.127(3) Å*F*(000) = 1424 ρ_{exp} 1.31 ± 0.02 g/cm³; ρ_x 1.298 g/cm³Coefficient d'absorption: $\mu(\lambda\text{Cu-K}\alpha)$ 12.4 cm⁻¹

Morphologie: Bloc de forme très grossièrement parallélépipédique dont la plus grande dimension est environ égale à 0.2 mm

2. Conditions d'enregistrement

Température: 20°C

Radiation: Cuivre

Monochromatisation: lame de graphite orientée

Distance cristal-détecteur: 207 mm

Fenêtre du détecteur: hauteur 4 mm, largeur (3 + 0.75 tg θ) mm

Angle de "take-off": 4.5°

Mode de balayage: $\theta/2\theta$

Angle de Bragg maximum: 70°

Amplitude de balayage: (1.10 + 0.142 tg θ)°

Valeurs déterminant la vitesse de balayage: SIGPRE = 0.400, SIGMA = 0.018, VPRE = 10°/min.

*T*_{max} 65 s [7] Contrôles: d'intensité, d'orientation Réflexions choisies: 22 $\bar{1}$, 3 $\bar{1}2$, 1200 006 040 (toutes les heures d'irradiation); (toutes les 100 taches)

3. Conditions d'affinement

Nombre de réflexions pour affinement des paramètres réticulaires: 25

Nombre de réflexions enregistrées: 3494

Nombre de réflexions indépendantes: 3148

Nombre de réflexions utilisées: 490 réflexions > 0.2 σ , dont 420 > 2.5 σ Facteurs de reliabilité: $R = \sum |k|F_o| - |F_c| / \sum k|F_o| = 0.046$; $R_w = \sqrt{\sum w^2(k|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w^2 k_o^2} / 2 = 0.053$

tités préparées n'ont pas permis d'effectuer leur analyse élémentaire. L'étude structurale de ce composé a été entreprise afin d'en préciser la formule et appréhender les mécanismes de décomposition.

L'étude de la maille est basée sur des clichés de Laue et des diagrammes de précession. Les cristaux appartiennent au système orthorhombique. Le groupe spatial est $Pbca$. La masse spécifique, mesurée par flottation dans un mélange de tétrachlorure de carbone et de benzène, a pour valeur $1.31 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ (Tableau 3, 1ère partie). Dans le groupe $Pbca$, le nombre Z de molécules par maille est 8 ou 4. L'accord entre les masses spécifiques expérimentales et celles calculées avec $Z = 8$ pour la formule $[\text{Si}(\text{bipy})_2]$, et les grandes différences avec les autres hypothèses (Tableau 2) permettent de proposer raisonnablement cette formule. La résolution de la structure confirme ce résultat.

Détermination de la structure

Les intensités diffractées $I(hkl)$ ont été collectées sur un diffractomètre ENRAF-NONIUS de type CAD-4 pour la raie K_α du cuivre. Le cristal étudié était monté à l'intérieur d'un tube en verre "Pyrex" effilé. Si cette méthode a permis d'éviter une dégradation du cristal au contact de l'air, elle empêche par contre d'indexer les faces de celui-ci, interdisant ainsi une correction d'absorption.

L'ensemble des conditions de mesures et les résultats expérimentaux sont résumés dans le Tableau 3. Les méthodes présidant au choix des conditions de mesures sont décrites dans une précédente publication [7]. Un nombre assez élevé de taches sont nulles ou faibles en raison de la trop petite taille du cristal. Seules 490 réflexions ayant une intensité supérieure ou égale à 0.2σ (420 ayant une intensité supérieure ou égale à 2.5σ) ont été retenues. Cependant l'impossibilité d'obtenir de plus gros cristaux a conduit à envisager la détermination de cette structure sur ce nombre réduit de réflexions.

