

N° d'ordre : 584

50 3 76  
1 9 83  
2 5 7

50376  
1983  
257

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

en vue de l'obtention du titre de

**DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES**

par

Michel IMBENOTTE

Maître-Assistant à l'Université du Droit et de la Santé de LILLE

## LES SILATRANES COORDINENCE DU SILICIUM PROPRIETES COMPLEXANTES



Soutenu le 1<sup>er</sup> juin 1983 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	MM.	U. WANNAGAT	Président et Rapporteur
		M. DELHAYE	Rapporteur
		P. VAST	Rapporteur
	MM <sup>es</sup>	F. ERB	Examineur
		M. MARTIN	Examineur
	M.	G. PALAVIT	Examineur

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT  
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,  
CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GEFMAIN, GLACET,  
GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE,  
LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET,  
MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN,  
ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET  
TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNOT Ernest	Biologie végétale

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean Pierre	Gestion des entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie générale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. FOURET René	Physique du solide
M. GRANELLE Jean Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème CLASSE

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean Paul	Géométrie et topologie
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie physique

M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL Jacques	Informatique
M. DE PARIS Jean Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean Paul	Spectrométrie des solides
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, électrotechnique, automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCO Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre



Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences économiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAHIEU Jean Marie	Physique atomique et moléculaire.
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	— Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean Paul	Physiologie animale
M. ROY Jean Claude	Psychophysiologie
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WARTEL Michel	Chimie inorganique

M. WATERLOT Michel  
M. WERNER Georges  
M. WOSNIAK Michel  
Mme ZINN JUSTIN Nicole

Géologie générale  
Informatique fondamentale appliquée  
Hydrométallurgie  
Algèbre

Les recherches qui ont abouti à l'élaboration du présent mémoire ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Appliquée (Professeur P. VAST) de l'Université des Sciences et Techniques de Lille sous la direction effective de Monsieur G. PALAVIT. Je remercie Monsieur le Professeur P. VAST de m'avoir accueilli dans son laboratoire et tiens à l'assurer de ma gratitude pour ses encouragements et sa bienveillante attention. J'associe à ces remerciements Monsieur le Professeur J. HEUBEL, dans le laboratoire duquel les premiers travaux ont été effectués.

En acceptant de juger ce travail, Monsieur le Professeur U. WANNAGAT, Directeur à l'Institut de Chimie Inorganique de l'Université de Brunswick (R. F. A.) m'apporte la caution de sa très haute autorité scientifique. Je l'en remercie et lui exprime mon profond respect.

Monsieur le Professeur M. DELHAYE, Directeur du Laboratoire de Spectroscopie Infra-rouge et Raman du C.N.R.S. m'a fait le grand honneur d'accepter de juger ce mémoire. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma plus vive reconnaissance.

Madame le Professeur F. ERB, Directrice du Département d'Etudes et de Recherches en Toxicologie, Hydrologie et Hygiène de la Faculté de Pharmacie de Lille, m'a permis d'y mener l'étude toxicologique et m'a confié des fonctions d'enseignement. Je tiens à la remercier de l'accueil qu'elle m'a réservé et des conseils qu'elle m'a prodigués. Qu'il me soit également permis de lui exprimer ma profonde gratitude pour sa participation au jury.

Madame le Professeur M. MARTIN du Laboratoire de Chimie Organique Physique de l'Université de Nantes me fait le grand honneur de participer au jury de cette thèse. Je la prie de trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude. Qu'il me soit permis de joindre à ces remerciements Monsieur le Professeur G. J. MARTIN dans le laboratoire duquel j'ai effectué en 1977 un stage de deux mois et où une importante partie de l'étude par Résonance Magnétique Multinucléaire a pu être réalisée.

Monsieur G. PALAVIT, Docteur ès Sciences, à qui je dois l'essentiel de ma formation scientifique, a dirigé ce travail. Sa haute compétence, sa rigueur scientifique et son extrême bienveillance m'ont été très précieuses. Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma reconnaissance et d'y joindre mes sentiments de respectueuse amitié.

Je sais gré à tous les collègues du Laboratoire du plaisir que j'ai eu à travailler parmi eux. Je ne saurais oublier le concours des personnes qui par leur aide technique et leur compétence ont facilité ce travail, en particulier Madame N. COQUEMAN.

J'associe à ces remerciements Madame E. PARENT qui a réalisé avec soin et diligence la dactylographie et Madame L. SAINLEGER qui s'est chargée de l'impression du présent mémoire.

*A la mémoire de mes Parents,*

*Témoignage de mon affection et de  
ma grande reconnaissance.*

A ma Femme,

A Annabelle,

A Amélie,

Témoignage de ma tendresse.

# SOMMAIRE

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

PAGE

## INTRODUCTION

UNE FONCTION ATRANE : LE SILATRANE

## CHAPITRE I

APPROCHE THEORIQUE DE LA STRUCTURE DES SILATRANES	1
I. CHOIX DU MODELE DE REPRESENTATION ORBITALAIRE .....	3
II. MODELE DE SILICIUM TETRAEDRIQUE .....	7
II.A. Système d'axes .....	7
II.B. Etude descriptive des possibilités de liaisons Si - O et Si - N .....	8
II.B.1. Description des liaisons $\sigma$ .....	8
II.B.2. Possibilités d'établissement de liaisons $\pi$ .....	9
III. MODELE DE SILICIUM EN BIPYRAMIDE TRIGONALE .....	11
III.A. Description des liaisons $\sigma$ .....	11
III.B. Possibilités d'établissement de liaisons $\pi$ .....	13
IV. LES DIFFERENTS TYPES DE LIAISON SI - N POSSIBLES .....	16

BIBLIOGRAPHIE

# CHAPITRE II

ETUDE STRUCTURALE .....	19
PREMIERE PARTIE : SPECTROMETRIE DE VIBRATION MOLECULAIRE .....	20
I. ETUDE COMPARATIVE DES ENVIRONNEMENTS DU SILICIUM TETRACOORDINE .....	20
I.A. Données relatives au groupement $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{>Si} - \text{N} \\   \end{array}$ .....	20
I.A.1. Spectres infra-rouge et Raman de l'octaméthylcyclotétrasilazane .....	20
I.A.1.a. <i>ETATS NON CRISTALLINS</i> .....	21
I.A.1.b. <i>ETAT CRISTALLIN</i> .....	25
I.A.2. Etude spectroscopique du polydiméthylsilazane .....	28
I.B. Données relatives au groupement $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{O} - \text{Si} - \text{N} \\   \end{array}$ .....	31
I.B.1. Dérivés cycliques .....	31
I.B.2. Etude spectroscopique du polydiméthylsiloxazane...	33
II. ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES SILATRANES .....	38
II.A. Spectroscopie infra-rouge des silatranes .....	38
II.B. Spectrométrie Raman des silatranes .....	42
II.C. Calcul a priori des modes normaux de vibration du tricycle silatrane .....	45
II.C.1 Rappels sur l'analyse des modes normaux de vibration .....	45
II.C.2 Notion de redondance .....	54
II.C.3 Calcul des modes normaux de vibration du tricycle silatrane .....	55
CONCLUSION .....	64



DEUXIEME PARTIE : RESONANCE MAGNETIQUE MULTINUCLEAIRE .....	65
I. R.M.N. DES SILAZANES, SILOXANES ET SILOXAZANES .....	65
I.A. Silazanes .....	65
I.A.1. $^1\text{H}$ .....	65
I.A.2. $^{13}\text{C}$ .....	66
I.A.3. $^{29}\text{Si}$ .....	67
I.A.4. $^{15}\text{N}$ .....	70
I.A.5. Complémentarité des données .....	71
I.B. Siloxazanes et siloxanes .....	73
I.C. Approche théorique concernant les glissements chimiques des noyaux $^{13}\text{C}$ , $^{14}\text{N}$ et $^{29}\text{Si}$ dans ces composés .....	80
I.C.1. Corrélation entre $\delta$ $^{14}\text{N}$ et $\delta$ $^{29}\text{Si}$ .....	81
I.C.2. Corrélation entre $\delta$ $^{29}\text{Si}$ et $\delta$ $^{13}\text{C}$ .....	81
I.C.3. Corrélations entre glissements chimiques et charges partielles .....	84
II. ETUDE DES SILATRANES PAR R.M.N. ....	87
II.A. Spectroscopie multinucléaire .....	87
II.A.1. R.M.N. $^1\text{H}$ .....	87
II.A.2. R.M.N. $^{13}\text{C}$ .....	92
II.A.3. R.M.N. $^{15}\text{N}$ et $^{29}\text{Si}$ .....	92
II.B. Corrélations relatives aux glissements chimiques $^{13}\text{C}$ , $^{15}\text{N}$ et $^{29}\text{Si}$ .....	95
II.B.1. Corrélation entre $\delta$ $^{15}\text{N}$ et $\delta$ $^{29}\text{Si}$ .....	95

II.B.2. Corrélations entre glissements chimiques et charges partielles .....	98
---	----

II.B.2.a. CORRELATION $\delta^{13}\text{C}$ - CHARGE PARTIELLE SUR LE CARBONE .....	100
II.B.2.b. CORRELATION $\delta^{29}\text{Si}$ - CHARGE PARTIELLE SUR LE SILICIUM .....	101
II.B.2.c. CORRELATION $\delta^{15}\text{N}$ - CHARGE PARTIELLE SUR L'AZOTE .....	103

II.B.3. Corrélations entre glissements chimiques et paramètres structuraux .....	104
---	-----

CONCLUSION SUR LA STRUCTURE DES SILATRANES .....	106
--	-----

## CHAPITRE III

### VOIES DE SYNTHÈSE ET PROPOSITIONS DE MÉCANISMES RÉACTIONNELS

PREMIÈRE PARTIE : VOIES DE SYNTHÈSE .....	107
I. PRÉPARATION DE L'HEXAMÉTHYLCYCLOTRISILAZANE ET DE L'OCTAMÉTHYLCYCLOTÉTRASILAZANE .....	110
II. SYNTHÈSE DU POLYDIMÉTHYLSILAZANE .....	111
III. SYNTHÈSE DE SILOXAZANES .....	113
IV. SYNTHÈSE DE SILATRANES DIVERSEMENT SUBSTITUÉS ET D'UN AZASILATRANE .....	115

IV.A. Silatranes $N(CH_2CH_2O)_3SiR$ .....	115
IV.B. Synthèse d'un azasilatrane nouveau .....	116
DEUXIEME PARTIE : MECANISME DE FORMATION .....	117
I. ACTION DE L'AMMONIAC SUR UN CHLOROSILANE .....	118
II. INTERACTION DU DIMETHYLDICHLOROSILANE AVEC L'AMMONIAC .....	120
III. MECANISME PROPOSE POUR LA SYNTHESE DU POLYDIMETHYLSILAZANE ET ETUDE THERMIQUE .....	120
IV. CAS DU POLYDIMETHYLSILOXAZANE .....	129
V. FORMATION DE SILATRANES .....	131
VI. CAS DE L'AZASILATRANE .....	133

## CHAPITRE IV

### QUELQUES CONSEQUENCES DES PROPRIETES SPECIFIQUES DES SILATRANES

I. MISE EN EVIDENCE ET CARACTERISATION DU POUVOIR COMPLEXANT DE SILAZANES ET SILATRANES .....	136
I.A. Propriétés complexantes d'un composé monocyclique où le silicium est tétracoordiné : l'octaméthylcyclotétrasilazane	136
I.B. Pouvoir complexant de composés polycycliques où le silicium est pentacoordiné : les silatranes .....	137
I.B.1. Etude conductimétrique .....	137

I.B.2.	Etude qualitative par R.M.N. <sup>7</sup> Li et spectrométrie infra-rouge .....	138
I.B.3.	Etude par R.M.N. <sup>13</sup> C du mode d'interaction ....	140
I.B.4.	Détermination de la constante de stabilité du complexe .....	141
I.B.5.	Discussion .....	141
II.	INCIDENCE DU POUVOIR COMPLEXANT DES SILATRANES SUR CERTAINES DE LEURS PROPRIETES PHARMACODYNAMIQUES .....	144
II.A.	Action sur le tissu conjonctif .....	144
II.B.	Toxicité .....	148

RESUME ET CONCLUSION

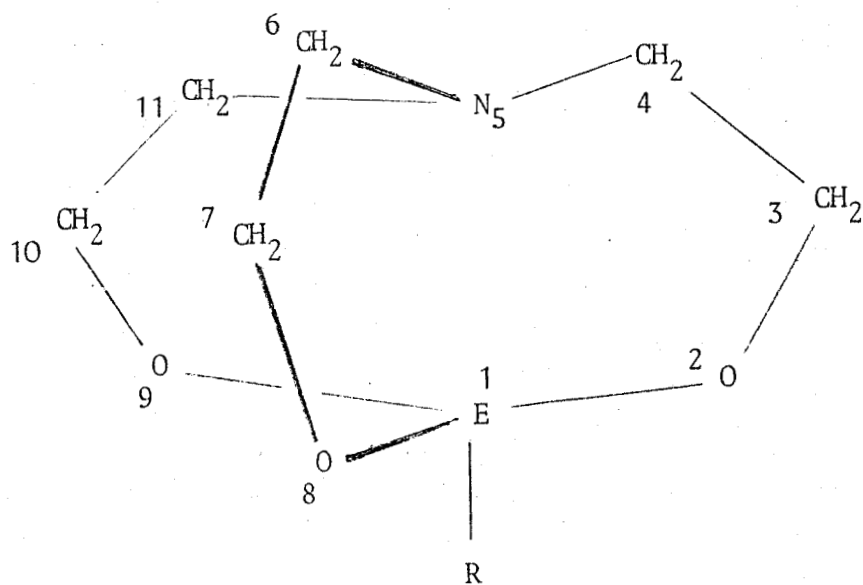
-§-§-§-§-§-§-§-

INTRODUCTION

-S-S-S-S-S-S-S-S-S-S-

## UNE FONCTION ATRANE : LE SILATRANE

Les différents atranes actuellement connus sont des composés "cage" dont le particularisme tient à la nature de l'élément E associé à l'atome d'azote. Leur formule générale est la suivante :





Ces composés avaient été nommés dès 1961 par C. L. FRYE et collaborateurs (18) triptychsiloazolidines par analogie avec la première nomenclature des borates. M. G. VORONKOV suggéra par la suite (3) d'utiliser la terminologie silatrane. Nous l'avons reprise et donnons le suffixe "atrane" aux composés cage de ce type. La nomenclature systématique française est : aza -5 organo -1 sila -1 trioxa -2, 8, 9 bicyclo [3.3.3]undécane. Les substituants portés par le silicium sont de natures très variées : substituants alkyles ou aromatiques, eux-mêmes substitués ou non, halogènes, hétérocycles, ... on connaît actuellement près de cent silatranes différents.

Les principales équipes travaillant à l'heure actuelle dans ce domaine sont celles de M. G. VORONKOV et V. A. PESTUNOVICH à l'Institut de Chimie Organique d'IRKUTSK (URSS), E. LUKEVITS à l'Institut de Synthèse Organique de RIGA (URSS), C. EABORN à l'Université de BRIGHTON (Grande-Bretagne) et J. LUKASIAK à l'Académie de Médecine de GDANSK (Pologne).

Les silatranes ont reçu de nombreuses applications :

- dans le domaine des synthèses : ils sont utilisés comme composés réducteurs (19)
- en clinique, comme agents de cicatrisation et dérivés antitumoraux (20)
- dans le domaine industriel, comme inhibiteurs de corrosion (21)
- en agrochimie, comme phytohormones (22).

La plupart des silatranes et plus généralement les atranes sont obtenus par réaction entre un dérivé alcoxylé  $E(OR)_3R'_n$  et la triéthanolamine. Nous n'étudierons pas dans le détail toutes les chimies préparatives.

Nous nous sommes proposés de déterminer si une liaison Si - N intramoléculaire existe bien dans ces composés, afin de mieux comprendre leurs propriétés chimiques et en particulier leurs propriétés pharmacodynamiques.

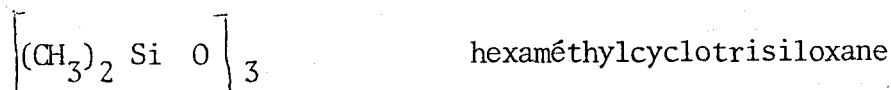
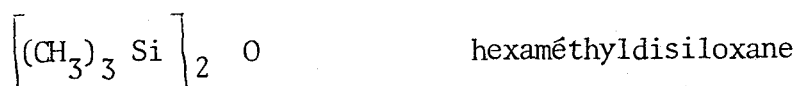
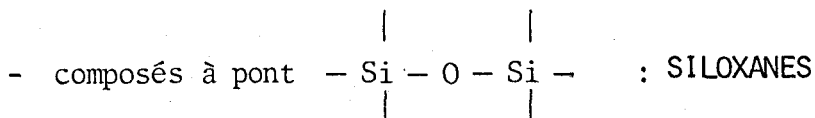
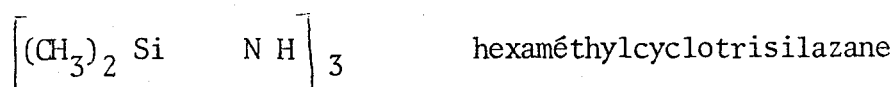
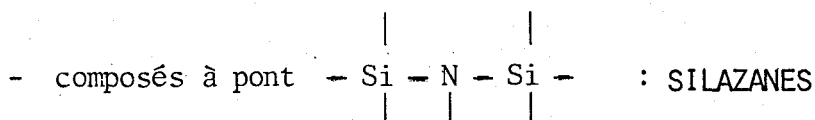


Dans le premier chapitre, nous avons mené une approche théorique de la structure orbitalaire des silatranes. Il est en effet nécessaire pour choisir entre un modèle de silicium tétra - ou pentacoordiné, de préciser les géométries relatives des différentes orbitales occupées ou non, pouvant intervenir dans une interaction Si - N.

Nous présentons dans le chapitre suivant l'ensemble de l'étude par spectrométries de vibration moléculaire et résonance magnétique multinucléaire des silatranes. La pauvreté des données bibliographiques relatives à ces composés, nous a même obligés à mener au préalable une étude sur d'autres dérivés où le silicium est lié à des atomes d'oxygène et / ou d'azote. Ceci nous a permis de choisir entre les différentes hypothèses exposées au premier chapitre.

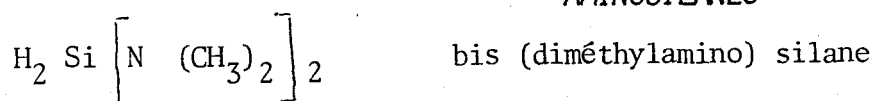
Dans les chapitres III et IV, nous appliquons nos résultats structuraux, d'une part à la compréhension des mécanismes de synthèse, et d'autre part à l'exploitation des propriétés complexantes prévisibles à partir de la structure électronique des silatranes étudiés. Ces dernières propriétés nous ont permis en particulier d'expliquer des propriétés pharmacodynamiques des silatranes déjà utilisées dans le domaine clinique.