La structure a été déterminée en combinant les méthodes directes et la déconvolution de la fonction de Patterson. L'utilisation d'un programme Multan avec les 250 plus forts facteurs de structure normalisés a donné la position et l'environnement du silicium. Ce motif est replacé dans la maille à l'aide de la fonction de Patterson. Les coordonnées de ces atomes sont affinées par la méthode des moindres carrés en utilisant des facteurs de température isotropes et les facteurs de diffusion atomique proposés par Cromer et Waber (1965) [9]. Le facteur R est alors égal à 0.35, il a été suivi d'une série de Fourier qui permet de localiser les atomes de carbone. L'affinement des positions et de l'agitation thermique isotrope de ces atomes abaisse R à la valeur de 0.25. Le faible nombre de réflexions utilisables (490) ne permet pas de poursuivre l'affinement. Nous avons alors essayé d'introduire le modèle du ligand rigide proposé par Ernst, Marks et Ibers [8], le silicium étant de plus affiné avec son agitation thermique anisotrope. Le facteur de reliabilité devient $R = 0.08$, mais les facteurs d'agitation thermique de certains atomes des cycles sont anormalement faibles. Nous avons alors considéré qu'en raison de la nature de l'atome central (le silicium), le comportement électronique de la 2,2'-bipyridine différait de celui que ce ligand a avec les métaux de transition. En conséquence la 2,2'-bipyridine ne pouvait être affinée à l'aide du précédent modèle [8], chaque atome devant être posi-

tionné individuellement. Cependant, le nombre insuffisant de taches observées oblige à bloquer à tour de rôles les variables de façon à conserver en permanence un rapport nombre de réflexions, nombre de variables raisonnable. En conséquence l'affinement a été effectué en faisant varier le facteur d'échelle, la position et l'agitation thermique anisotrope du silicium, la position et l'agitation thermique isotrope des atomes de carbone et d'azote d'un cycle pyridinique en laissant en position fixe les trois autres cycles. Ceci a été effectué pour tous les cycles pyridiniques et plusieurs cycles d'affinement ont permis en considérant les 420 intensités supérieures à 2.5σ (12 données par variable) d'atteindre un facteur de reliabilité de 0.072. Les atomes positionnés, un affinement final est effectué en faisant varier le rapport d'échelle, la position et l'agitation thermique anisotrope du silicium ainsi que les positions et l'agitation thermique isotrope de tous les atomes de carbone et d'azote. En utilisant les 490 intensités supérieures à 0.2σ , le facteur de reliabilité devient $R = 0.066$ et $R_w = 0.075$ (R_w étant le facteur de reliabilité pondéré). Les atomes d'hydrogène sont ensuite introduits dans le calcul avec des facteurs d'agitation thermique égaux à ceux des atomes de carbone auxquels ils sont associés, la distance carbone—hydrogène étant prise égale à 0.95 \AA . Le facteur de reliabilité atteint la valeur $R = 0.046$ et $R_w = 0.053$.

Résultats et discussion

Dans le Tableau 4 sont rassemblées les coordonnées atomiques des atomes de silicium, azote, carbone et hydrogène ainsi que leur agitation thermique. Les valeurs des distances interatomiques et des angles sont rassemblées dans le Tableau 5.

La Figure 1 représente le motif en vue perspective ORTEP tandis que la disposition générale des motifs dans la maille, projetés sur le plan (100) est donnée à la Fig. 2. Les Fig. 3 et 4 montrent respectivement les distances et les angles déterminés dans le motif.

La résolution de la structure montre qu'elle est constituée de motifs $[\text{Si}(\text{bipy})_2]$ dans lesquels l'environnement du silicium est tétraédrique et le coordinaat bipyridine est déformé.

L'environnement du silicium

Le silicium est entouré de quatre atomes d'azote formant un tétraèdre très déformé. Les différents angles N—Si—N varient de 90 à 113° . Par ailleurs la valeur de l'angle dièdre constitué par les plans moyens des 2 molécules de 2,2'-bipyridine est de 72° .

Les liaisons Si—N ont une longueur moyenne de 1.72 \AA et ne présentent pas de différences significatives. Une telle distance interatomique a été déterminée pour une série de composés: $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$, Si_3N_4 , $(\text{Me}_2\text{SiNH})_4$ et $(\text{Me}_3\text{SiNSiMe}_2)_2$ [13–16]. Cette valeur est comprise entre les valeurs calculées pour une simple liaison Si—N (1.80 – 1.87 \AA) [10,11] et une double liaison Si=N (1.62 – 1.67 \AA) [11,12]. Bien que les valeurs des angles autour de l'atome d'azote s'écartent de 120° leur somme est égale à 360° ce qui permet de penser que l'atome est hybridé sp^2 . Ces deux observations montrent que l'interaction silicium—azote est très forte et qu'en plus d'une liaison σ il peut y avoir recouvrement de l'orbitale p_z de l'atome d'azote avec une orbitale d vacante du silicium. Ce mode de liaison,

TABLEAU 4

COORDONNEES ATOMIQUES ET AGITATION THERMIQUE

Les déviations standards sont entre parenthèses

Atome	x	y	z	B (Å ²)
Si	0.1342(1)	0.7562(2)	0.8110(3)	^a
Ni(1)	0.1266(4)	0.8506(5)	0.8926(8)	3.8(3)
C(11)	0.1652(5)	0.8853(8)	0.988(1)	4.5(3)
C(12)	0.1519(5)	0.9610(7)	1.043(1)	4.6(3)
C(13)	0.1003(5)	1.0080(7)	0.994(1)	5.2(3)
C(14)	0.6078(5)	0.9770(7)	0.904(1)	4.7(3)
C(15)	0.0712(6)	0.8943(7)	0.853(1)	4.1(3)
N(2)	0.0645(4)	0.7725(5)	0.7339(9)	4.3(2)
C(21)	0.0316(5)	0.7168(7)	0.649(1)	8.7(4)
C(22)	-0.0248(5)	0.7368(8)	0.594(1)	5.9(3)
C(23)	-0.0506(5)	0.8172(8)	0.623(1)	6.1(4)
C(24)	-0.0218(5)	0.8705(7)	0.703(1)	4.6(3)
C(25)	0.0368(5)	0.8519(8)	0.763(1)	4.4(3)
N(3)	0.1406(4)	0.6570(6)	0.8771(9)	4.3(4)
C(31)	0.0948(5)	0.6126(8)	0.948(1)	5.3(3)
C(32)	0.1074(6)	0.5341(9)	0.993(1)	6.9(4)
C(33)	0.1662(6)	0.4970(8)	0.967(1)	6.4(4)
C(34)	0.2108(5)	0.5383(8)	0.901(1)	5.3(3)
C(35)	0.2002(6)	0.6212(7)	0.852(1)	4.4(3)
N(4)	0.2076(3)	0.7477(7)	0.747(1)	3.9(2)
C(41)	0.2384(5)	0.8065(7)	0.675(1)	4.9(3)
C(42)	0.3005(6)	0.7935(9)	0.635(1)	6.4(4)
C(43)	0.3311(5)	0.7192(7)	0.673(1)	5.4(4)
C(44)	0.3037(6)	0.6602(9)	0.739(1)	5.6(4)
C(45)	0.2381(6)	0.6704(8)	0.780(1)	4.4(3)
H(11)	0.2066	0.8511	1.022	4.5
H(12)	0.1830	0.9854	1.115	4.6
H(13)	0.0900	1.0640	1.029	5.2
H(14)	0.0246	1.0133	0.874	4.7
H(21)	0.0530	0.6559	0.625	8.7
H(22)	-0.0493	0.6950	0.529	5.9
H(23)	-0.0948	0.8354	0.580	6.1
H(24)	-0.0435	0.9294	0.726	4.6
H(31)	0.0496	0.6430	0.963	5.3
H(32)	0.0715	0.5011	1.047	6.9
H(33)	0.1776	0.4332	0.999	6.4
H(34)	0.2558	0.5064	0.885	5.3
H(41)	0.2984	0.8455	0.590	4.9
H(42)	0.2369	0.8614	0.631	6.4
H(43)	0.3772	0.7064	0.646	5.4
H(44)	0.3039	0.6064	0.784	5.6