Afin de préciser la nomenclature de l'ensemble des composés que nous avons été amenés à étudier, nous rappelons ci-dessous les dénominations chimiques retenues à l'aide de quelques exemples :



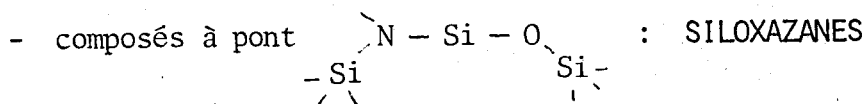
- composés où l'atome de silicium est lié à 1, 2, 3 ou 4 atomes d'azote :

#### AMINOSILANES

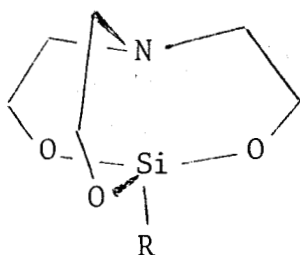


- composés où l'atome de silicium est lié à 1, 2, 3 ou 4 atomes d'oxygène :

#### SILANOLS OU ALCOXYSILANES



- silatranes

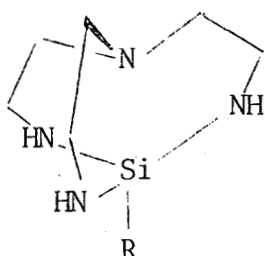


N (CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> O) Si CH<sub>3</sub>

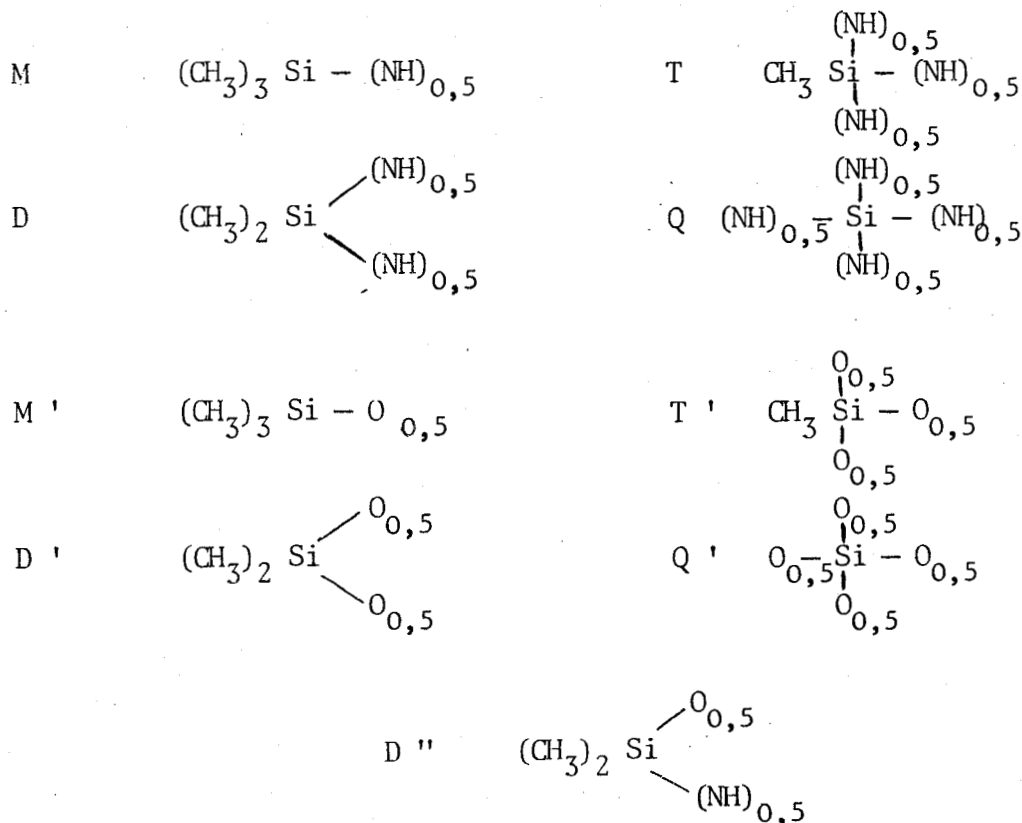
méthyl -1 silatrane ou aza -5

méthyl -1 sila -1 trioxa -2, 8, 9 bicyclo [3.3.3]undécane

- azasilatranes



D'autre part, lors de l'étude des différents environnements azotés et / ou oxygénés du silicium, nous avons été conduits à étudier, les symbolismes suivants ont été retenus :



## B I B L I O G R A P H I E

- 1 - R. MATTES, D. FENSKE et K.F. TEBBE  
Chem. Ber. (1972), 105 (6), 2089
- 2 - R. C. MEHROTRA et R. K. MEHROTRA  
J. Indian Chem. Soc. (1962), 39, 677
- 3 - M. G. VORONKOV et G. ZELCANS  
Khim. Geterotsikl. Soedin., Akad. Nauk Latv. SSR  
(1965), 1, 51
- 4 - D. S. MILBRATH et J. G. VERKADE  
J. Am. Chem. Soc. (1977), 99 (20), 6607
- 5 - H. J. COHEN  
J. Organomet. Chem. (1967), 9, 177
- 6 - R. K. MITTAL  
Z. Anorg. Allg. Chem. (1967), 351, 309
- 7 - K. STARKE  
J. Inorg. Nucl. Chem. (1959), 11, 37
- 8 - M. G. VORONKOV et A. LAPSINA  
Khim. Geterotsikl. Soedin. (1972), 9, 1172
- 9 - H. FOLLNER  
Acta Crystallogr., Sect. B. (1972), 28, 157
- 10 - A. A. KEMME, Ya Ya BLEIDELIS, R. P. SHIBAEVA et L.O. ATOVMYAN  
Zh. Strukt. Khim. (1973), 14, 103
- 11 - F. KOBER  
Z. Chem. (1980), 20 (2), 49
- 12 - J. PEIVE, M. G. VORONKOV, M. G. SHIRINSKAYA, P. N. KUBROVO et A. LAPSINA  
Dokl. Akad. Nauk SSSR (1967), 174, 986
- 13 - A. TZSCHACH et K. PONICKE  
Z. Anorg. Allg. Chem. (1975), 413 (2), 136
- 14 - K. KUMAR, S. DUBEY, S. N. MISRA et R. N. KAPOOR  
Egypt. J. Chem. (1972), 15 (3), 267
- 15 - B. S. SANKHLA et R. N. KAPOOR  
Bull. Chem. Soc. Jap. (1967), 40, 1381
- 16 - M. G. VORONKOV et G. I. ZELCANS  
Herstellung methoden von chemischen Reagenzien und Präparaten  
(1966), 14, 138

- 17 - W. T. MILLER  
J. Am. Chem. Soc. (1940), 62, 2707
- 18 - C. L. FRYE, G. E. VOGEL et J. A. HALL  
J. Am. Chem. Soc. (1961), 83, 996
- 19 - M. T. ATTAR-BASHI, C. EABORN, J. VENCL et D. R. M. WALTON  
J. Organomet. Chem. (1976), 117, C 87
- 20 - M. G. VORONKOV  
Topics in Current Chemistry (1979), 84, 78
- 21 - B. DEUBZER, K. SALLERSBECK et E. BRUNNER  
Ger. Offen. 3 015 063  
22 Octobre 1981
- 22 - U. N. MADRAIMOV, M. G. VORONKOV, V. M. D'YAKOV et V. P. BARYSHOK  
Brevet U.S.S.R. 827 001. 07 Mai 1981

-§-§-§-§-§-§-§-§-

CHAPITRE I

-S-S-S-S-S-S-S-S-

## APPROCHE THEORIQUE DE LA STRUCTURE DES SILATRANES.

Les atranes sont des composés cage comportant un seul atome d'azote. Cet azote est généralement tricoordonné et dispose donc d'un doublet libre susceptible d'interagir de façon extra - ou intramoléculaire.

La structure des silatranes, connue à partir des données radiocristallographiques, montre que l'atome d'azote occupe une position intérieure à la cage, ce qui laisse supposer l'existence d'une interaction avec le silicium, rendue possible par la courte distance Si ..... N (de 2,111 à 2,344 Å). La disposition quasi coplanaire des trois atomes d'oxygène et de celui de silicium révèle en outre une forte distorsion de la structure tétraédrique attendue pour ces composés siliciés. Ceci explique que certains auteurs (1,2) puissent supposer, sans preuve expérimentale, l'existence d'une liaison Si - N de type dative.

Cette hypothèse permettrait en effet d'expliquer la position interne à la cage pour l'azote et la déformation de l'environnement tétraédrique du silicium. Néanmoins, elle suppose implicitement l'existence d'un silicium pentacoordiné. Le fait que dans la structure silatrane le silicium soit le seul atome pouvant mettre en jeu des niveaux énergétiques d explique sans doute une certaine facilité d'interaction N - Si d'autant que ces deux atomes définissent l'axe de symétrie de la cage. Mais il est bien connu que pour les éléments pouvant présenter un caractère non métallique et dans leurs degrés d'oxydation élevés comportant des niveaux énergétiques vacants de type d, des couplages  $(p \rightarrow d)\pi$  stabilisent leurs liaisons avec des atomes d'oxygène.

Cette interaction Si - N doit donc, si elle existe, jouer un rôle sur l'environnement proche du silicium. A ce propos la comparaison des silatranes aux silicates pourra se révéler riche d'enseignements.

Avant d'étudier ces composés par spectrométries de vibration moléculaire et par R.M.N. (chapitre II), il nous a semblé indispensable de préciser les configurations électroniques diverses que peut prendre le silicium dans une structure silatrane comportant une liaison Si - N. Deux hypothèses sont donc à retenir :

- une interaction faible entre l'azote et le silicium compatible avec une hybridation  $sp^3$  pour Si.
- ou une interaction pouvant aller jusqu'à une liaison  $\sigma$ , entraînant alors une hybridation  $dsp^3$  du silicium. Il devient nécessaire d'étudier de façon globale l'ensemble des différentes liaisons Si - O, Si - R et Si - N (?) compte-tenu d'interactions possibles des niveaux énergétiques d vides.

Une approche avait déjà été tentée par certains auteurs (3, 4) qui, considérant l'existence de ces sous-couches d vides, proposaient un modèle comportant l'établissement de liaisons par rétrodonation ( $p \rightarrow d$ )  $\pi$  entre le silicium et l'oxygène. L'existence d'un couplage Si --- N pourrait peut-être s'expliquer de même par couplage  $\pi$  comme dans certains complexes moléculaires.

La possibilité de telles liaisons ( $p \rightarrow d$ ) $\pi$  peut en effet rendre compte de la diminution par rapport aux distances calculées, des distances internucléaires Si - O ou Si - N dans les composés à silicium tétracoordiné tels siloxanes et silazanes. L'établissement de liaisons par rétrodonation avec le silicium pourrait se faire chez les silatranes par les atomes d'oxygène seuls, l'atome d'azote seul ou une combinaison de ces deux possibilités. Il se pose essentiellement le problème de la coordinence du silicium ; en effet si une liaison SiN doit être envisagée, il est nécessaire d'attribuer au silicium



structure soit tétraédrique, soit en bipyramide trigonale selon l'importance de l'interaction Si - N. Ce qui revient à dire que si l'on retient la coordinence 5 pour le silicium, la liaison Si - N est de type  $\nabla$  du moins partiellement.

La disposition spatiale des différentes orbitales des atomes constitutifs de la cage variera donc selon que le silicium sera tétra ou pentacoordiné. Afin d'étudier les recouvrements et couplages possibles entre orbitales du silicium et celles des atomes proches, il est nécessaire d'établir les configurations orbitales selon la coordinence du silicium.

#### I - CHOIX DU MODELE DE REPRESENTATION ORBITALAIRE. -

Chaque fonction d'onde  $\psi(r, \theta, \varphi)$  et son orbitale correspondante sont habituellement représentées en coordonnées polaires par deux diagrammes différents :

- le diagramme radial  $R(r)$
- et le diagramme angulaire ou polaire  $S(\theta, \varphi)$ .

Cependant, un obstacle majeur à la représentation réside dans le fait que la multiplication de ces deux fonctions :  $R(r) \cdot S(\theta, \varphi)$  est très difficile à visualiser car elle nécessite un espace à 4 dimensions :

$\psi, r, \theta$  et  $\varphi$  (ou  $\psi, x, y$  et  $z$  en coordonnées cartésiennes).

D'autre part, compte tenu du fait que la probabilité de trouver un électron en un point donné de l'espace est  $\psi^* \psi$ , où  $\psi^*$  est la fonction d'onde conjuguée de  $\psi$ , nous avons retenu la représentation qui met en jeu le contour de surfaces limites de valeur donnée pour la fonction de probabilité  $\psi^* \psi$  et ceci plutôt qu'une représentation en quatre dimensions  $\psi^* \psi, r, \theta, \varphi$  ou que de séparer  $R^2(r)$  et  $S^2(\theta, \varphi)$ . E.A. OGRYZLO et coll. (5) ont explicité simplement ces modèles présentant d'autre part l'avantage de mettre en évidence les zones

d'égale densité électronique, les plus utiles à l'approche de la réalité chimique du recouvrement orbitalaire. Nous ne ferons donc pas appel ni aux simples représentations spatiales délimitant un volume à l'intérieur duquel la probabilité de trouver un électron a une valeur déterminée, ni aux représentations polaires qui ne donnent que l'idée des propriétés directionnelles des orbitales.

Les fonctions de probabilité  $\psi^* \psi$  dont nous nous servons sont les suivantes, exprimées en coordonnées polaires pour chacune des orbitales atomiques.

$$\begin{array}{ll}
 2s & \frac{1}{2^5 \pi} \left( \frac{Z}{a} \right)^3 (2 - \sigma^2) e^{-\sigma} \\
 2p_x & \frac{1}{2^5 \pi} \left( \frac{Z}{a} \right)^3 \sigma^2 e^{-\sigma} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \\
 2p_y & \text{"} \text{"} \sin^2 \varphi \\
 2p_z & \text{"} \cos^2 \theta \\
 3s & \frac{1}{39\pi} \left( \frac{Z}{a} \right)^3 (27 - 18\sigma + 2\sigma^2)^2 e^{-\frac{2}{3}\sigma} \\
 3p_x & \frac{2}{3^8 \cdot \pi} \left( \frac{Z}{a} \right)^3 (6 - \sigma)^2 \sigma^2 e^{-\frac{2}{3}\sigma} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \\
 3p_y & \text{"} \text{"} \sin^2 \varphi \\
 3p_z & \text{"} \cos^2 \theta \\
 3d_{z^2} & \frac{1}{2 \cdot 3 \cdot 8 \pi} \left( \frac{Z}{a} \right)^3 \sigma^4 e^{-\frac{2}{3}\sigma} \frac{1}{3} (3 \cos^2 \theta - 1)^2 \\
 3d_{xz} & \text{"} 4 \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta \cdot \cos^2 \varphi \\
 3d_{yz} & \text{"} \text{"} \text{"} \\
 3d_{xy} & \text{"} \sin^4 \theta \sin^2 2\varphi \\
 3d_{x^2 - y^2} & \text{"} \sin^4 \theta \cos^2 2\varphi
 \end{array}$$

où  $\sigma = \frac{Z \cdot r}{a}$  ,  $a = \frac{h^2}{4\pi^2 m c^2} = 0,529 \text{ \AA}$

Z est la charge nucléaire effective pour chacune des orbitales considérées

du silicium, de l'azote, de l'oxygène et du carbone. Pour déterminer ces charges nous avons retenu les règles de E. CLEMENTI et D.L. RAIMONDI (6) et obtenu :

	C	N	O	Si
2 s	3,22	3,85	4,49	
2 p	3,14	3,83	4,45	
3 s				3,27
3 p				2,86
3 d				2,04

Cependant, nous devons représenter des orbitales hybrides  $sp^3$  et  $dsp^3$  et pour ce faire déterminer les fonctions d'onde normalisées :

$$\psi_{sp^3} = \frac{1}{2} (\psi_s + \sqrt{3} \cdot \psi_p)$$

et

$$\psi_{dsp^3} = \frac{1}{\sqrt{5}} (\psi_s + \sqrt{3} \cdot \psi_p + \psi_d).$$

C'est ainsi que par exemple la fonction d'onde de l'orbitale hybride  $sp^3$  de l'azote est :

$$\begin{aligned} \psi_{sp^3} N &= 0,978 (2 - 7,273 \cdot r) e^{-3,636 \cdot r} \\ &+ 12,214 \cdot r \cdot e^{-3,624 \cdot r} \cdot \cos \theta \end{aligned}$$

Nous avons reporté figure I-a deux représentations paramétrées en  $\theta$  ( $\theta = 0$  et  $\theta = 120^\circ$ ) de cette fonction. Nous choisissons ensuite une valeur déterminée en  $\psi$ , par exemple  $\pm 0,316$  (ce qui conduit à  $\psi^* \psi = 0,1 e^{-\frac{0}{\text{Å}} - 3}$ ) et cherchons les valeurs de  $r$  correspondantes :

$\theta = 0^\circ$	$r = 0,820 \text{ \AA}$
$\theta = 120^\circ$	$r = 0,112 \text{ \AA}$
	$0,197 \text{ ''}$
	$0,975 \text{ ''}$

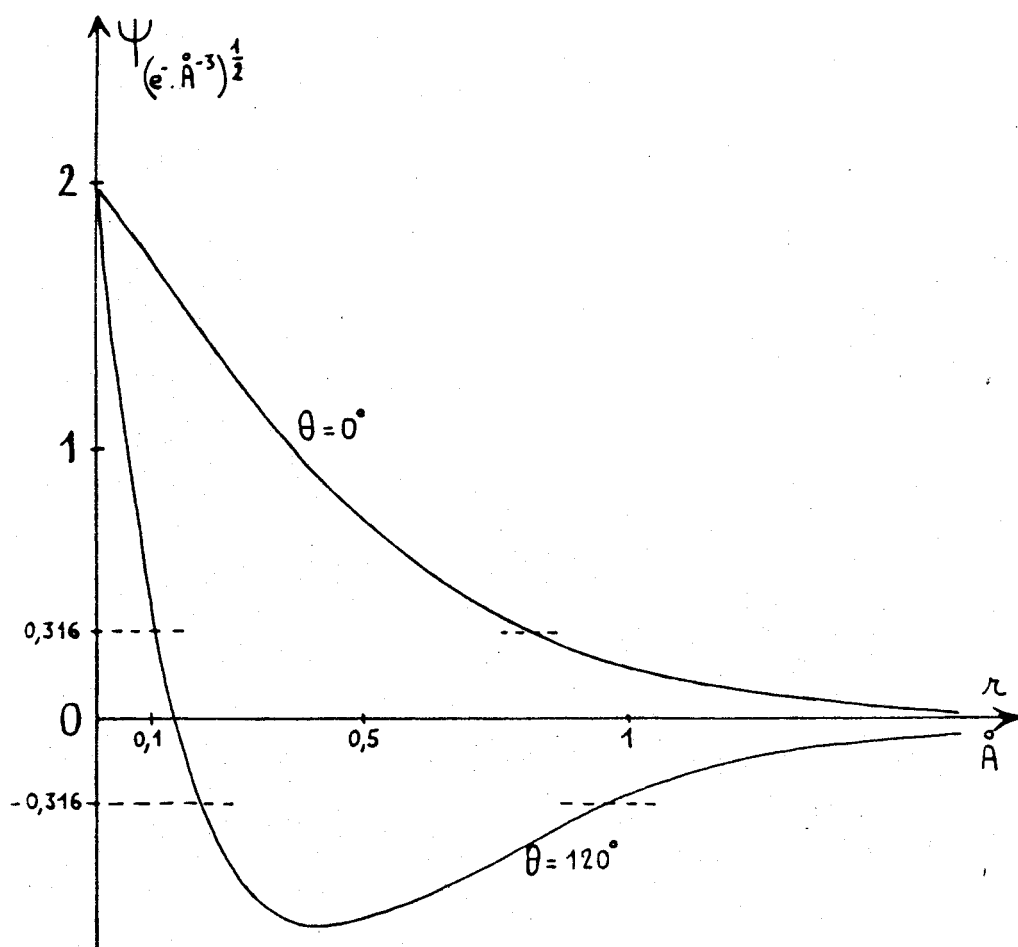


FIGURE I-a GRAPHES DE  $\psi_{sp^3}$  N POUR  $\theta = 0$  ET  $120^\circ$

Puis par extension à un nombre suffisant de valeurs de  $\theta$ , nous traçons la courbe joignant les points où la densité électronique est constante et égale à  $0,1 \cdot e^{-\sigma} \text{Å}^{-3}$ . La figure I-b fait apparaître le contour de l'orbitale  $sp^3$  en deux lobes d'inégale importance et semblables à ceux déterminés pour le carbone par S.L. HOLMGREN et J.S. EVANS (7). Les contours à différentes densités électroniques des orbitales  $sp^3$  du carbone, de l'azote, de l'oxygène et du silicium, ainsi que des orbitales  $dsp^3$  du silicium sont obtenues de façon analogue.(annexe I)

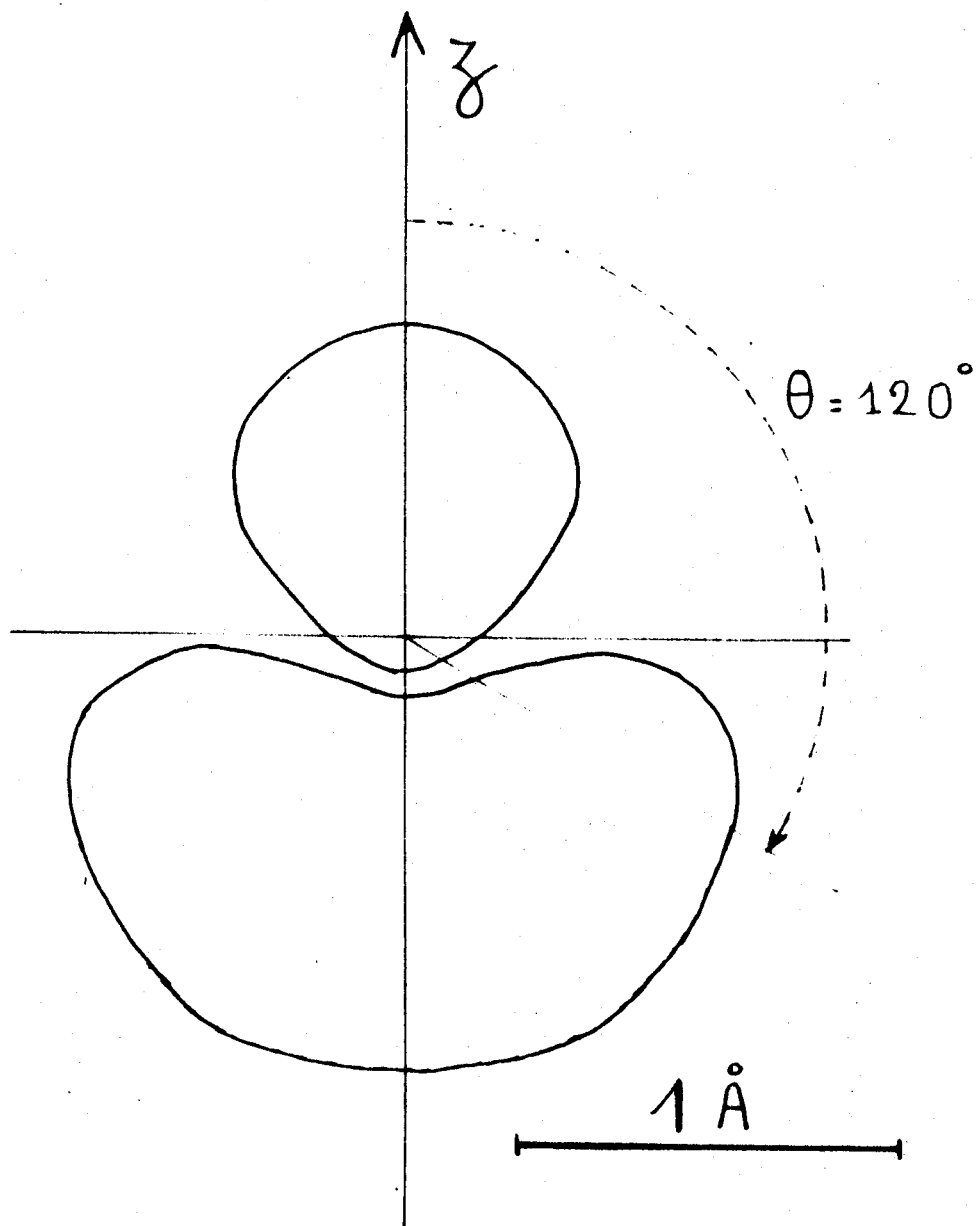


FIGURE I-b

CONTOUR A  $0,1 e^{-\circ} \text{ \AA}^{-3}$  DE L'ORBITALE DE  $sp^3$  DE L'AZOTE



II - MODELE DE SILICIUM TETRAEDRIQUE.