^a β_{11} 0.002(1); β_{22} 0.0037(1); β_{33} 0.0124(5); β_{12} 0.0003(1); β_{13} 0.0001(2); β_{23} 0.0004(3).

particulièrement applicable à la liaison Si—N [17], a été proposé pour les composés cités précédemment [13—16].

Le coordinat 2,2'-bipyridine

Les différences observées entre les deux molécules de 2,2'-bipyridine fixées sur le même atome de silicium ne sont pas significatives. En effet les valeurs moyennes des liaisons C—C et C—N sont respectivement de 1.39 et 1.41 Å dans les deux ligands et les liaisons assurant la jonction entre les cycles pyridiniques

TABLEAU 5

DISTANCES (Å) ET ANGLES (°) INTERATOMIQUES
Les déviations standards sont entre parenthèses

Si—N(1)	1.728(9)	Si—N(1)—C(11)	128.5(8)
Si—N(2)	1.711(9)	C(15)—N(1)—C(11)	120(1)
Si—N(3)	1.73(1)	C(11)—C(12)—C(13)	119(1)
Si—N(4)	1.710(8)	C(13)—C(14)—C(15)	119(1)
N(1)—C(11)	1.37(1)	C(14)—C(15)—C(25)	128(1)
C(11)—C(12)	1.37(1)	Si—N(2)—C(25)	113.7(9)
C(12)—C(13)	1.43(1)	C(25)—C(2)—C(21)	118.2(9)
C(13)—C(14)	1.34(1)	C(21)—C(22)—C(23)	118(1)
C(14)—C(15)	1.44(1)	C(23)—C(24)—C(25)	122(1)
C(15)—N(1)	1.44(1)	C(24)—C(25)—C(15)	132(1)
N(2)—C(21)	1.42(1)	Si—N(3)—C(31)	127.2(9)
C(21)—C(22)	1.37(1)	C(35)—N(3)—C(31)	121(1)
C(22)—C(23)	1.43(1)	C(31)—C(32)—C(33)	119(1)
C(23)—C(24)	1.33(1)	C(33)—C(34)—C(35)	121(1)
C(24)—C(25)	1.43(1)	C(34)—C(35)—C(45)	129(1)
C(25)—N(2)	1.44(1)	Si—N(4)—C(41)	126.5(9)
C(15)—C(25)	1.35(1)	C(45)—N(4)—C(41)	119.8(9)
N(3)—C(31)	1.41(1)	C(41)—C(42)—C(43)	119(1)
C(31)—C(32)	1.36(1)	C(43)—C(44)—C(45)	120(1)
C(32)—C(33)	1.42(1)	C(44)—C(45)—C(35)	132(1)
C(33)—C(34)	1.34(1)	N(1)—Si—N(2)	90.1(5)
C(34)—C(35)	1.44(1)	N(1)—Si—N(4)	109.8(5)
C(35)—N(3)	1.43(1)	N(2)—Si—N(4)	130.4(5)
N(4)—C(41)	1.36(1)	Si—N(1)—C(15)	111.6(8)
C(41)—C(42)	1.41(1)	N(1)—C(11)—C(12)	121(1)
C(42)—C(43)	1.41(1)	C(12)—C(13)—C(14)	122(1)
C(43)—C(44)	1.30(1)	C(14)—C(15)—N(1)	118(1)
C(44)—C(45)	1.48(1)	N(1)—C(15)—C(25)	113(1)
C(45)—N(4)	1.44(1)	Si—N(2)—C(21)	128.0(8)
C(35)—C(45)	1.34(1)	N(2)—C(21)—C(22)	123(1)
		C(22)—C(23)—C(24)	121(1)
		C(24)—C(25)—N(2)	117(1)
		N(2)—C(25)—C(15)	111(1)
		Si—N(3)—C(35)	111.6(8)
		N(3)—C(31)—C(32)	120(1)
		C(32)—C(33)—C(34)	122(1)
		C(34)—C(35)—N(3)	117(1)
		N(3)—C(35)—C(45)	114(1)
		Si—N(4)—C(45)	113.6(9)
		N(4)—C(41)—C(42)	121(1)
		C(42)—C(43)—C(44)	123(1)
		C(44)—C(45)—N(4)	118(1)
		N(4)—C(45)—C(35)	111(1)
		N(1)—Si—N(3)	128.6(4)
		N(3)—Si—N(2)	112.6(5)
		N(3)—Si—N(4)	90.0(6)

des longueurs C—N 1.41 Å est légèrement supérieure à la valeur moyenne, sont également du même ordre de grandeur 1.35 Å pour la liaison C(15)—C(25) et 1.34 Å pour la liaison C(35)—C(45). Par rapport à la 2,2'-bipyridine cristallisée, on peut noter quelques différences dans les longueurs de liaison. La valeur moyenne 1.36 Å trouvée par Merritt et Schroeder [18], toutefois l'écart observé ne semble pas significatif d'autant plus qu'il faut noter que le facteur d'agitation thermique isotrope du carbone C(21) demeure élevé par rapport aux autres

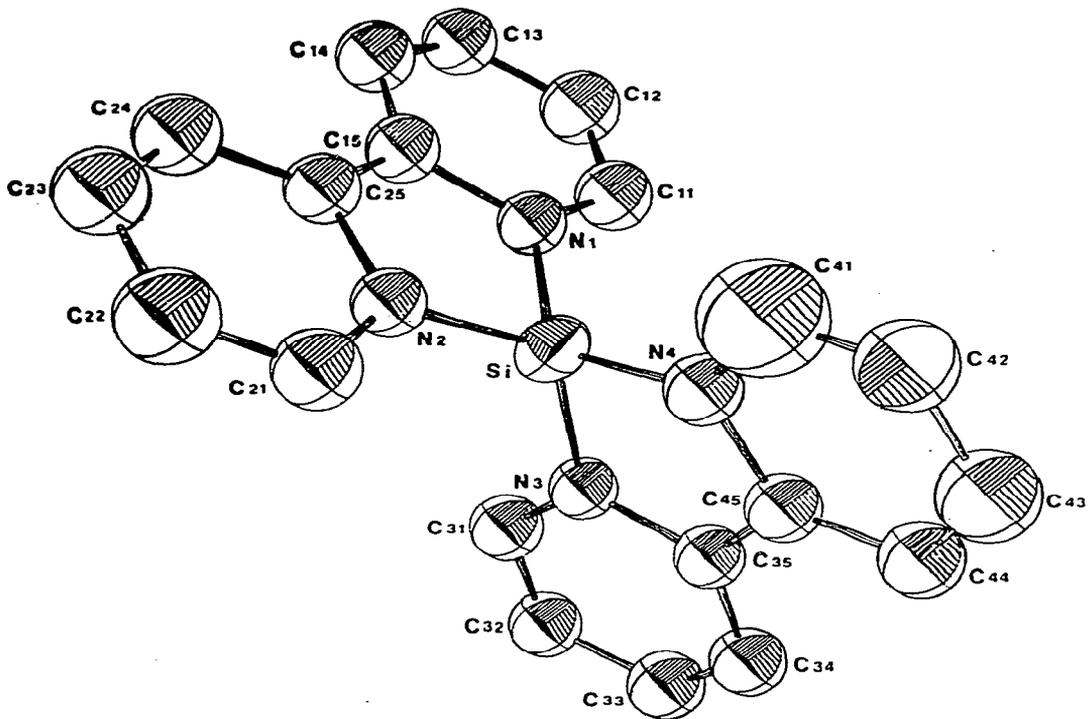


Fig. 1. Vue perspective de la molécule [22].