II.A. SYSTEME D'AXES

Avant de déterminer si ce modèle peut s'appliquer au silicium des silatranes, il importe de bien définir le système d'axes  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Afin de disposer les quatre ligands du silicium en  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  et  $L_4$  (figure I-c) nous

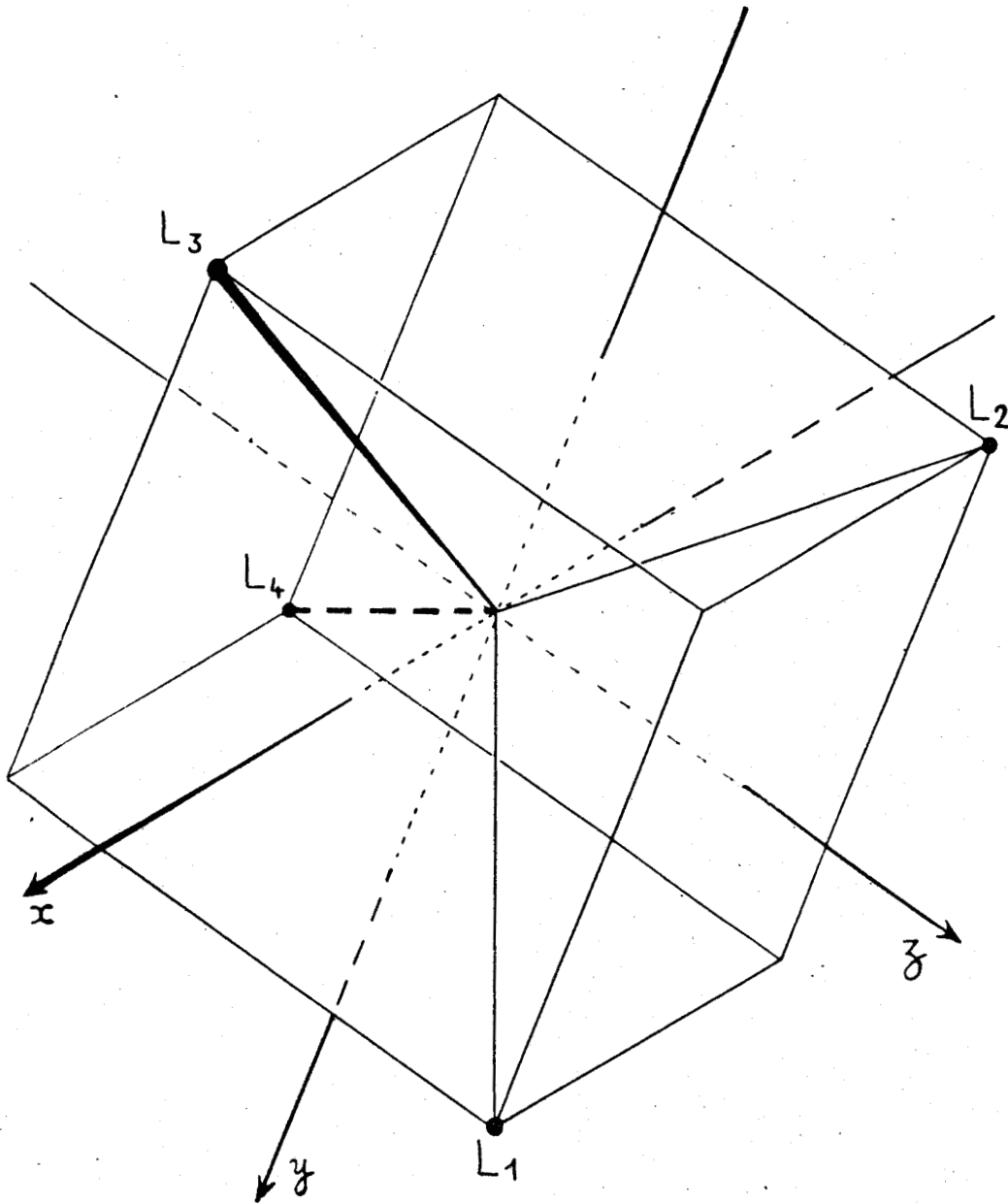


FIGURE I-c

SYSTEME D'AXES ET POSITIONNEMENT DES LIGANDS  
POUR LE SILICIUM TETRAEDRIQUE.

devons orienter le système d'axes vers le bas. En effet, par exemple pour l'orbitale  $sp^3$  admettant la première bissectrice comme axe de symétrie, son lobe  $\oplus$  pointe ainsi bien vers le ligand  $L_1$ . Le cube n'est tracé que pour mieux visualiser les différentes orientations spatiales des axes coordonnés et des directions de liaison.

## II.B. ETUDE DESCRIPTIVE DES POSSIBILITES DE LIAISONS Si - O et Si - N.

Bien que dans les atomes de silicium isolés les orbitales 3d soient très grandes et peu adaptées aux liaisons, il est bien établi (8,9) que plus le nombre de coordonnés donneurs croît, plus les orbitales d se contractent. Cette diminution des longueurs de liaison s'accompagne, comme nous le verrons en R.M.N.  $^{29}\text{Si}$  d'un accroissement considérable de l'écran électronique autour du silicium. Nous avons tenu compte de cette contraction dans le choix de la valeur de la charge nucléaire effective  $Z_{3d}$  du silicium. Mais avant de procéder à la description des liaisons  $\pi$ , nous allons nous intéresser à celle des liaisons  $\sigma$ .

### II.B.1. DESCRIPTION DES LIAISONS $\sigma$ .

Nous avons appliqué la méthodologie précédemment définie en prenant comme longueurs de liaisons les moyennes suivantes : Si - O  $1,67 \overset{\circ}{\text{Å}}$ , Si - N  $2,175 \overset{\circ}{\text{Å}}$  fournies par l'étude radiocristallographique du méthyl-1 silatrane (10). La figure 1-d représente en contour d'isodensité électronique  $0,5 e^- \overset{\circ}{\text{Å}}^{-3}$  les orbitales hybrides  $sp^3$  de l'oxygène et du silicium. Pour ce dernier élément dont l'hybridation orbitalaire est effectuée au niveau  $n = 3$ , afin de retrouver un contour se rapprochant de celui considéré pour l'oxygène et surtout de montrer sans ambiguïté dans quel sens s'établit la liaison, nous avons également représenté un contour à plus forte densité électronique ( $4,84 e^- \overset{\circ}{\text{Å}}^{-3}$ ).

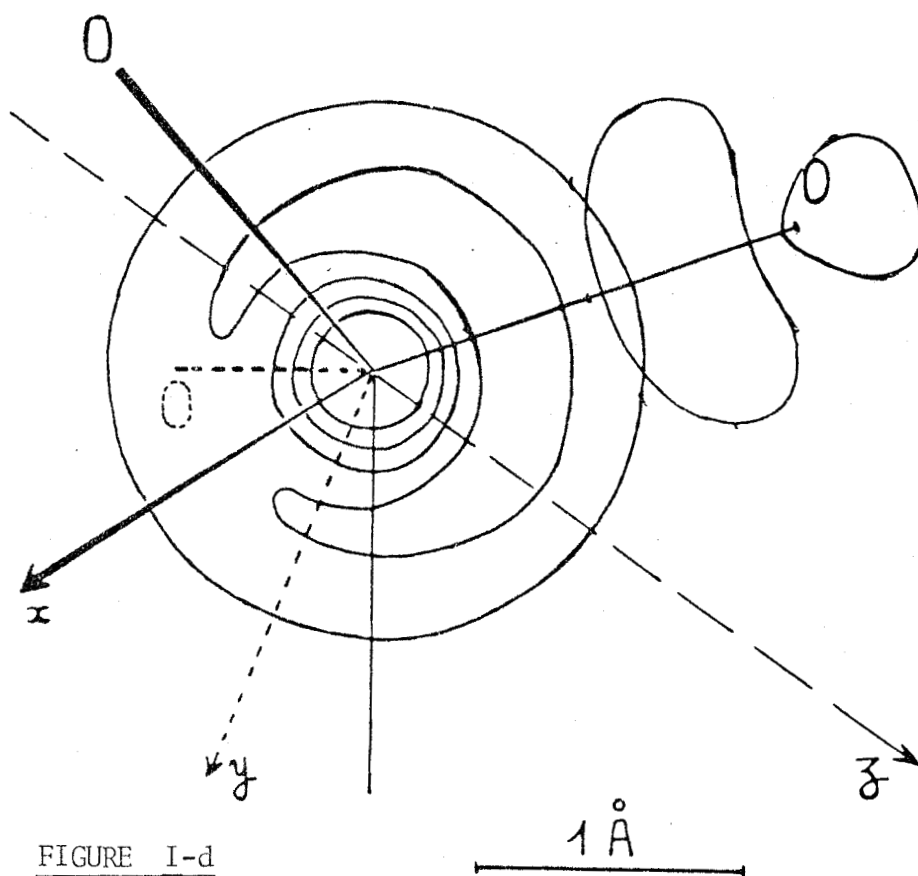


FIGURE I-d

CONTOURS D'ISODENSITE ELECTRONIQUE  $0,5 \cdot e^{-\circ-3}$  POUR LES ORBITALES  $sp^3$  DE L'OXYGENE ET DU SILICIUM (et pour ce dernier à  $4,84 e^{-\circ-3}$ ).

Le recouvrement orbitalaire de type  $\sigma$  est manifeste avec l'oxygène en position  $L_2$ . Par suite de la symétrie de la cage, il en est de même pour les atomes d'oxygène en positions  $L_3$  et  $L_4$ . Nous ne considérerons pas ici le recouvrement avec les orbitales des substituants du silicium en  $L_1$  et centrerons pour l'instant notre attention sur la cage.

#### II-B-2. POSSIBILITES D'ETABLISSEMENT DE LIAISONS $\pi$ .

Intéressons-nous en premier aux orbitales 3d du silicium de type  $t_2$  soit  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$  et  $3d_{yz}$  dans le groupe de symétrie  $\mathcal{E}_d$ .

En ce qui concerne la  $3d_{xy}$  (figure I-e), nous voyons nettement qu'il ne peut s'établir de liaison de type  $\pi$  avec les orbitales  $sp^3$  contenant



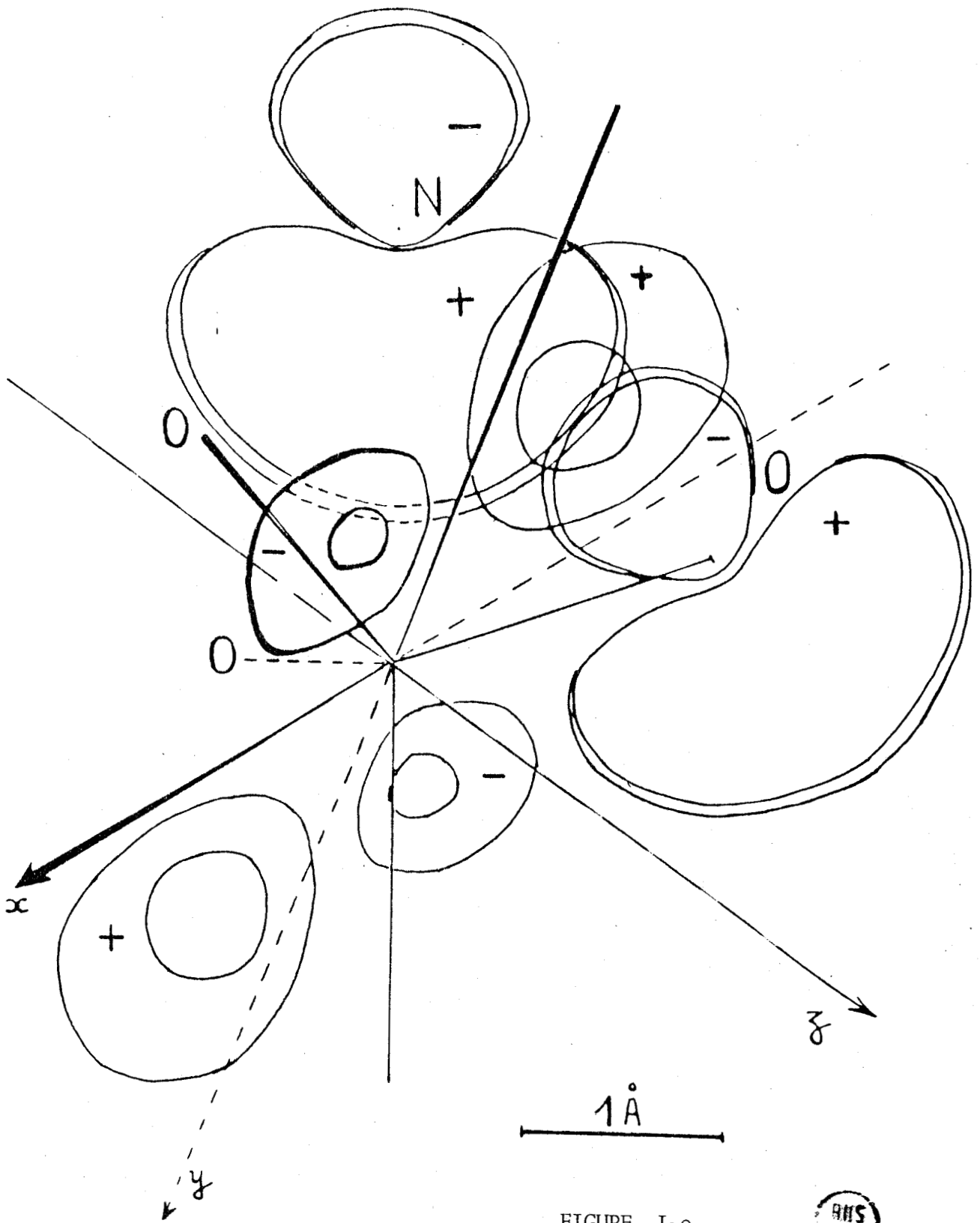


FIGURE I-e



CONTOURS D'ISODENSITES ELECTRONIQUES  $0,02$  ET  $0,03 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$  POUR LA  $3 d_{xy}$  DU SILICIUM ET LES  $sp^3$  DE L'OXYGENE ET DE L'AZOTE.

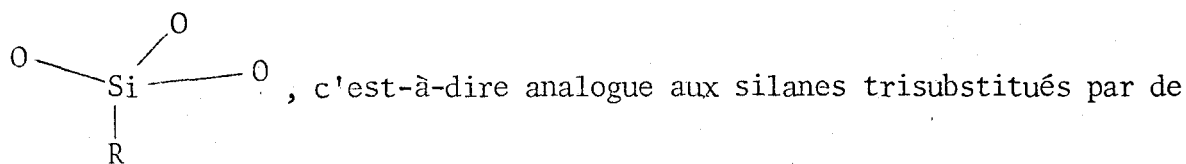
les doublets "non liants" de l'oxygène en  $L_2$  et a fortiori ni avec les atomes d'oxygène en  $L_3$  et  $L_4$ . Par contre, une interaction est possible avec l'orbitale  $sp^3$  de l'azote contenant son doublet non engagé en liaison avec les trois atomes de carbone voisins dans la cage.

Le raisonnement et les observations sont analogues pour les orbitales  $3d_{xz}$  et  $3d_{yz}$ . Ainsi, l'azote pourrait interagir au niveau du lobe  $\oplus$  de son orbitale  $sp^3$  contenant le doublet "non liant" avec les trois lobes orbitales  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$ ,  $3d_{yz}$  situés du côté des x, y et z négatifs et pour lesquels le signe de la fonction angulaire  $S(\theta, \varphi)$  est identique.

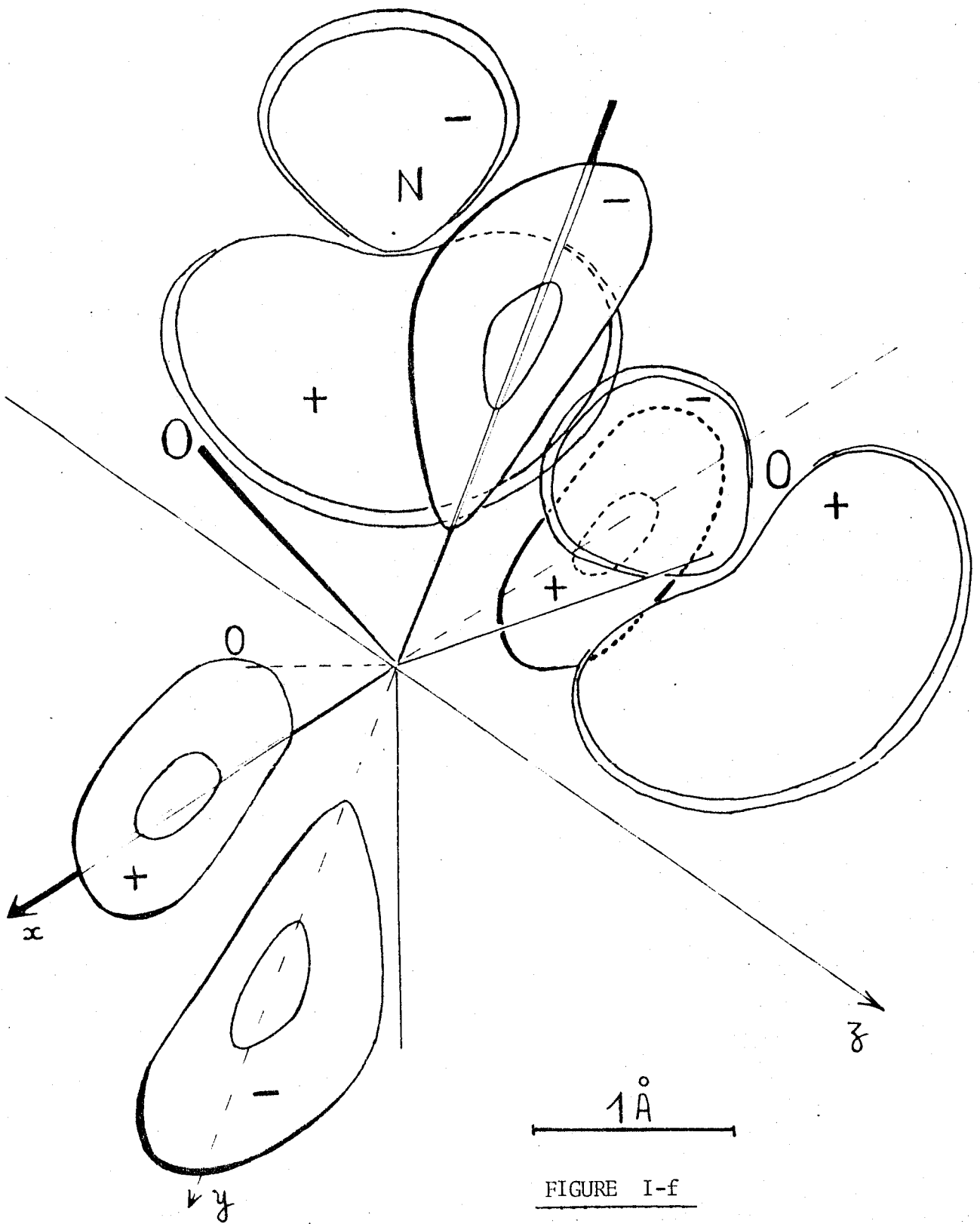
La figure I-f nous montre qu'aussi bien pour l'oxygène que pour l'azote, l'interaction globale avec l'orbitale  $3d_{x^2 - y^2}$  du silicium est nulle par suite de l'égalité des recouvrements orbitales liants et antiliants.

Enfin pour faire apparaître les lobes  $\ominus$  de l'orbitale  $3d_{z^2}$  du silicium (figure I-g), nous avons dû tracer en plus le contour d'isodensité électronique  $0,01 e^- \cdot \text{Å}^{-3}$ . Ceci nous a permis d'observer un fort recouvrement de type  $(p + d) \pi$  avec l'une des orbitales  $sp^3$  contenant un doublet non engagé de l'oxygène et une quasi absence d'interaction avec l'azote.

Ainsi le silicium des silatranes pourrait être de type T' :



l'oxygène, mais avant d'aborder la discussion, il nous semble important d'envisager une autre possibilité d'hybridation du silicium. En effet, si les modèles orbitales que nous venons de décrire donnent une représentation possible, les données radiocristallographiques (1, 2, 10 à 14) montrent que le silicium est très proche du plan défini par les trois atomes d'oxygène et que le doublet "non liant" de l'azote est interne à la cage. Il convient donc de



CONTOURS D'ISODENSITES ELECTRONIQUES 0,02 ET 0,03 e<sup>-3</sup> Å<sup>-3</sup> POUR LA 3 d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> DU SILICIUM ET LES sp<sup>3</sup> DE L'OXYGENE ET DE L'AZOTE.



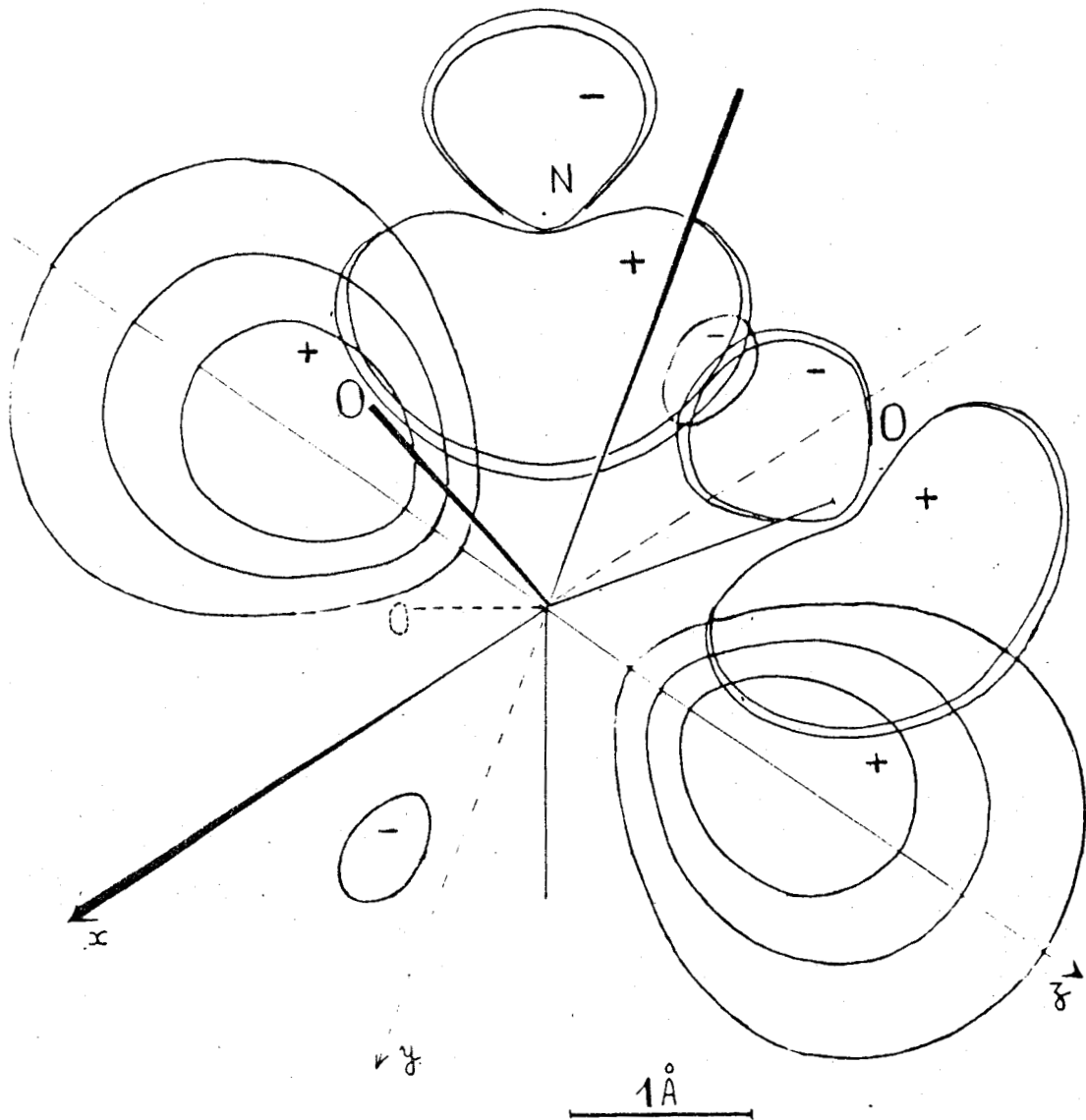


FIGURE I-g

CONTOURS D'ISODENSITES ELECTRONIQUES  $0,01^x$ ,  $0,02$  ET  $0,03 e \cdot \text{\AA}^{-3}$  POUR LA  $3 d_{z^2}^x$   
 DU SILICIUM ET LES  $sp^3$  DE L'OXYGENE ET DE L'AZOTE.

représenter un autre modèle de silicium, avec liaison Si - N, c'est-à-dire en hybridation  $dsp^3$ .

### III - MODELE DE SILICIUM EN BIPYRAMIDE TRIGONALE -

L'étude de la fonction d'onde normalisée :

$$\psi_{dsp^3} = \frac{1}{\sqrt{5}} \left( \psi_{3s} + \sqrt{3} \cdot \psi_{3p} + \psi_{3d_{z^2}} \right)$$

nous a permis de représenter les contours d'isodensité de l'orbitale hybride  $dsp^3$  du silicium à 0,1, 0,5 et 4,84  $e^- \cdot \text{Å}^{-3}$  (cette dernière valeur a été retenue afin de mieux visualiser la propriété directionnelle de chacune des orbitales hybrides).

#### III.A. DESCRIPTION DES LIAISONS $\sigma$ .

L'application de ce modèle à la liaison Si - O nous permet (figure I-h) d'observer un fort recouvrement orbitalaire.

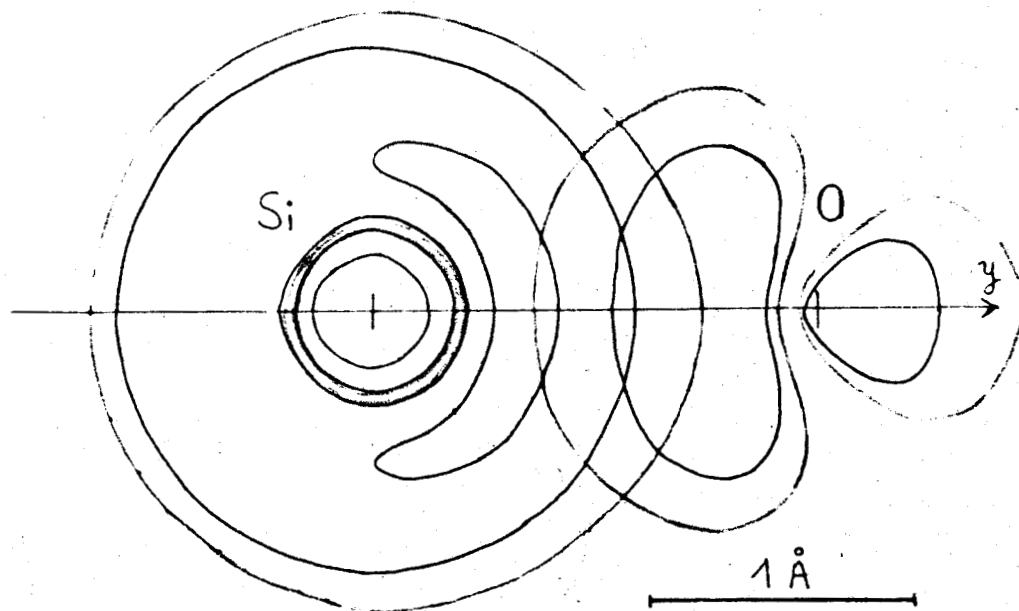
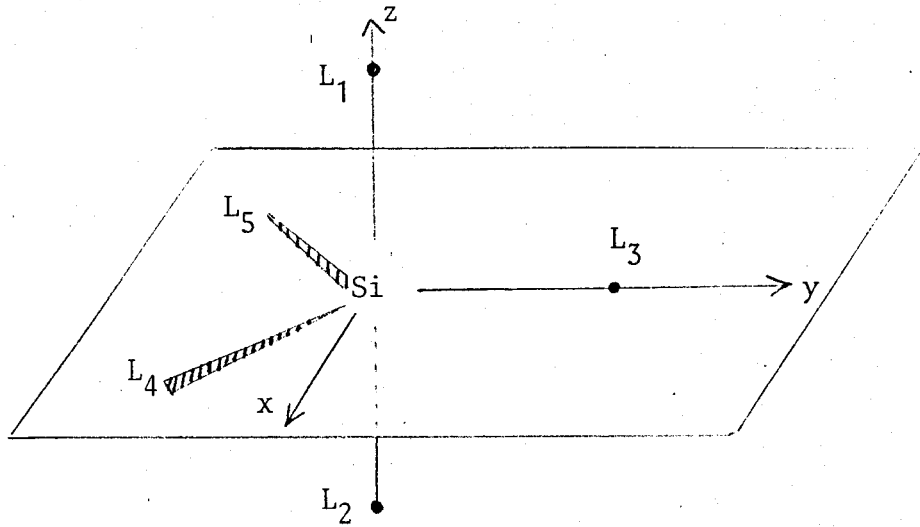


FIGURE I-h

CONTOURS D'ISODENSITES ELECTRONIQUES 0,1 ET 0,5  $e^- \cdot \text{Å}^{-3}$  POUR LA  $sp^3$  DE L'OXYGENE ET LA  $dsp^3$  DU SILICIUM (et pour ce dernier à 4,84  $e^- \cdot \text{Å}^{-3}$ ).

Quant à la liaison Si - N, située le long de l'axe z des coordonnées (le sys-



tème d'axe étant changé par suite de la modification d'hybridation) son recouvrement est certes plus faible puisqu'il n'intervient pas pour les contours à  $0,5 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$  mais non négligeable (figure I-i).

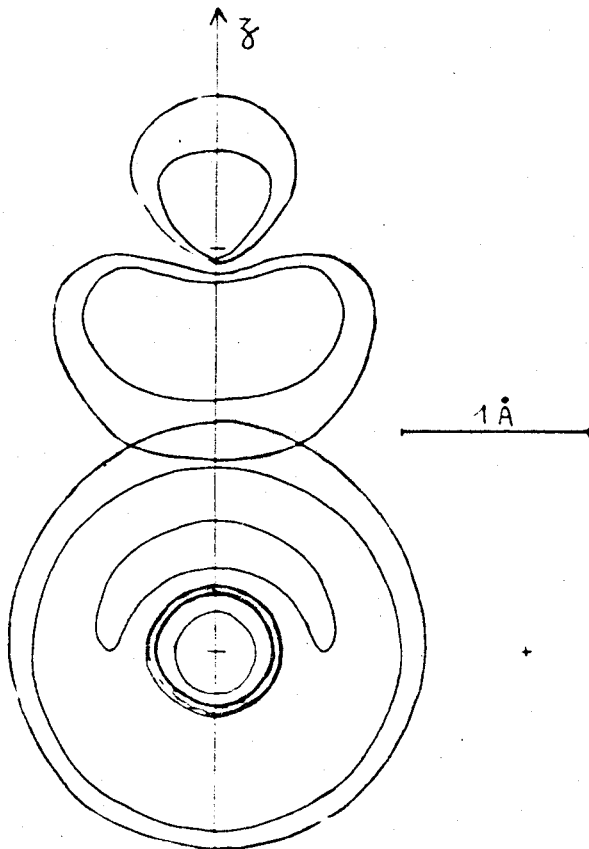


FIGURE I-i

CONTOURS D'ISODENSITES ELECTRONIQUES  
 $0,1$  ET  $0,5 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$  DE L'AZOTE ET LA  
 $\text{dsp}^3$  DU SILICIUM (et pour ce dernier  
à  $4,84 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$ ).

III - B. POSSIBILITES D'ETABLISSEMENT DE LIAISONS  $\pi$ .

L'orbitale  $d_z^2$  du silicium étant mise en jeu dans l'hybridation  $dsp^3$ , nous envisagerons successivement les possibilités d'interaction des orbitales  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{xy}$  et  $d_{x^2 - y^2}$  avec les orbitales  $sp^3$  contenant les doublets "non-liants" de l'atome d'oxygène situé en  $L_3$  suivant l'axe y de coordonnées (les interactions pour  $L_4$  et  $L_5$  pouvant s'établir de manière analogue).

Nous observons un recouvrement antiliant dans le cas de la  $d_{yz}$  (figure I-j). En ce qui concerne la  $3d_{xz}$ , que l'axe de la symétrie de la  $sp^3$

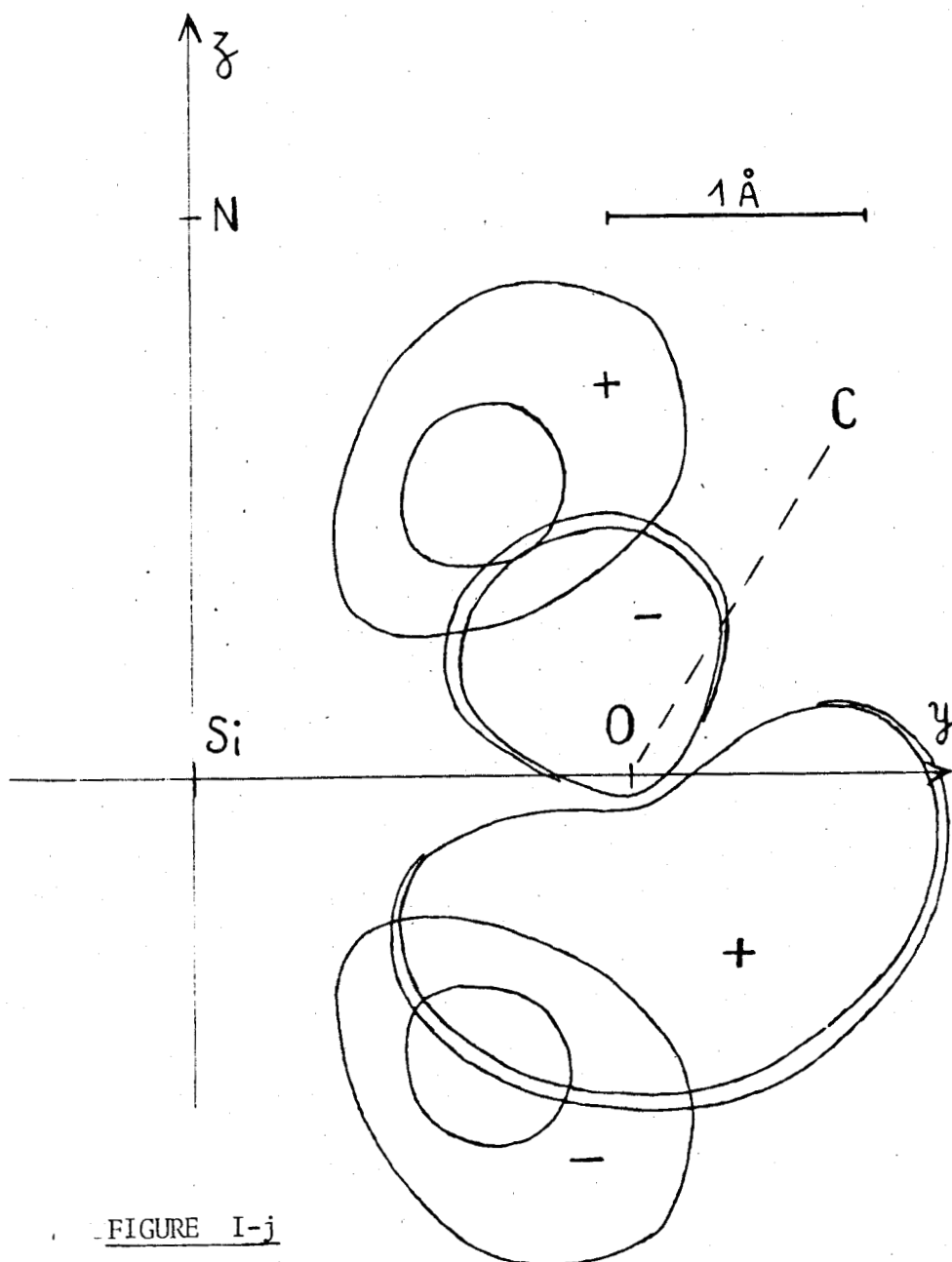


FIGURE I-j

CONTOURS D'ISODENSITES ELECTRONIQUES 0,02 ET 0,03  $e^- \text{Å}^{-3}$  POUR LA  $3d_{yz}$  DU SILICIUM ET LA  $sp^3$  DE L'OXYGENE.

de l'oxygène soit selon le plan (yz), soit selon le plan (xy) ou même en position intermédiaire, le recouvrement est globalement nul par suite de la disposition symétrique des lobes  $\oplus$  et  $\ominus$  de cette orbitale de silicium.

Au niveau de la  $3d_{xy}$ , la disposition la plus propice à l'interaction est atteinte lorsque l'axe de symétrie de la  $sp^3$  de l'oxygène est contenu dans le plan (xy), le lobe  $\oplus$  du côté des x positifs. Il nous a paru intéressant de rapprocher ce fait de l'observation par radiocristallographie de la localisation de l'atome de carbone lié à l'oxygène systématiquement en arrière (côté des x négatifs) du plan (yz) défini par N, Si et O. Cette disposition favorable est représentée figure I-k et conduit à un recouvrement liant de type  $\pi$ .