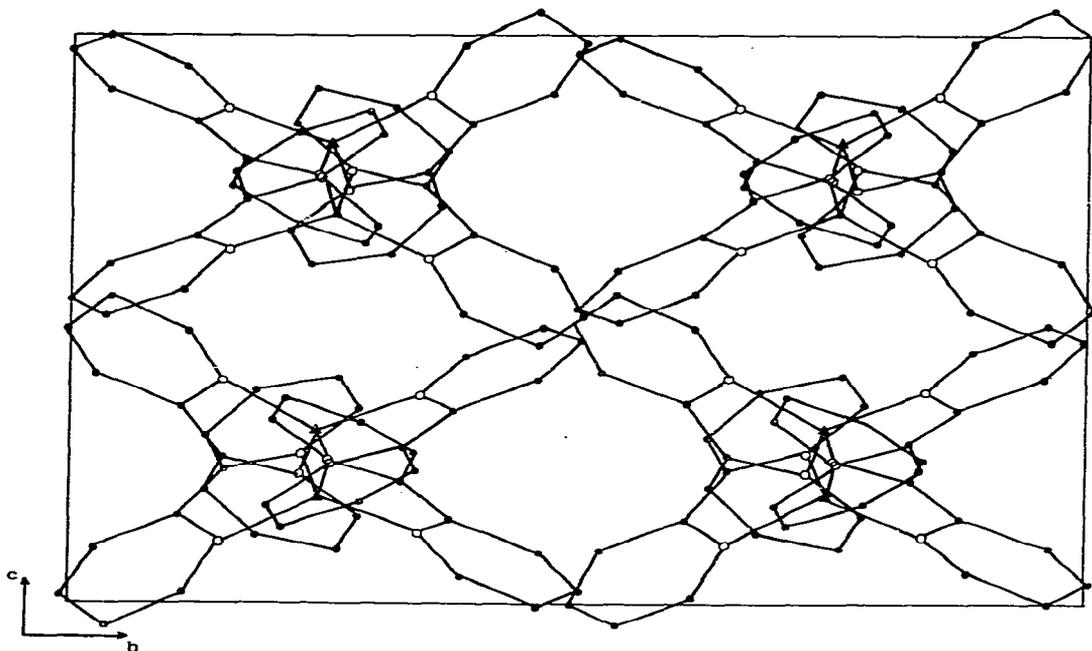


Fig. 2. Projection sur le plan (100) de la disposition des motifs dans la maille (silicium A, azote O, carbone ●).