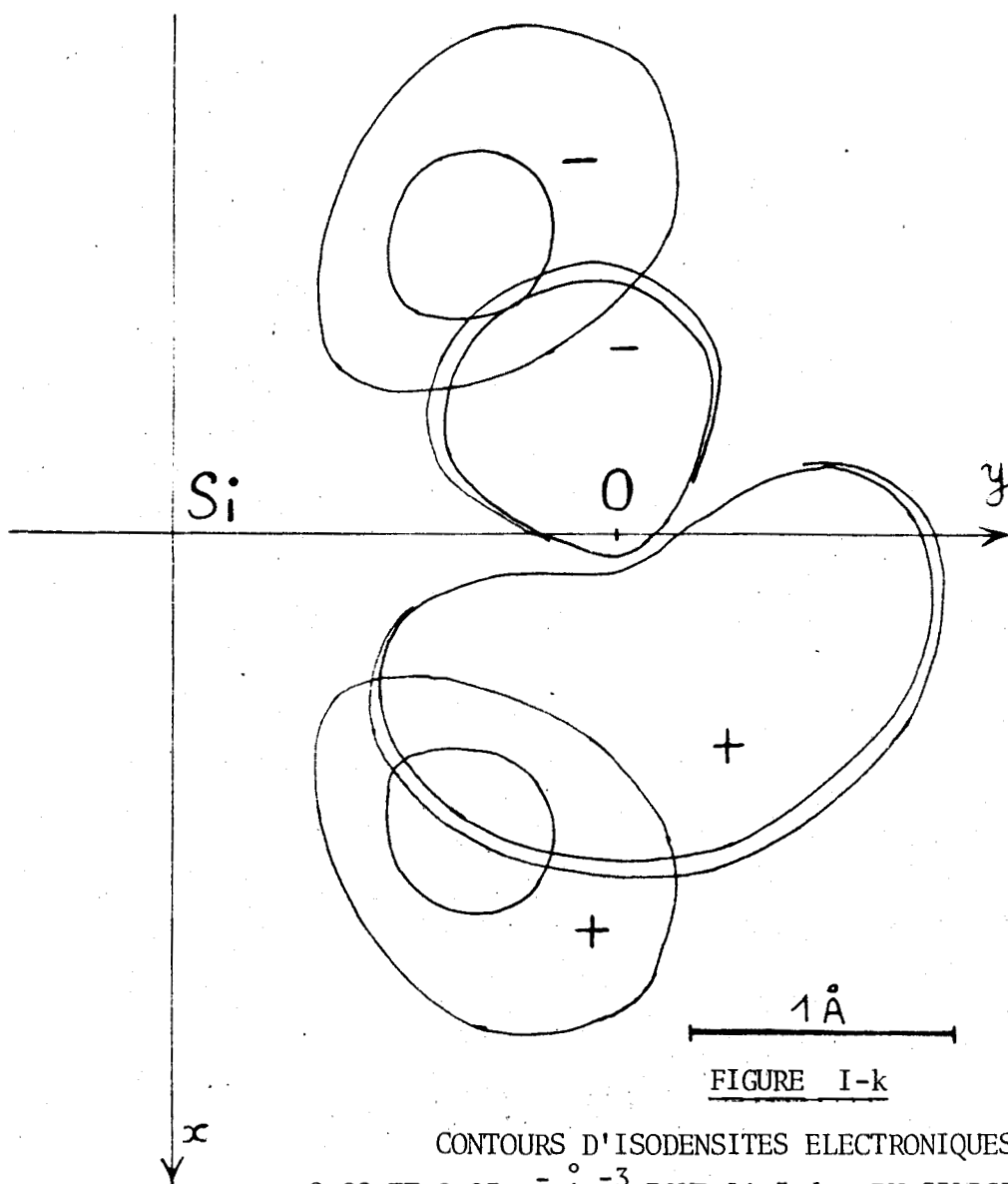


FIGURE I-k

CONTOURS D'ISODENSITES ELECTRONIQUES  
0,02 ET 0,03  $e^- \cdot \text{Å}^{-3}$  POUR LA  $3d_{xy}$  DU SILICIUM  
ET LA  $sp^3$  DE L'OXYGENE.



Par contre, (figure I-1) même avec ce positionnement de l'orbitale  $sp^3$  de l'oxygène, le recouvrement orbitalaire total est quasi nul avec la  $3d_{x^2-y^2}$  du silicium.

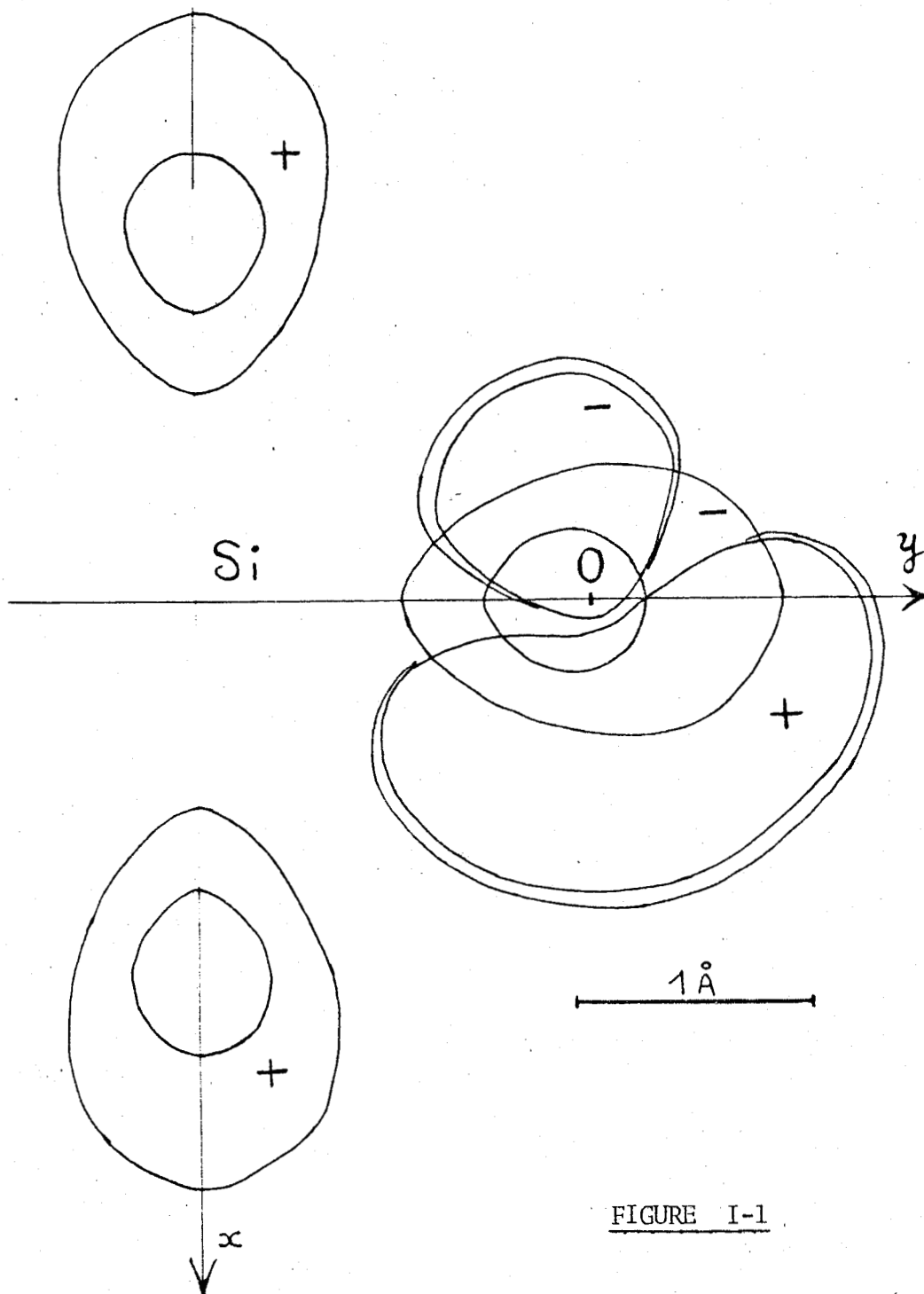


FIGURE I-1

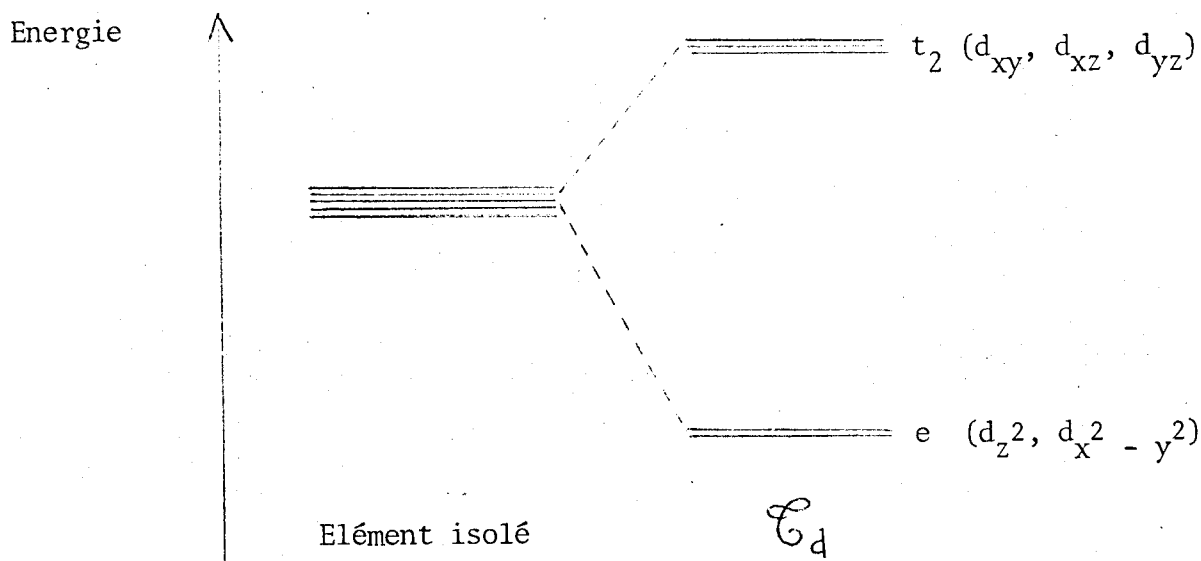
CONTOURS D'ISODENSITES ELECTRONIQUES 0,02 ET 0,03  $e^- \cdot \text{Å}^{-3}$  POUR LA  $3d_{x^2-y^2}$  DU SILICIUM ET LA  $sp^3$  DE L'OXYGENE.



Nous remarquons ainsi qu'il peut s'établir des liaisons de type  $\pi$  entre les orbitales  $3d_{xy}$  du silicium et  $sp^3$  de l'oxygène, la contribution des autres orbitales d du silicium étant négligeable.

#### IV - LES DIFFERENTS TYPES DE LIAISON Si - N POSSIBLES -

Dans le modèle basé sur un silicium tétraédrique, l'interaction de cet élément avec l'azote ne peut s'établir qu'au niveau des orbitales 3d de type  $t_2$  ( $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$  et  $3d_{yz}$ ). En se reportant à la théorie du champ des ligandes (15) qui donne le classement énergétique suivant les orbitales d en groupe de symétrie  $\mathcal{C}_d$  :



on peut s'attendre à ce qu'une augmentation d'électronégativité du substituant R porté par le silicium provoque un accroissement de la densité électronique des orbitales de type  $e$ . Celles-ci assurent l'interaction de type  $\pi$  avec l'oxygène et par suite leur énergie diminue. Pour un état énergétique donné d'un élément, le barycentre énergétique est constant. Si l'énergie des orbitales de type  $t_2$  augmente, leur densité électronique diminue ainsi que l'interaction Si ..... N.

Il devient donc possible de déterminer la validité du modèle tétraédrique par l'observation spectroscopique de la variation d'énergie de l'interaction Si ..... N selon l'électronégativité du substituant R.

Dans l'hypothèse d'une structure bipyramide trigonale pour le silicium, nous aurions deux types de liaisons : axiales (avec l'azote et le substituant R) et équatoriales (avec les trois atomes d'oxygène de la cage). Afin de déterminer l'importance relative de l'interaction  $\pi$  entre le silicium et l'oxygène dans les silatranes, nous avons comparé ces composés aux silicates. Les liaisons Si - O des silatranes (1,67 Å) sont plus longues que celles des silicates (1,60 à 1,63 Å). Les doublets "non liants" de l'oxygène sont cependant plus disponibles par suite de l'effet inducteur de l'atome de carbone voisin. Les substituants équatoriaux du silicium sont donc peu engagés en interaction  $\pi$ .

La différence entre les deux modèles de coordinence du silicium est ici moins sensible car en hybridation  $sp^3$  seule la  $3d_z^2$  est engagée alors qu'en hybridation  $dsp^3$  l'interaction avec l'oxygène est surtout le fait de la  $3d_{xy}$ . L'interaction bien connue des substituants en positions axiales : azote et substituants R constituerait, si elle est vérifiée par les études spectroscopiques menées au chapitre suivant, un bon argument pour la pentacoordinence du silicium. De plus, le fait que la distance interatomique Si ..... N soit longue (2,175 Å) comparativement à celles mesurées pour les silazanes (1,75 Å en moyenne) n'est pas incompatible avec le modèle de silicium en bipyramide trigonale car les liaisons axiales sont plus grandes que les liaisons équatoriales, ici déjà relativement longues.

Dans cette hypothèse de liaison Si - N, il est nécessaire d'en préciser la nature :

- ou liaison dative  $N \rightarrow Si$  avec localisation du doublet et formation éventuelle d'un zwitterion  $N^+ Si^-$  par polarisation induite.
- ou liaison de type  $\sigma$  avec ou sans délocalisation du doublet

Le chapitre suivant va nous permettre de choisir entre ces hypothèses dans la mesure où :

- d'une part, il sera possible par étude en spectrométrie de vibration moléculaire tant expérimentale que théorique de détecter la présence d'une liaison Si - N et de la quantifier dans l'affirmative.
- d'autre part, d'étudier les densités d'écrans électroniques sur les différents atomes de la cage afin d'infirmer ou de confirmer les résultats spectroscopiques.

## B I B L I O G R A P H I E

- 1 - J. W. TURLEY et F. P. BOER  
J. Am. Chem. Soc. (1968), 90 (15), 4026
- 2 - Ya. Ya. BLEIDELIS, A.A. KEMME, G.I. ZELCHAN et M.G. VORONKOV  
Khim. Geterotsikl. Soedin. (1973), 5, 617
- 3 - J. PARKANYI, J. NAGY et K. SIMON  
J. Organomet. Chem. (1975), 101,11
- 4 - V.F. SIDORKIN, V.A. PESTUNOVICH, V. A. SHAGUN et M.G. VORONKOV  
Dokl. Akad. Nauk SSSR (1977); 233 (2), 386
- 5 - E. A. OGRYZLO et G.B. PORTER  
J. Chem. Educ. (1963), 40 (5), 256
- 6 - E. CLEMENTI et D. L. RAIMONDI  
J. Chem. Phys. (1963) 38 (11), 2686
- 7 - S. L. HOLMGREN et J. S. EVANS  
J. Chem. Educ. (1974), 51 (3), 189
- 8 - C. S. G. PHILLIPS et R. J. P. WILLIAMS  
Chimie Minérale, DUNOD, 1971
- 9 - a. P. VAST et M. DEPORCQ-STRATMANS  
Rev. Chim. Min. (1977), 14, 20  
b. A. SEMMOUD et P. VAST  
Rev. Chim. Min. (1979), 16, 79
- 10 - L. PARKANYI, L. BIHATSI et P. HENCSEI  
Cryst. Struct. Comm. (1978), 7, 435
- 11 - J. W. TURLEY et F. P. BOER  
J. Am. Chem. Soc. (1969), 91 (15), 4129
- 12 - L. PARKANYI  
Kem. Kozl. (1976) 46 (3-4), 467
- 13 - A. A. KEMME, Ya. Ya. BLEIDELIS, V. M. D'YAKOV et M.G. VORONKOV  
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (1976), 10,2400
- 14 - A. KEMME, J. BLEIDELIS, V. A. PESTUNOVICH, V.P. BARYSHOK et M. G. VORONKOV  
Dokl. Akad.Nauk SSSR (1978), 243 (3), 688
- 15 - L. E. ORGEL  
Chimie des métaux de transition. Théorie du champ des ligandes.  
Editeur DUNOD. 1964

CHAPITRE II

-S-S-S-S-S-S-S-S-S-

## ETUDE STRUCTURALE

Les composés oxo- et aza- siliciés se présentant pour une bonne part à l'état amorphe, leur étude structurale a été menée à l'aide de deux techniques spectroscopiques complémentaires : la spectrométrie de vibration moléculaire qui permet une approche de la caractérisation des liaisons et la résonance magnétique nucléaire qui permet de prendre en compte les environnements électroniques.

La détermination de la coordinence du silicium dans les silatranes nécessite des éléments d'observation afin de choisir entre les coordinences 4 et 5. Il nous a été indispensable non seulement d'ordonner les quelques données bibliographiques existantes mais également de mener des études nouvelles afin de préciser les deux types de modèle. Ceci peut sembler déborder du cadre silatrane mais constitue un préalable nécessaire.

Ce chapitre est divisé en deux parties, la première traitant de l'approche vibrationnelle et la seconde de la R.M.N.

## PREMIERE PARTIE

### SPECTROMETRIE DE VIBRATION MOLECULAIRE

Il nous faut définir les zones de vibrations caractéristiques des liaisons Si - N et Si - O dans les groupements fonctionnels  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} - \text{N} \begin{array}{l} \diagdown \\ \text{H} \end{array} \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} - \text{O} \end{array}$  et  $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{N} - \text{Si} - \text{O} \\ | \end{array}$  (où l'on remarque que les coordinats donneurs sont isoélectroniques et même de masses proches) considérés dans la bibliographie comme étant de type silicium tétraédrique. Ceci nous permettra de distinguer et de caractériser toute vibration pouvant être due à une interaction "dative" N → Si que nous attendons dans les silatranes. Un calcul des modes normaux de vibration nous permettra de mieux la définir.

#### I - ETUDE COMPARATIVE DES ENVIRONNEMENTS DU SILICIUM TETRACOORDINE -

##### I.A. DONNEES RELATIVES AU GROUPEMENT $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} - \text{N} \begin{array}{l} \diagdown \\ \text{H} \end{array} \end{array}$

Nous avons entrepris l'étude de ce groupement dans les silazanes suivants : l'octaméthylcyclotétrasilazane  $\left[ (\text{CH}_3)_2 \text{Si NH} \right]_4$  et un composé non cyclique : le polydiméthylsilazane synthétisé  $\text{H}_2\text{N} \left[ (\text{CH}_3)_2 \text{Si NH} \right]_{15}$ .

##### I.A.1. SPECTRES INFRA-ROUGE ET RAMAN DE L'OCTAMETHYLCYCLOTE-TRASILAZANE.

Le spectre infra-rouge de ce composé n'a été que signalé dans un cadre très général sur une étude d'organocyclosilazanes et siloxanes à 4, 6 et 8 chaînons (1, 2) . Ce dérivé présente l'avantage rare chez ces composés de fournir des monocristaux, d'être soluble dans divers solvants et de se sublimer sans décomposition, ce qui permet l'enregistrement des spectres moléculaires dans ces différents états physiques.



I.A.1.a. ETATS NON CRISTALLINS

L'étude à l'état gaz qui constitue la meilleure approche de la molécule à l'état libre, ne nous a permis de n'observer que 12 raies en spectrométrie Raman (tableau II - 1 ci-dessous)

R A M A N			I.R.	ATTRIBUTION
gaz.	fondu	(CCl <sub>4</sub> )	(CCl <sub>4</sub> )	
	117 (dp)	120		
	137 (dp)	140		Torsions du
	167 (dp)	167		cycle.
200	202 (dp)			
425	435 (p)			$\delta$ (Si N Si)
570	580 (p)	585		$\nu_s$ (Si N Si)
			605 F	
630		637 (p)		
	646 (dp)	650	650 f	
680	680 (dp)	681	685 F	
	697	699		$\nu_s$ (C Si C)
760	757 (p)		760 f	$\delta$ (NH) hors plan
	780 (dp)		790 Tf	$\nu_{as}$ (C Si C)
			815 Tf	
				$\rho$ (Cl <sub>3</sub> )
835		850 (dp)	850 F	
			865 M	
		901 (dp)	905 M	
			940 Tf	$\nu_{as}$ (Si N Si)
			1 040 M	
			1 185 Tf	$\delta$ (NH) dans le plan
1 245		1 253 (dp)	1 255 Tf	
				$\delta$ ( Cl <sub>3</sub> )
	1 255 (p)	1 257 (p)		
			1 320 f	
1 390	1 400 (dp)	1 408	1 405 M	$\delta_d$ (Cl <sub>3</sub> )
			1 440 Tf	
			1 455 Tf	
			1 515 Tf	
			1 740 Tf	
			1 925 Tf	
			2 425 Tf	
2 800	2 803 (p)	2 809	2 800 Tf	
			2 860 f	
2 880	2 900 (p)	2 902	2 900 M	$\nu_s$ (CH)
2 935	2 958 (dp)	2 960	2 960 M	$\nu_d$ (CH)
	3 390 (p)	3 392	3 380 F	$\nu_s$ (NH)



TABLEAU II-1

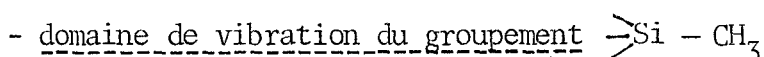
Fréquences observées de l'octaméthylcyclotétrasilazane à l'état non cristallin.

Pour compléter les quelques données obtenues par ailleurs à l'état fondu, nous avons également étudié ce composé en solution dans  $\text{CCl}_4$ . Seule la complémentarité des spectres fournis par ces différents types d'échantillonnage permet d'aboutir à un nombre maximum de raies, mais les bandes dues au solvant occultent une partie du spectre en solution. Nous pouvons affirmer l'existence d'une raie à  $435 \text{ cm}^{-1}$  (état fondu), déplacée à  $425 \text{ cm}^{-1}$  (état gaz) et pourtant masquée en solution dans  $\text{CCl}_4$  par la bande de ce solvant à  $459 \text{ cm}^{-1}$ .

L'examen du tableau de la page précédente où sont également reportés les taux de dépolarisation, nous conduit finalement à considérer un nombre total de 21 raies en diffusion Raman dont 9 polarisées. Par ailleurs, le spectre IR enregistré dans  $\text{CCl}_4$  fait apparaître quelques fréquences supplémentaires. Elles ne semblent pas toutes imputables à des harmoniques ou à des combinaisons de modes normaux (figure 1 en annexe II); cette remarque nous amène à supposer ici la présence d'un centre de symétrie moléculaire bien que la règle d'exclusion apparaisse moins nettement au vu des résultats en Raman.

Or, nous pouvons nous attendre à un grand nombre de conformations possibles pour ce cycle à 8 chaînons, ce qui ne permet pas de fixer a priori un groupe de symétrie bien déterminé, centré ou non, pour la molécule isolée. D'autre part, il est illusoire de confronter l'expérimentation avec le dénombrement théorique de ce composé comportant 44 atomes dont 8 groupements  $\text{CH}_3$ . Nous sommes donc amenés à envisager un modèle construit à partir de 4 motifs  $(\text{CH}_3)_2\overset{|}{\text{Si}} - \overset{|}{\text{NH}}$ . Dans ce cas, outre les mouvements de ce groupement, il conviendra d'ajouter les interactions tel le pont  $\overset{|}{\text{Si}} - \overset{|}{\text{N}} - \overset{|}{\text{Si}}$ . Enfin la fermeture du cycle entraîne des torsions que l'on attend généralement dans les basses fréquences.

Nous proposons donc une attribution, basée sur les fréquences de groupe, en nous référant à des travaux sur des composés possédant des motifs communs tels que les diméthylsiloxanes cycliques ou linéaires (3), l'hexaméthylcyclotrisilazane et siloxane (4) (5) (6) et l'octaméthylcyclotétrasiloxane (7). Voyons successivement les différents groupements présents en commençant par les deux d'interprétation plus aisée.



Les groupements  $\text{CH}_3$  sont d'abord caractérisés par la vibration de valence symétrique ( $2900 \text{ cm}^{-1}$ ) et dégénérée ( $2960 \text{ cm}^{-1}$ ) de la liaison C - H. La déformation symétrique  $\delta_s (\text{CH}_3)$  donne lieu à un doublet ( $1253 - 1257 \text{ cm}^{-1}$ ) en solution ce qui est généralement attendu lorsque deux méthyles sont fixés sur le même silicium alors que la déformation dégénérée se situe à  $1408 \text{ cm}^{-1}$ . Cet ensemble est toujours accompagné par une ou plusieurs fréquences ( $850$  en diffusion Raman,  $815, 850$  en infra-rouge) correspondant aux vibrations de rotation des  $\text{CH}_3$ . Enfin le squelette  $\rightarrow\text{C} - \underset{\text{Si}}{\overset{\text{C}}{\text{C}}} - \text{C} \leftarrow$  est caractérisé par son élongation symétrique ( $699 \text{ cm}^{-1}$ ) et antisymétrique ( $780 \text{ cm}^{-1}$ ).



Nous situons sans ambiguïté la vibration de valence symétrique de la liaison NH à  $3390 \text{ cm}^{-1}$ . Cette liaison présente également un balancement dans le plan à  $1185 \text{ cm}^{-1}$  (I.R.) et hors du plan à  $760 \text{ cm}^{-1}$  (I.R. et Raman). Le pont Si - N - Si possède une élongation symétrique, une antisymétrique et une déformation angulaire que nous attribuons respectivement à  $585, 940$  (I.R.) et  $435 \text{ cm}^{-1}$ .

- Autres modes vibrationnels.

Le fait que les deux groupements envisagés ne soient pas indépendants et que leur répétition constitue un cycle introduit des modes vibrationnels supplémentaires, en particulier des torsions, observables dans les basses fréquences, et qui sont détectées ici à 120, 140, 167 et 202  $\text{cm}^{-1}$ .

Comme les spectres Raman enregistrés en fonction de la température entre 20 et  $-100^{\circ}\text{C}$  n'évoluent pratiquement pas, il nous est impossible de préciser des conformations prédominantes dans cette plage de températures. Ceci a été confirmé par R.M.N.  $^{13}\text{C}$ , les spectres obtenus en solution dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ne révèlent qu'un seul pic et par conséquent aucune température de coalescence n'a pu être déterminée.

Néanmoins, un grand nombre de conformations est prévisible si l'on se réfère à la stéréochimie des cycles à plus de 6 chaînons. L'inversion aisée des atomes d'azote du cycle ainsi que la longueur élevée de la liaison  $\text{--Si--N}$  (comprise entre 1,71 et 1,75 Å) ne peuvent que faciliter la coexistence de nombreux conformères. De plus, le fait que l'interconversion chaise-chaise dans l'hexaméthylcyclotrisilazane ne nécessite que 3,5 kcal (8) laisse supposer des valeurs encore plus faibles pour l'octaméthylcyclotétrasilazane, ce qui doit rendre peu probable la prépondérance de formes privilégiées. Ceci nous amène à n'envisager pour les phases dispersées, qu'un modèle moyen en forme de couronne reflétant statistiquement les différentes conformations. C'est la raison pour laquelle nous avons étudié l'octaméthylcyclotétrasilazane à l'état cristallin, puisque par radiocristallographie (9) la coexistence de seulement deux formes chaise et berceau a été établie.

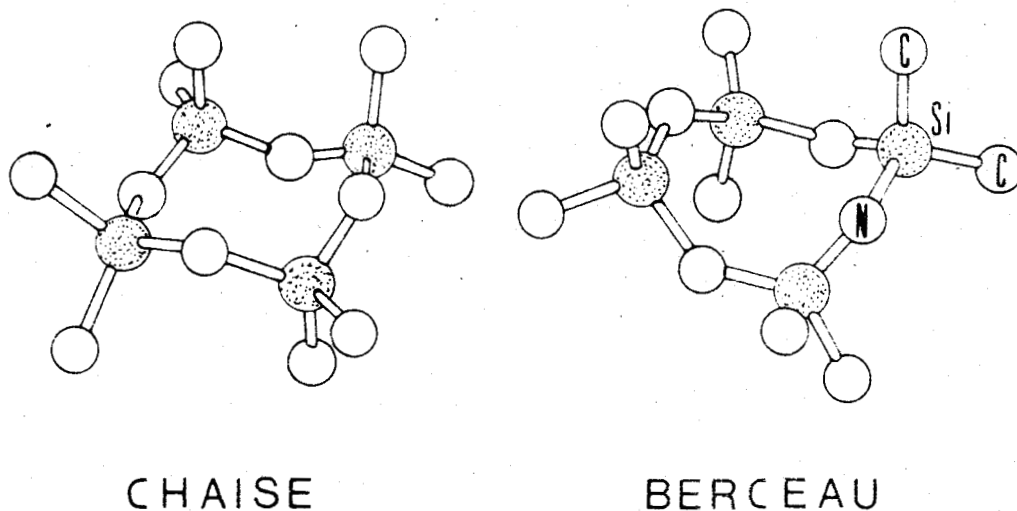


FIGURE II-a

Formes cristallines de l'octaméthylcyclotétrasilazane

I.A.1.b. *ETAT CRISTALLIN.*

Le spectre Raman de l'octaméthylcyclotétrasilazane à température ambiante et sous forme de poudre polycristalline ne nous a apporté que peu d'informations nouvelles. Par contre, à basse température, l'affinement permet de dédoubler la plupart des modes internes et d'observer trois massifs supplémentaires en dessous de  $100\text{ cm}^{-1}$  dûs à des modes externes (tab. II-2)

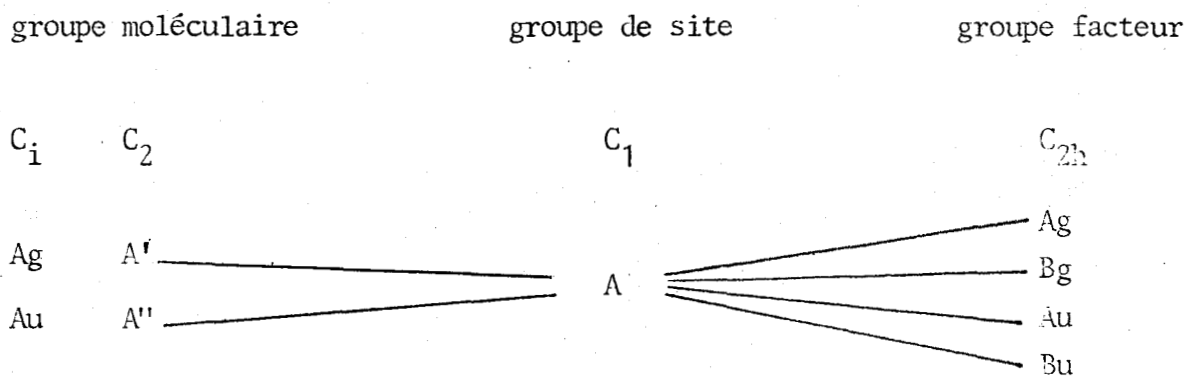
Il nous a donc fallu poursuivre par l'étude sur monocristal afin de mieux caractériser les deux conformères chaise et berceau précédemment signalés, respectivement de symétrie  $C_1$  et  $C_2$ .

MONOCRISTAL		POUDRE POLYCRISTALLINE	$\alpha_{zz}$	$\alpha_{xz}$ ou $\alpha_{yz}$	
$\alpha_{zz}$	$\alpha_{xz}$ ou $\alpha_{yz}$		576	577	
			584	585	575, 583
			-	651	648
43	42	42, 45	682	682	
45	-	-	690	689	680, 388
61	61	61, 67	697	697	698
94	94	92, 96	757	-	756
118	-	120, 122	-	778	777
145	145	137, 146	791	-	790
-	172	174, 186	848	850	848
205	205	206, 214	1 243	1 243	
226	-	226	1 255	1 254	1 241, 1 254
246	246	246, 252	1 403	1 405	
		266	1 412	1 411	1 403, 1 411
		292	2 880	2 900	2 900
		303, 306	2 951	2 955	2 951, 2 957
		380	2 963	2 961	
415	-	418, 427	2 975	2 975	2 966, 2 973
437	437	438	3 377	3 377	
522	522	-	3 385	3 385	3 376, 3 386
543	-	-			

TABLEAU II-2

Fréquences RAMAN de l'octaméthylcyclotétrasilazane à l'état cristallin

Tous leurs atomes étant en position générale, le groupe de site est  $C_1$ . Il en résulte que chaque mode de la molécule isolée doit éclater en deux composants Raman  $A_g$  et  $B_g$  dans le groupe facteur  $C_{2h}$  :



Nous observons bien ce dédoublement sur la plupart des raies dans le spectre de la poudre polycristalline à  $-125^\circ\text{C}$  y compris sur l'élongation symétrique de la liaison N - H ( $3378 - 3386 \text{ cm}^{-1}$ ). L'écart  $\Delta\bar{\nu} = 8 \text{ cm}^{-1}$  apparaît important d'autant plus qu'il est tout à fait exceptionnel de mettre

en évidence expérimentalement le couplage inter-moléculaire sur ce mode totalement symétrique. L'étude réalisée sur monocristal permet d'expliciter ce phénomène.

Dans le groupe facteur  $C_{2h}$ , x et y sont équivalents, aussi nous ne discuterons que des états de polarisation suivant zz et xz .

Ces spectres ne peuvent pas s'interpréter totalement si l'on considère un seul groupe moléculaire, c'est-à-dire une seule conformation. En effet, dans l'hypothèse d'une seule forme, chaque couple doit présenter suivant zz une composante Ag intense et une composante Bg qui apparaît le plus souvent comme un épaulement. Suivant xz et yz, la polarisation des espèces Ag entraîne une exaltation des Bg qui sont conservées. C'est le cas par exemple du doublet 42 - 45  $\text{cm}^{-1}$ . Par contre, d'autres couples ne suivent pas cette règle et nous constatons une extinction des deux composantes. Si l'on se réfère aux résultats radiocristallographiques nous pouvons supposer qu'il s'agit du même mode provenant respectivement des conformations chaise et berceau. Cette nouvelle hypothèse explique alors l'éclatement de la raie caractéristique de l'élongation symétrique N - H. Le doublet 415 - 437  $\text{cm}^{-1}$  s'interprète de la même manière. L'écart de 22  $\text{cm}^{-1}$  est d'ailleurs cette fois trop important pour être imputable à un couplage intermoléculaire; d'autre part les raies, intenses suivant zz, sont là encore toutes deux polarisées suivant xz.

Notons que suivant ce raisonnement chaque massif peut comporter 4 composantes (2 couples Ag, Bg). Si nous n'avons pas de confirmation expérimentale dans ce cas, nous pouvons néanmoins admettre que dans les massifs à 3 raies tels que 682 - 689 - 697 et 2955 - 2961 - 2975 il manque une composante correspondant à un mode Bg non résolu.

L'étude menée à l'état solide et sur monocristal confirme donc les données cristallographiques qui conduisent à envisager la coexistence des

formes chaise et berceau. Mais l'absence d'évolution dans les spectres enregistrés en fonction de la température confirme les faibles valeurs des barrières de potentiel entre les différentes conformations en phase dispersée, ce qui est en accord avec nos résultats de R.M.N.

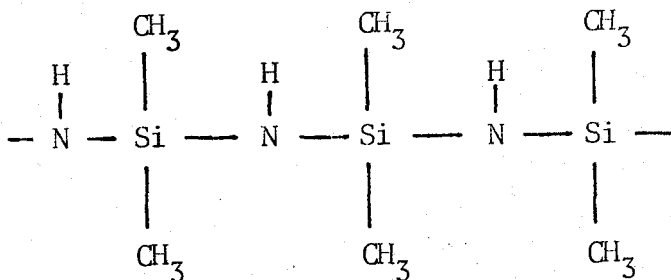
Il nous est déjà possible de préciser à ce stade les régions de vibrations d'élongation caractéristiques pour les composés du silicium tétracoordiné : par exemple  $\nu_s$  SiN(Si) à  $585\text{ cm}^{-1}$  (solution dans  $\text{CCl}_4$ )  $580\text{ cm}^{-1}$  (état fondu) et  $584\text{ cm}^{-1}$  (monocristal). Pour conforter nos résultats relatifs aux vibrations de déformation et nous affranchir des modes de cycle, il nous a paru indispensable de reprendre ce travail avec un composé non cyclique mais dont les substituants siliciés sont identiques.

#### I.A.2 ETUDE SPECTROSCOPIQUE DU POLYDIMETHYLSILAZANE.

Ce composé, de nature polymérisée, n'existe pas à l'état cristallisé et son étude s'avère ainsi plus délicate. En effet, toute disposition aléatoire des chaînes voisines et a fortiori le désordre intramoléculaire tendent à diminuer la symétrie et à faire apparaître des bandes normalement interdites dans le cas d'une symétrie parfaite.

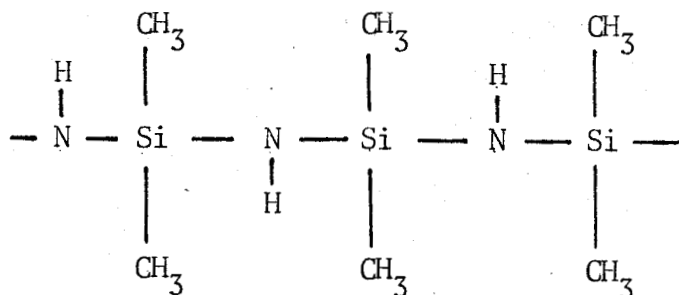
Pour simplifier le problème, on peut admettre pour une chaîne isolée de polydiméthylsilazane

. soit que tous les atomes d'hydrogène fixés sur l'azote sont du même côté (analogie au niveau de l'azote avec les polymères vinyliques isotactiques)



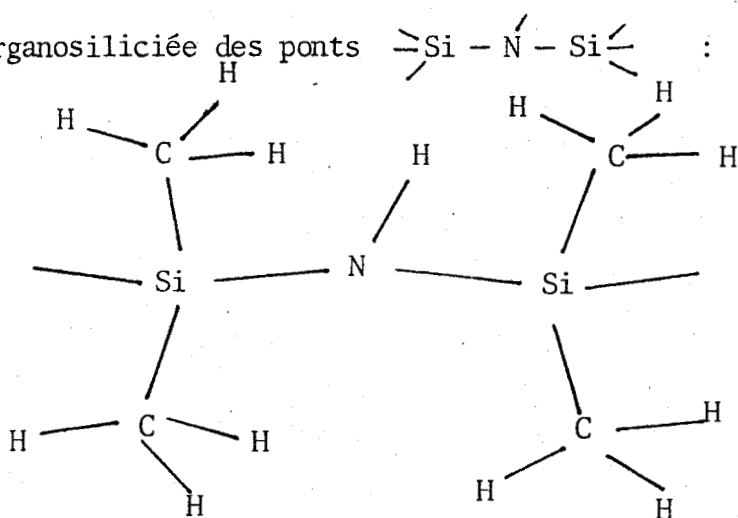


soit qu'ils sont alternativement de part et d'autre (comme dans les polymères vinyliques syndiotactiques).



soit que leur disposition est désordonnée (analogie avec les polymères vinyliques atactiques)

Nous avons mené notre étude sur le motif suivant en dissociant la partie organosiliciée des ponts  $\text{Si} - \text{N} - \text{Si}$  :



La symétrie d'un tel ensemble étant bien entendu très basse, nous pouvons considérer qu'aucun mode vibrationnel ne sera dégénéré, tout mode actif en infrarouge le sera en Raman. L'attribution que nous proposons dans le tableau II - 3 ci-après est établie par analogie avec les cyclosilazanes.

Les terminaisons  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ - \text{Si} - \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$  suggérées chez le polydiméthylsilazane par l'analyse élémentaire sont mises en évidence à la fois par le net élargissement de la raie correspondant à  $\nu_s \text{NH}$  par rapport à la vibration correspondante observée dans le spectre de l'octaméthylcyclotétrasilazane et par

l'apparition de la vibration de déformation  $\delta_{as} \text{NH}_2$  à  $1610 \text{ cm}^{-1}$  (figure 3 en annexe II).

ATTRIBUTION	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si NH] <sub>3</sub>		Polysilazane
	IR	Raman	
$\gamma \text{ NH}$	3399	3405	3390
$\gamma_{as} \text{ CH}$	2950	2957	2965
$\gamma_s \text{ CH}$	2895	2897	2905
			1610
	1436		1440
$\delta_d \text{ CH}_3$	1404	1410	1420
$\delta_s \text{ CH}_3$	1249	1254	1270
$\delta \text{ NH}$	1159		1190
$\gamma_{as} \text{ SiN}$	928	932	940
$\rho_s \text{ CH}_3$	863	858	880
$\gamma_{as} \text{ SiC, } \rho_s \text{ CH}_3$	812		815
$\gamma_{as} \text{ SiC}$	788		
		775	
$\gamma_s \text{ SiC}$		712	695
$\gamma_s \text{ SiC, } \rho_d \text{ CH}_3$	677	680	670
		636	
$\gamma_s \text{ SiN}$	620		630

TABLEAU II-3

Fréquences IR du polydiméthylsilazane et attributions.

Nous en mesure à ce stade de confirmer que les vibrations de valence symétriques des liaisons Si - N pour les silazanes tétraédriques sont situées dans la zone :

$580 \text{ cm}^{-1}$  (octaméthylcyclotétrasilazane fondu) -  $630 \text{ cm}^{-1}$  (polydiméthylsilazane amorphe).