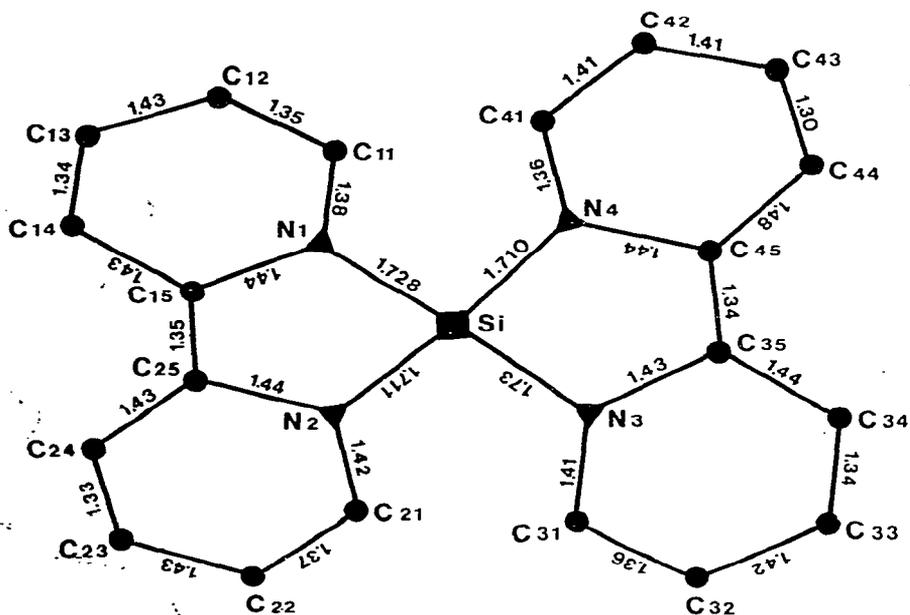


Fig. 3. Distances interatomiques dans le motif.

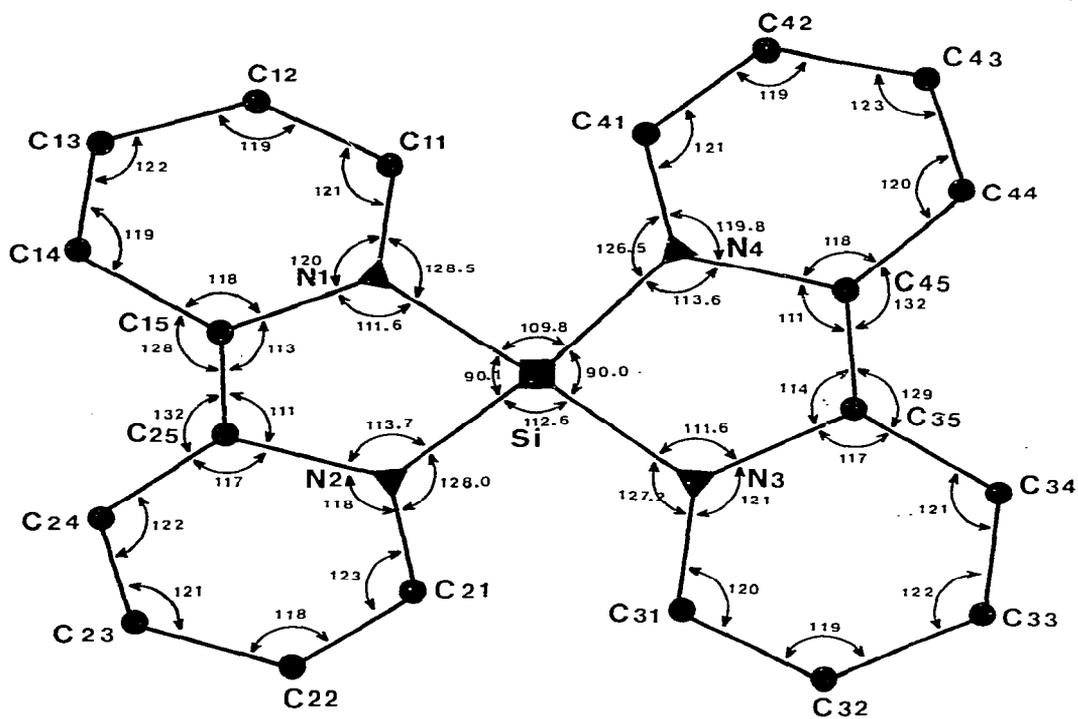


Fig. 4. Angles interatomiques dans le motif.