I.B. DONNEES RELATIVES AU GROUPEMENT  $\begin{array}{c} | \\ \diagdown \text{O} - \text{Si} - \text{N} \diagup \\ | \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$

I.B.1. DERIVES CYCLIQUES

Par substitution progressive des sites azotés de l'hexaméthylcyclotrisilazane et de l'octaméthylcyclotétrasilazane par des atomes d'oxygène, on parvient en trois et cinq étapes respectivement (figures II-b et II-c ci-dessous)

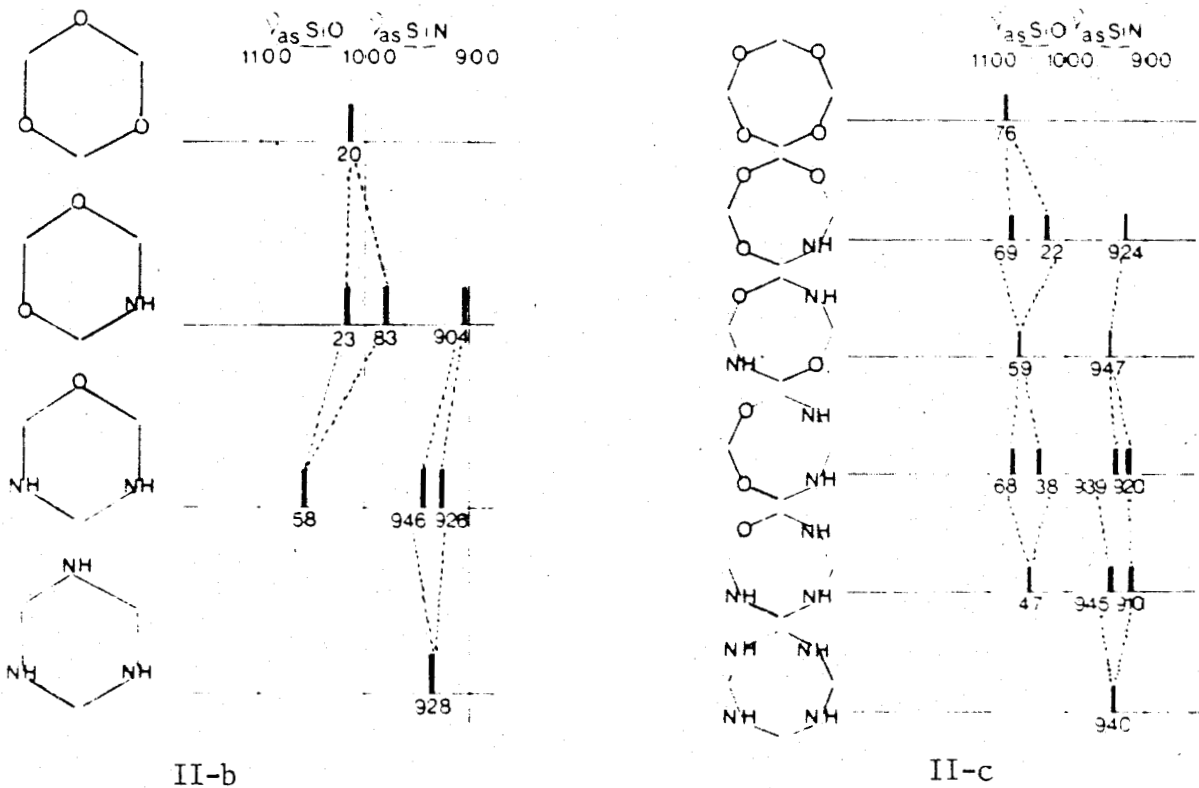



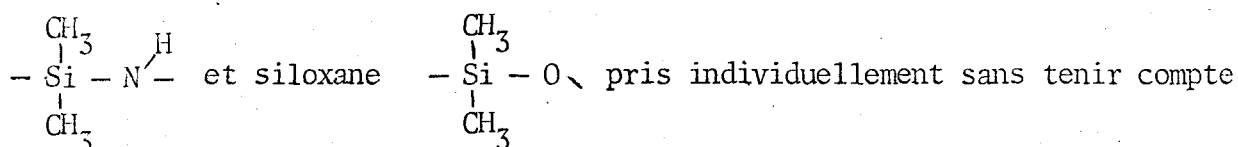
FIGURE II-b (c)

Evolution  $\nu_{as} \text{SiO}$  et  $\nu_{as} \text{SiN}$  pour les dérivés cycliques à 3 (4) atomes de silicium

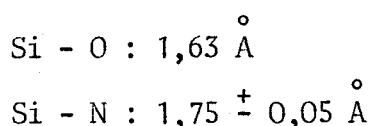
aux siloxanes correspondants et totalement oxygénés, chaque sommet  représentant le groupement  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ . Ceci nous a permis de présenter de façon synoptique les deux familles de composés selon les substitutions successives.

Cette série de composés a déjà fait l'objet d'études spectroscopiques; dans les tableaux 1 et 2 donnés en annexe II - c , nous avons donc rassemblé les attributions de ces auteurs pour des cycles siloxazaniques, comparées à celles relatives à des cyclosiloxanes et cyclosilazanes selon notre classement structural.

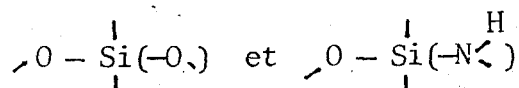
Ainsi, J.G. MURRAY (10) et C. KRUGER (11) qui ont abordé l'étude vibrationnelle de siloxazanes cycliques, ne considèrent que les motifs silazane



pris individuellement sans tenir compte du fait que le silicium soit ponté. Il faut signaler que LAZAREV, (12) relève la présence de faibles épaulements de la raie  $\nu_{\text{as}}$  SiO(Si) qu'il attribue à l'interaction de cette vibration avec celles de pivotement et de déformation. Par ailleurs, les différences spectroscopiques décelables entre un siloxazane et un mélange de siloxane et silazane sont faibles puisque les données cinématiques des groupements isoélectroniques O et NH sont très voisines. En effet, au point de vue des masses : O = 15,9997 tandis que NH = 15,0147; les longueurs de liaison sont elles aussi voisines :



Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux variations de fréquence des vibrations de valence antisymétriques  $\nu_{\text{as}}$  Si O et  $\nu_{\text{as}}$  Si N. L'interprétation des figures II-b et II-c que nous proposons nécessite la considération de l'environnement du silicium. En effet, dans le cas des composés à 6 chaînons (figure II-b), pour celui à 2 oxygène et 1 NH, on trouve deux types de liaisons  $\text{Si} - \text{O}$  :



contrairement à celui à 2 groupements NH et 1 atome d'oxygène pour lequel les deux liaisons  $\text{>Si} - \text{O}$  sont équivalentes. Un dédoublement  $1023 - 983 \text{ cm}^{-1}$  de la raie attribuée à  $\nu_{\text{as}} \text{ SiO}$  est observé dans le spectre du premier composé, alors qu'une seule raie ( $1058 \text{ cm}^{-1}$ ) correspond à cette vibration pour le second.

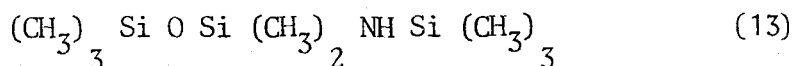
En ce qui concerne les liaisons  $\text{>Si} - \text{N}$ , la situation se trouve inversée pour ces siloxanes et effectivement la  $\nu_{\text{as}} \text{ SiN}$  est dédoublée ( $926 - 946 \text{ cm}^{-1}$ ) pour le second alors qu'elle est simple pour le premier ( $904 \text{ cm}^{-1}$ ).

Nous avons pu faire les mêmes observations avec les cycles à 4 atomes de silicium où les raies correspondant à  $\nu_{\text{as}} \text{ SiO}$  sont dédoublées pour les dérivés trioxo et dioxo en 1,2 alors que celles dues à  $\nu_{\text{as}} \text{ SiN}$  le sont dans ce dernier dérivé et dans le composé monooxygéné.

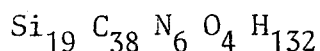
Nous allons maintenant examiner les caractéristiques vibrationnelles d'une chaîne siloxanique pour la comparer aux composés cycliques précédents.

### I.B.2 ETUDE SPECTROSCOPIQUE DU POLYDIMETHYLSILOXAZANE

Parmi les composés linéaires, n'est connue à ce jour que l'étude spectroscopique du composé siloxanique :



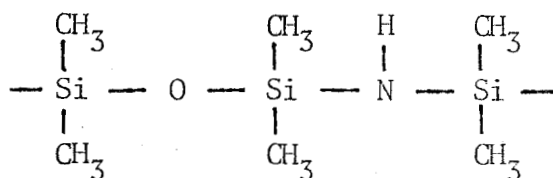
Nous avons réalisé celle du polydiméthylsiloxazane :



composé inconnu avant ce travail. Nous proposons une attribution réalisée à l'aide du concept de fréquence de groupe vu la complexité structurale de ce composé. En effet, les raies caractéristiques de groupement liés au silicium sont réparties en gammes de fréquences mieux individualisées que celles des

produits carbonés correspondants car la plus grande taille et la masse du silicium comparées à celles du carbone, de l'azote ou de l'oxygène permettent une individualisation plus marquée de ces groupes dans la molécule.

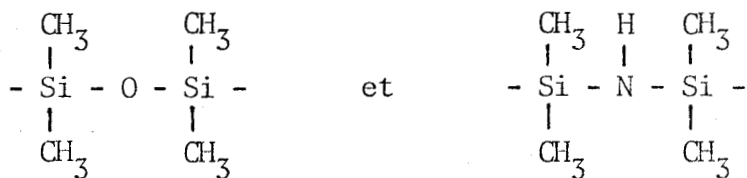
L'interprétation des spectres est conduite de manière analogue à celle décrite pour les silazanes. Il nous faut néanmoins ajouter le nouveau motif suivant :



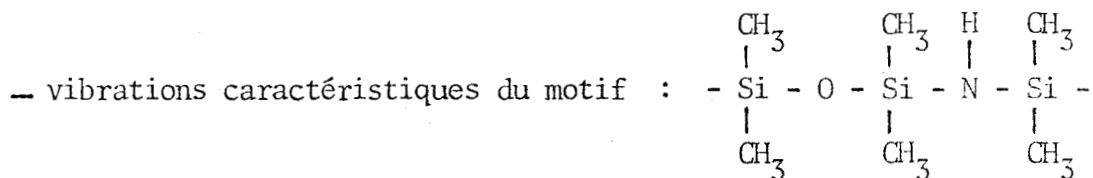
qui tient compte de l'environnement spécifiquement siloxazanique.

Nous allons décomposer l'étude de la manière suivante :

- Domaines de vibration communs à :

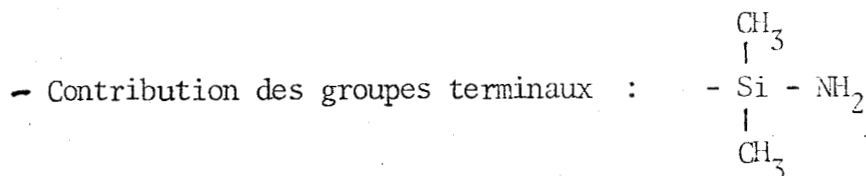


soit ceux relatifs aux liaisons  $\text{Si} - \text{C}$  et  $\text{C} - \text{H}$ ;



Pour ce motif il faut nous attendre à :

$\nu_{\text{as}}$  et  $\nu_{\text{s}}$   $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  ,  $\nu_{\text{as}}$  et  $\nu_{\text{s}}$   $\text{Si} - \text{N} - \text{Si}$  et  $\nu_{\text{NH}}$



L'attribution des vibrations observées est réalisée par analogie avec celles proposées pour les siloxanes, silazanes linéaires et cycliques.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau II-4 ci-dessous et les figures 4, 5 et tableau 3 en annexe II.

RAMAN	INFRAROUGE	RAMAN	INFRAROUGE
3385 w (P)	3380 w	$\nu_{\text{S}}\text{N-H}$	790 $\nu_{\text{d}}\text{SiC}_2$
2965 s (dP)	2960 s	$\nu_{\text{d}}\text{CH}$	705 s (P)
2905 vs (P)	2900 w	$\nu_{\text{S}}\text{CH}$	682m(dP)
2810 vw			690w $\nu_{\text{S}}\text{SiC}_2$
			583m(P)
1412 w (dP)	1410 w	$\delta_{\text{d}}\text{CH}_3$	585vw $\nu_{\text{S}}\text{SiN}$
1405 w (P)			$\nu_{\text{S}}\text{Si-O}$
1263 w (P)	1265 s	$\delta_{\text{S}}\text{CH}_3$	431m(P)
1259 w (dP)	1255		195vs(dP)
			$\delta_{\text{S}}\text{SiC}_2$
	1090 s	$\nu_{\text{as}}\text{SiO}$	185 s (P)
	1050 s		167 s (P)
			déformation de squelette
965 vw	940 s	$\nu_{\text{as}}\text{Si-N}$	161 s (dP)
869 w (P)	870 s	$\rho_{\text{S}}\text{CH}_3$	
808 vw (P)	805 s		

TABLEAU II-4

Vibrations observées du polydiméthylsiloxazane.



- Vibrations Communes

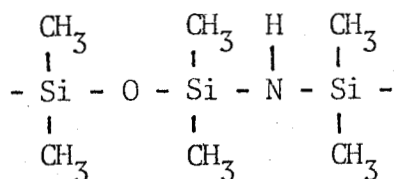
Nous retrouvons les groupements méthyle caractérisés par les vibrations de valence asymétriques de la liaison C - H ( $2960\text{ cm}^{-1}$  (IR)  $2965\text{ cm}^{-1}$  (Raman)) et symétriques  $2900\text{ cm}^{-1}$  (IR) et  $2905\text{ cm}^{-1}$  (Raman)). De même apparaissent les vibrations de déformation dégénérées ( $1410\text{ cm}^{-1}$  (IR),  $1412\text{ cm}^{-1}$  (Raman)) et symétriques ( $1260\text{ cm}^{-1}$  (IR et Raman)). L'éclatement de cette dernière bande en deux composantes faiblement associées laisse supposer la présence de plusieurs groupements  $\text{CH}_3$  sur le silicium (14).

L'existence d'un doublet  $870 - 805\text{ cm}^{-1}$  (IR),  $808 - 869\text{ cm}^{-1}$  (Raman) auquel sont attribuées les vibrations de rotation symétriques des  $\text{CH}_3$  confirme l'existence de deux de ces vibreurs par atome de silicium.

Le groupement  $\text{Si C}_2$  se manifeste par sa vibration de valence dégénérée à  $790\text{ cm}^{-1}$  (IR et Raman) en épaulement du  $\rho_s\text{CH}_3$ , et symétriquement à  $690\text{ cm}^{-1}$  (IR) et  $682\text{ cm}^{-1}$  (Raman). Nous retrouvons sa vibration de déformation à  $185 - 195\text{ cm}^{-1}$  (Raman).

- Le motif Siloxazanique :

Les ponts siloxanique et silazanique n'étant plus symétriques par suite de leur enchaînement, nous étudierons le double pont dissymétrique



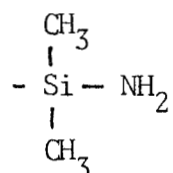
Pour la partie siloxanique on s'attend à deux vibrations de valence  $\nu_{as}$  et  $\nu_s$ . La première présente deux fortes composantes à  $1050$  et  $1090\text{ cm}^{-1}$  (IR) ce dédoublement est sans doute analogue à celui observé pour les cyclosiloxanes.

La vibration de valence symétrique apparaît elle aussi sous forme d'un doublet à  $498 - 557\text{ cm}^{-1}$  (Raman); sa correspondance en Infra-Rouge n'est pas



observée. La vibration de valence asymétrique de la partie silazanique donne une bande large et intense à  $940 \text{ cm}^{-1}$  (IR) et une très faible à  $965 \text{ cm}^{-1}$  en spectroscopie Raman. L'attribution de la vibration symétrique est plus délicate en Infra-Rouge car elle ne donne lieu qu'à une faible absorption; nous pouvons néanmoins la déceler à  $585 \text{ cm}^{-1}$ . Nous relevons bien par contre sa correspondante en Raman à  $583 \text{ cm}^{-1}$ . De plus, le pont Si - N - Si se manifeste par sa vibration de déformation à  $431 \text{ cm}^{-1}$  (Raman). La vibration de valence de la liaison N - H se révèle par une faible absorption à  $3380 \text{ cm}^{-1}$  (IR) et  $3385 \text{ cm}^{-1}$  (Raman).

- Les terminaisons :



Leur existence est confirmée par un net élargissement de la vibration correspondant à  $\nu\text{NH}$  et on peut attribuer à la très faible absorption à  $1680 \text{ cm}^{-1}$  la vibration  $\delta_{\text{as}}\text{NH}_2$ .

Il serait difficile d'en attendre davantage de la spectrométrie de vibration moléculaire pour résoudre le problème de répartition des atomes d'azote et d'oxygène dans la chaîne. Ainsi que nous le verrons un peu plus loin, la R.M.N. nous apportera des éléments de réponse complémentaires qui permettront de conclure.

A cette étape de travail, il apparaît que la présence d'un atome d'azote lié à un silicium en outre coordonné à de l'oxygène va entraîner de faibles modifications de fréquence au niveau des vibrations de valence Si - N dont les zones caractéristiques passent de  $580 - 630 \text{ cm}^{-1}$  à  $597 - 640 \text{ cm}^{-1}$ . Par contre, des levées de dégénérescence peuvent apparaître par suite de la dissymétrie de chacun des motifs.

## II - ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES SILATRANES -

Nous avons mené l'étude spectroscopique des cinq silatranes synthétisés  $N(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiR}$  avec  $R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, (\text{CH}_2)_3\text{NH}_2, \text{F}$  sous la forme de poudre polycristalline, de solution ou à l'état fondu pour le méthyl -1 silatrane, seul de ces silatranes stable au-dessus de la température de fusion.

### II.A. SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE DES SILATRANES.

Les spectres des composés à l'état de poudre polycristalline pastillée dans KBr et du polyéthylène, obtenus sur spectromètre à transformée de FOURIER BRUKER sont présentés en annexe II -A figures 6 à 10. Les fréquences correspondantes sont données tableau II-5 ci-après, avec les attributions précédemment proposées dans la littérature. Les travaux antérieurs sont anciens et axés sur l'étude de la raie de vibration de valence Si - H du hydro -1 silatrane et de ses variations selon les effets de solvant et de substituant de la cage(15-16) Seule une publication de 1966 (17) comporte une étude infra-rouge systématique entre 400 et  $1700 \text{ cm}^{-1}$ .

Or pour étudier ces composés cage il est nécessaire d'explorer une plus grande gamme de fréquences vers l'infra-rouge lointain; c'est pourquoi nous avons retenu un échantillonnage permettant l'observation de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  à  $100 \text{ cm}^{-1}$ .

Les fréquences caractéristiques des vibrations de la cage doivent se retrouver, avec des glissements plus ou moins importants, dans tous les spectres; ces valeurs communes sont regroupées dans le tableau II-6 ci-après.

L'application du concept de fréquence de groupe à ce tableau, s'appuyant sur la connaissance des spectres d'oxazolidines substituées et sur les conclusions du paragraphe I nous permettent de proposer une première série d'attributions. Les vibrations de valence C - C, C - N et C - O donnent lieu

R =	H	C H <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) NH <sub>2</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F
	115	125			154
		176			
		180			
	185	187			190
	254	240	228		239
		267			246
	280	289	281		270
	313		335		317
	345	352	356		370
					387
	448	455			449
	464	470	460		477
	486		483		
	491				490
	529				
	550	570	569	552	557
				574	
(ν Si N)	592	591		582	585
(ν <sub>s</sub> Si O)	633	630	620	619	623
					625
					633
			700	663	673
(ν <sub>as</sub> Si O)	755	757	720	715	710
					684
					740
			772	770	782
					770
					787
					790
		806	815	819	
	865	866	855	870	875
(ν C N)			880	905	890
					880
	910	911	913		905
					935
					940
(ν C C)	936	935	946	945	950
(ν Si O)	1020	1020	1020	1015	990
					1021
					1020
(ν C C)	1049	1048	1055	1047	1065
				1088	1052
					1050
	1085	1084			1098
		1099	1095	1096	1090
(ν C O)			1126		1085
					1105
					1101
	1126			1125	1115
					1115
					1145
					1144
	1168	1168	1175	1170	1165
			1256	1250	1170
					1171
			1276	1275	1240
	1270	1271	1276	1275	1275
					1275
					1290
					1320
(CH <sub>2</sub> )	1349	1340	1360	1350	1350
		1370		1380	1350
					1385
					1385
		1400	1410	1405	
					1401
					1434
	1460	1458	1456	1456	1460
					1455
					1454
		1488	1490	1480	1484
					1487
(ν Si H)	2092				
	2092	2093			
			2712		
				2807	
					2831
		2888	2882	2881	2880
		2937	2960		2940

TABEAU II - 5 VIBRATIONS I.R. POUR LES SILATRANES ETUDIES.



à absorption vers 1100, 910 et 940  $\text{cm}^{-1}$ , mais ces modes sont certainement couplés.

R = H	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	
135	187		190		
254	240		246	270	$\delta$ cycle
313		335	325	317	
345	352	356	370	370	
448	455		449		
464	470	460	462	477	
491		483	490		
550	569	552		550	$\nu$ Si O
591		582	585		
630	619	623	625	650	
	715	710	728	738	
757	770	755	773	790	
866	870	875	885		
911	905	905	916	917	$\nu$ C N
955	945	955	942		$\nu$ C O
1020	1015	1022	1020		$\nu$ Si O
1048	1047	1036	1050	1032	
1099	1096	1098	1101	1095	$\nu$ C C
1168	1170		1171	1185	
	1250		1240	1250	
1271	1275	1275	1275	1290	
1340	1350	1350	1350	1355	
1370					
	1385	1380	1385		
1400	1405			1401	
1458	1456		1454	1459	
1488	1490	1480	1484	1487	$\delta$ CH <sub>2</sub>

TABLEAU II-6

Vibrations IR communes aux cinq silatranes.