puisque il a la valeur 8.72 \AA^2 . Par contre les liaisons C(15)—C(25) 1.35 \AA , C(35)—C(45) 1.34 \AA sont nettement inférieures à celle trouvée dans la 2,2'-bipyridine seule [18] où elle est de 1.50 \AA et pourraient présenter un caractère de double liaison. Les angles N(1)—C(15)—C(25), C(14)—C(15)—C(25), N(2)—C(25)—C(15), C(24)—C(25)—C(15), N(3)—C(35)—C(45), C(34)—C(35)—C(45), N(4)—C(45)—C(35) et C(44)—C(45)—C(35) montrent que la molécule de 2,2'-bipyridine est déformée du fait de la coordination. Une telle déformation du ligand n'a pas été observée dans d'autres complexes contenant la 2,2'-bipyridine [8,19—21]. Ceci peut expliquer pourquoi le modèle du ligand rigide proposé par Ibers [8] n'est pas applicable dans notre cas. D'autre part nous pouvons noter que les deux cycles d'un même ligand ne sont pas coplanaires, les angles entre les plans moyens sont de 6° et 3° . Dans les cas cités en référence, les valeurs de ces angles sont du même ordre de grandeur. Cette absence de coplanarité s'explique par la répulsion des atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone en position 4. Notons que dans la 2,2'-bipyridine cristallisée, ces atomes sont en position trans.

Conclusion

La décomposition thermique de $[\text{Si}(\text{bipy})_3]$ conduit à $[\text{Si}(\text{bipy})_2]$. Le silicium est environné tétraédriquement. La forte interaction avec les atomes d'azote de la 2,2'-bipyridine conduit à une déformation importante de ce coordinaat en ce qui concerne les angles autour des atomes C(15), C(25), C(35) et C(45). Ces résultats permettent de mieux appréhender les mécanismes possibles de coupure thermique de cette molécule, en particulier ils laissent prévoir qu'en raison de la solidité de la liaison Si—N il sera difficile d'obtenir du silicium.

Remerciements

Le C.N.R.S., la D.G.R.S.T. et la D.E.S.R. ont apporté leur aide matérielle à la réalisation de ce travail.

Bibliographie

- 1 M.J. Rand, *J. Electrochem. Soc.*, **120** (5) (1972) 686; **122** (6) (1975) 811.
- 2 S. Herzog et R. Taube, *Z. Chem.*, **2** (1962) 208.
- 3 R. Morancho et G. Constant, *CR. Acad. Sci. Paris*, **285** (1977) 77.
- 4 R. Morancho, P. Pouvreau et G. Constant, à publier.
- 5 S. Herzog et F. Krebs, *Naturwiss.*, **50** (1963) 330.
- 6 A.G. MacDiarmid, *AD Rep.* 1973 No. 778967/OGA.
- 7 A. Mosset, J.J. Bonnet et J. Galy, *Acta Cryst. B*, **33** (1977) 2639.
- 8 R.D. Ernst, T.J. Marks et J.A. Ibers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99** (1977) 2098.
- 9 D.T. Cromer et J.T. Waber, *Acta Cryst.*, **18** (1965) 104.
- 10 V. Schomaker et D.P. Stevenson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63** (1941) 37.
- 11 L. Pauling, *The nature of chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New-York, 1940, p. 164.
- 12 W. Gordy, *J. Chem. Phys.*, **15** (1947) 81.
- 13 K. Hedberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77** (1955) 6491.
- 14 D. Hardie et K.H. Jack, *Nature*, **180** (1957) 333.
- 15 G.S. Smith et L.E. Alexander, *Acta Cryst.*, **16** (1963) 1015.
- 16 P.J. Wheatley, *J. Chem. Soc.*, (1962) 1721.
- 17 U. Wannagat dans H.J. Emeléus et A.G. Sharpe (Rédts.), *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, **6** (1964) 215.
- 18 L.L. Merritt et J.E. Schroeder, *Acta Cryst.*, **9** (1956) 801.
- 19 C.W. Reimann, M. Zocchi, A.D. Mighell et A. Santoro, *Acta Cryst. B*, **27** (1971) 2211.
- 20 W. Clegg et P.J. Wheatley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1974) 511.
- 21 G.A. Barclay, B.F. Hoskins et C.H.L. Kennard, *J. Chem. Soc.*, (1963) 5691.
- 22 C.K. Johnson, ORTEP Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1965.