Les liaisons Si - O sont équivalentes par suite de la symétrie de type tétraèdre de la cage. La considération des fréquences de vibration Si O ne nous permet pas par conséquent de conclure comme dans le cas de cyclosiloxanes quant à une éventuelle liaison Si - N, les perturbations entraînées par cette dernière se répartissant alors de façon égale. Néanmoins, selon les résultats exposés au paragraphe précédent, nous pouvons situer  $\nu_{\text{SiO}}$

vers  $550 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_{\text{as}} \text{ Si O}$  vers  $1020 \text{ cm}^{-1}$ . Ces valeurs sont très proches de celles obtenues dans le cas dérivés oxygénés du silicium tétraédrique.

Dans le tableau II-6 nous relevons des raies situées dans la zone  $597 - 640 \text{ cm}^{-1}$  et attribuables au vu des résultats du paragraphe I à la vibration  $\nu_{\text{as}} \text{ Si N}$ . Ceci laisserait supposer une liaison Si-N forte, hypothèse en contradiction d'une part avec les données radiocristallographiques (18 à 29) établissant une distance Si ... N de plus de  $2 \text{ \AA}$ , d'autre part avec l'observation vibrationnelle de liaisons Si - O proches de celles impliquées dans un modèle de silicium tétracoordiné. Il nous est donc nécessaire de trouver d'autres argumentations.

En outre, la comparaison des spectres observés à ceux de trialkoxysilanes  $(\text{R}'\text{O})_3 \text{ Si R}$  et de la triéthanolamine ne nous fournit malheureusement guère de renseignements hormis pour la  $\nu \text{ Si O}$  et la  $\nu \text{ C N}$  vers  $600$  et  $910 \text{ cm}^{-1}$  respectivement.

S'il est impossible par une réaction chimique de substituer l'atome d'azote des silatranes (30), nous avons quand même pu obtenir, par réaction entre le méthyl-1 silatrane et un courant de chlorure d'hydrogène sec, un ammonium quaternaire par formation du chlorhydrate correspondant. Son étude spectroscopique doit faire apparaître suffisamment de modifications pour nous permettre de localiser ou non une vibration Si - N dans la zone caractéristique des silazanes ou des siloxazanes, l'atome d'azote étant bien entendu en conformation exo par suite de l'engagement de son doublet avec le proton à l'extérieur de la cage.

Le spectre infra-rouge de ce composé nouveau, enregistré entre  $4000$  et  $100 \text{ cm}^{-1}$  (figures 11 a-b en annexe II) est donc différent de celui du méthyl-1 silatrane et les fréquences relevées sont données tableau II-7 ci-après :

:		:	1276	a	:
:	150	:	1329		:
:	180	:			:
:	400	:	1407	a	(
:	450	a	1460	a	) $\delta$ CH <sub>2</sub>
:	527	:	1489	a	)
:	545	:			:
:	560	a	2890		(
:		$\nu_s$ Si O	2940		) $\nu$ CH
:	605	a	2960		(
:	779	a			)
:	917	a	3158		(
:		$\nu$ C N			)
:	1031	:	3258		(
:	1080		3290		) $\nu$ NH <sup>+</sup>
:		$\nu_{as}$ Si O			(
:	1118		3356		)
:		$\nu$ C C			(
:	1140	:			)

TABLEAU II-7

Vibrations IR du chlorhydrate de méthyl-1 silatrane et attribution.

(a : vibrations communes relevées tableau II-6)

La cage silatrane apparaît peu modifiée comme l'indique la quasi-constance de vibrations communes (tableau II-6). Nous notons par contre la disparition de la bande à  $352\text{ cm}^{-1}$  que l'on peut donc attribuer à la vibration de valence Si - N. De plus, cette raie se retrouve dans les vibrations communes aux spectres des silatranes étudiés et situées à  $345\text{ cm}^{-1}$  (R = H),  $356\text{ cm}^{-1}$  ((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> NH<sub>2</sub>) et  $370\text{ cm}^{-1}$  (OC<sub>2</sub> H<sub>5</sub> et F). Cette hypothèse d'attribution est confirmée par un article publié en 1980 (31) qui à partir de l'estimation selon le concept donneur - accepteur de l'enthalpie de formation de l'interaction Si - N en prévoit l'absorption infra-rouge entre  $320$  et  $390\text{ cm}^{-1}$ .

Par contre, nous pouvons remarquer que les raies situées dans les zones  $580 - 630$  et  $910 - 950\text{ cm}^{-1}$  sont conservées dans le spectre du chlorhydrate.

L'étude par spectroscopie infra-rouge tend ainsi à attribuer la raie située vers  $350\text{ cm}^{-1}$  à la  $\nu$ Si - N. Cette liaison est donc de plus faible énergie que celle rencontrée chez les silazanes et siloxazanes et de ce fait conciliable à la fois avec les longueurs de liaisons obtenues par radiocristallographie et avec la faible perturbation apportée aux liaisons Si - O du modèle tétraédrique.

Toutefois ces résultats demandent confirmation. Nous avons donc mené une étude en spectrométrie Raman afin de vérifier par l'étude de polarisation, cette proposition d'attribution.

## II.B. SPECTROMETRIE RAMAN DES SILATRANES.

Afin de mieux cerner les caractéristiques vibrationnelles du "tricycle" atrane, nous avons cherché comme lors de l'étude par spectroscopie infra-rouge et entre 50 et 1500  $\text{cm}^{-1}$  les fréquences communes aux spectres des poudres polycristallines (Fig. 12 à 16 en annexe II et tableau II-8) enregistrés de 0 à 3500  $\text{cm}^{-1}$  sur DILOR R.T. 30

Le tableau II-9 regroupant ces fréquences communes nous permet de relever de bonnes similitudes entre ces spectres avec de faibles différences de l'ordre de 10  $\text{cm}^{-1}$  en ce qui concerne les quatre premiers. Ceci peut dans une première approche s'interpréter en considérant les électronégativités des groupements calculées selon la méthode de SANDERSON modifiée (32) : elles ne varient que de 2,891 ( $\text{CH}_2$ ) à 4,345 ( $\text{OC}_2\text{H}_5$ ); la différence des nombres d'onde est plus marquée pour le dérivé fluoré (électronégativité du fluor : 5,75).

Les valeurs observées sont proches de celles communes aux spectres infra-rouge du tableau II-6 et l'attribution est proposée de façon analogue.

L'étude infra-rouge proposait l'absorption due à la vibration de valence Si - N vers 350  $\text{cm}^{-1}$ . Le tableau II-9 ci-après permet la mise en évidence de raies fines à 348  $\text{cm}^{-1}$  (R = H), 354  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$  et  $(\text{CH}_2)_3 \text{NH}_2$ ), 366  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{OC}_2\text{H}_5$ ) et 398  $\text{cm}^{-1}$  (F). Cette dernière laisserait alors supposer une liaison Si - N plus forte que dans les quatre autres silatranes, hypothèse qui sera confortée par les observations R.M.N. Signalons dès à pré-

	C H <sub>3</sub>	C H <sub>2</sub> N H <sub>2</sub>	O C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	R = H	C H <sub>3</sub>	C H <sub>2</sub> N H <sub>2</sub>	O C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F
	43						1127	1141	1125
	65	61	61	65	1165	1171	1172	1167	
	73		74		1240	1237	1217		
	84					1249	1248	1246	1263
	130	104			1267	1270			
184	182	174	178	168		1278	1278	1273	
		210	193				1294		
	242		237				1310		
255	264			275		1350	1350	1353	1358
	288	281				1358	1362	1362	
			329	317		1381	1384	1383	
348	354	354	366		1455	1407	1412	1439	1410
			382	398		1452	1457	1450	1450
		448		415				1463	1466
	455	455	464		1486	1487	1485	1487	1483
467	471				2084				
490		485	492	520			2800		
				534	2876	2856		2851	
593	580	581	586	564		2875	2877	2875	
	619	618	629					2883	
630				654		2892	2890	2895	2900
	696					2915	2917	2908	
	718	715	720		2928	2927	2930	2924	2936
			736	749		2948			2950
760	769	764	770	760	2967	2959	2962	2956	2967
	812					2975			
	818					3006			2990
		855				3026			
864	873	876	876	851		3040			
	881		885	902		3061			
911	908	912	914	914		3074			
942	944	941	939			3092			
		960					3287		
		996		1008			3350		
	1016	1022	1020	1033			3430		
1043	1050	1050	1050	1065					
		1066							
	1084	1087	1081						
	1094	1095	1090						
1104	1113	1115	1103	1100					

TABLEAU II-8

Fréquences RAMAN des silatranes étudiés.





R = H	CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	F	
	65	61	61	65	( δ cycle )
	73	74			
184	182	178	174	168	
253	242	237			
348	354	366	354	398	
	455		455		
467	471	464			
490		492	485		
593	580	586	581	564	v Si O
630	619	629	618		
				654	
	718	720	715		
760	769	770	764	760	
864	873	876	876	851	
	881	885			
911	908	914	912	914	v C N
942	944	939	941		v C O
	1016	1020	1022	1008	v Si O
1043	1050	1050	1050	1063	
	1084	1081	1087		
	1094	1090	1095	1094	
1104	1113	1103	1115	1106	v C C
1165	1171	1167	1172		
1240	1237	1246	1248		
1267	1270	1273		1263	
	1278		1278		
	1350	1353	1350		
	1358	1362	1362	1358	
	1381	1383	1384		
1455	1452	1450	1457	1450	δ CH <sub>2</sub>
1486	1487	1487	1486	1483	



TABLEAU II - 9 Vibrations communes aux spectres Raman des silatranes entre 50 et 1500 cm<sup>-1</sup>.

sent que la considération des glissements chimiques  $^{15}\text{N}$  et  $^{29}\text{Si}$  nous permettra de nous rendre compte que plus le substituant R est électronégatif, plus il attire vers le silicium le doublet électronique de l'azote; par suite une plus grande interaction Si - N est possible dans le fluoro-1 silatrane.

Selon l'hypothèse d'une symétrie  $C_{3v}$  pour la cage de onze atomes, symétrie gardée par les molécules à l'état gaz (33), les 27 modes normaux de vibration de la cage conduisent à la représentation irréductible suivante :  $7 A_1 + 2 A_2 + 9 E$ . Afin d'identifier les vibrations de type  $A_1$  polarisées et dont doit faire partie la vibration de valence axiale Si - N, nous avons étudié l'état de polarisation des raies des hydro et méthyl-1 silatranes en solutions benzéniques et pour le second à l'état fondu pour s'affranchir des raies du solvant.

Le tableau II-10 ci-dessous regroupe les résultats relatifs au

170	1008
222	1055
280	1085
355 P	1105 P
440	1125
470 P	1175
580 P	1250
606 P	1265
708	1280
769	1358
906 P	1458 P
944 P	1485 P

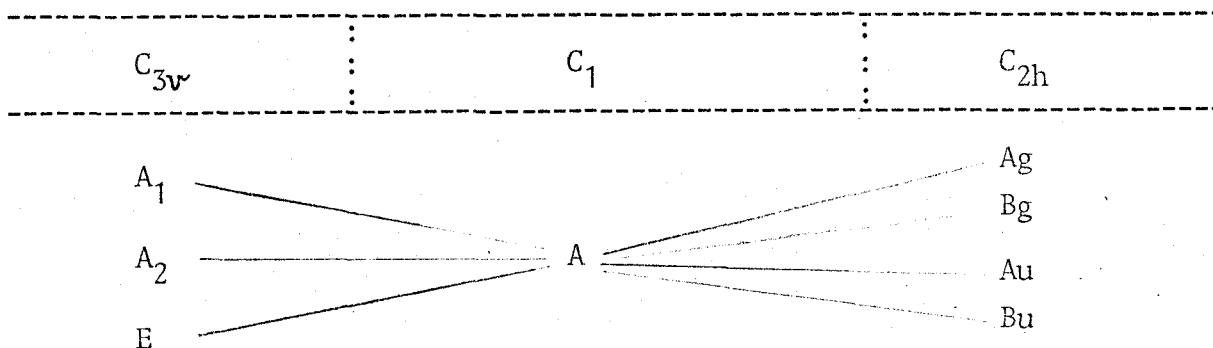
TABLEAU II - 10 Nombres d'onde Raman du méthyl-1 silatrane fondu ( $155^\circ\text{C}$ ) et état de polarisation.

méthyl-1 silatrane : en plus de 7 raies polarisées, nous en observons deux autres à 1458 et 1485  $\text{cm}^{-1}$  dues aux vibrations de déformation symétrique des groupements méthylène de la cage. La raie 355  $\text{cm}^{-1}$  attribuable à la vibration de valence Si - N totalement symétrique est quant à elle totalement polarisée.

L'attribution des modes vibrationnels de type E est plus délicate. Toutefois, on peut s'attendre à des levées de dégénérescence sous l'effet du champ cristallin dans les spectres des poudres polycristallines.

Effectivement si l'on établit le tableau de corrélation entre les groupes :

- moléculaire  $C_{3v}$
- de site :  $C_1$  car tous les atomes dans le cas du méthyl-1 silatrane par exemple, sont en position générale (28)
- facteur :  $C_{2h}$  car le groupe d'espace est  $P_2 1/n$



on peut noter un éclatement par effet de site des modes dégénérés E en quatre modes de types différents dans le groupe facteur et également une levée de l'inactivité des modes  $A_2$  donnant des modes  $A_g$  et  $B_g$  actifs en Raman,  $A_u$  et  $B_u$  actifs en infra-rouge.

Parmi les vibrations communes du Tableau II-9 on peut également relever la présence des modes de réseau à moins de 100  $\text{cm}^{-1}$  (65 et 73  $\text{cm}^{-1}$  dans le cas du méthyl-1 silatrane) dans les spectres obtenus à partir des poudres cristallines.

Les autres modes de basse fréquence (182 et 242  $\text{cm}^{-1}$ ) pourraient être de type  $A_2$  (torsions) inactives pour une symétrie  $C_{3v}$  parfaite mais que l'on observe ici, en plus de l'effet de site, par suite de la non - équivalence des trois chaînons  $O\text{CH}_2\text{CH}_2$  révélée par l'étude radiocristallographique (28) et conférant à la cage une symétrie pseudo  $C_{3v}$ . Cependant il peut également s'agir de modes de type E que l'on retrouverait à l'état fondu respectivement à 170 et 222  $\text{cm}^{-1}$ . Un calcul a priori des modes normaux, va permettre de lever cette ambiguïté et surtout de déterminer la caractéristique énergétique de la liaison Si - N.

## II.C. CALCUL A PRIORI DES MODES NORMAUX DE VIBRATION DU TRICYCLE

### SILATRANE

#### II.C.1. RAPPELS SUR L'ANALYSE DES MODES NORMAUX DE VIBRATION.

L'énergie d'une molécule de N atomes définissable lorsque cette dernière présente très peu d'interactions avec ses proches voisines, peut être décomposée en la somme de plusieurs énergies ayant des origines différentes :

- mouvement de translation
- mouvement de rotation
- mouvement de vibration
- énergie électronique.

Les mouvements de translation d'une molécule dans son ensemble étudiés par rapport à un repère fixe (X, Y, Z) peuvent être définis par trois paramètres correspondant par exemple aux trois coordonnées du centre de gravité; ceux de rotation peuvent toujours être décomposés en trois mouvements de rotation autour des trois axes principaux d'inertie, ce qui correspond à trois autres degrés de liberté. Ainsi, si l'on ne tient pas compte des mouvements des électrons (nécessitant une étude en mécanique quantique et étudiés par des

spectroscopies autres que infra-rouge et Raman), il reste  $3N - 6$  degrés de liberté pour décrire les mouvements de vibration puisque chaque molécule possède au total  $3N$  degrés de liberté, les positions relatives des  $N$  atomes étant entièrement déterminées par  $3N$  valeurs de coordonnées.

L'étude des mouvements de vibration des molécules fait appel aux lois de la mécanique classique. On peut considérer une molécule polyatomique comme un système mécanique constitué de  $N$  points pesants (atomes) reliés par des forces les maintenant près d'une position d'équilibre et assurant ainsi la stabilité de l'ensemble. Cependant pour résoudre le problème des vibrations dans un espace réduit à  $3N - 6$  dimensions, il est nécessaire de montrer que les contributions à l'énergie cinétique dues aux mouvements de translation, de rotation et de vibration sont indépendantes. Ceci est établi par les deux conditions d'ECKART :

- durant une vibration moléculaire, le centre de masse ne doit pas se déplacer (absence de moment linéaire de vibration )

- si lors d'une vibration moléculaire, les déplacements atomiques tendent à produire une rotation de la molécule, le système d'axes repérant la rotation doit se réorienter afin d'éliminer cette composante du mouvement. Il ne doit pas apparaître de moment angulaire de vibration d'ordre zéro.

Les mouvements de vibration sont étudiés par rapport à un trièdre de référence lié à la molécule afin d'éliminer les mouvements de translation et de rotation. Divers systèmes de coordonnées sont possibles mais on peut définir de façon générale les énergies cinétique et potentielle d'une molécule comme suit.

Energie cinétique :

si  $\Delta x_i$ ,  $\Delta y_i$  et  $\Delta z_i$  sont les projections du vecteur déplacement  $\Delta r_i$  de l'atome  $i$  sur les axes du trièdre de référence, l'énergie cinétique s'écrit :

$$2 T = \sum_{i=1}^N m_i \left[ \left( \frac{d \Delta x_i}{dt} \right)^2 + \left( \frac{d \Delta y_i}{dt} \right)^2 + \left( \frac{d \Delta z_i}{dt} \right)^2 \right]$$

L'introduction des coordonnées pondérées  $q_i = \sqrt{m_i} \cdot \Delta \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_i$

conduit à la forme simple:

$$2 T = \sum_{i=1}^N \dot{q}_i^2$$

$q_i$  ( $i=1, \dots, N$ ) représentant dans n'importe quel système de coordonnées indépendantes l'écart à la position d'équilibre.

Energie potentielle :

Comme l'amplitude des mouvements autour de la position d'équilibre peut être considérée comme faible, il est possible de développer l'énergie potentielle en série de TAYLOR :

$$V = V_0 + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k=1}^N \left( \frac{\partial^3 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \right)_0 q_i q_j q_k + \dots$$

$V_0$ , constante arbitraire indépendante des coordonnées  $q_i$  peut être annulée puisqu'elle n'affecte pas la vibration. De plus,  $\left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0$  dérivée de l'énergie potentielle en un point où elle est minimale (position d'équilibre) est bien sûr nulle.

Le premier terme du développement limité ne s'annulant pas est celui d'ordre deux, seul conservé dans l'approximation harmonique. Les constantes de force sont alors définies par :

$$F_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0$$

et 
$$2 V = \sum_{i,j=1}^N \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j = \sum_{i,j=1}^N F_{ij} q_i q_j$$

L'énergie cinétique peut alors s'écrire :  $2 T = \sum_{i,j=1}^N k_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j$

où les coefficients  $k_{ij}$  sont à relier à la notion de masse réduite :

$$k_{ij} = \frac{\partial^2 T}{\partial \dot{q}_i \partial \dot{q}_j}$$

L'application de l'équation de LAGRANGE

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial q_j} = 0$$

conduit à un système linéaire de N équations différentielles

$$\ddot{q}_i + \sum_{i=1}^N F_{ij} q_i = 0$$

qui admettent des solutions harmoniques du type

$$q_i = A_i \cdot \cos(\sqrt{\lambda_i} \cdot t + \phi_i)$$

où  $A_i$  est l'amplitude du mouvement d'oscillation de l'atome i autour de sa position d'équilibre,

$\lambda_i$  liée au nombre d'onde  $\bar{\nu}_i$  par :  $\lambda_i = 4\pi^2 c^2 \bar{\nu}_i^2$  et  $\phi_i$  la phase.

Le report de ces solutions dans le système d'équations différentielles conduit à :

$$\sum_{i=1}^N (F_{ij} - \delta_{ij} \cdot \lambda) \cdot A_i = 0$$

( $\delta_{ij}$  : delta KRONECKER)

Après élimination des solutions triviales  $A_i = 0$ , nous voyons que les  $\lambda_i$  doivent satisfaire à l'équation séculaire  $(F_{ij} - \delta_{ij} \cdot \lambda) = 0$ , soit sous forme matricielle :

$$|F_{ij} - E \cdot \lambda| = 0 \quad \begin{vmatrix} F_{11} - \lambda & F_{12} & \dots & F_{1N} \\ F_{21} & F_{22} - \lambda & \dots & F_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{N1} & F_{N2} & \dots & F_{NN} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

Par suite de l'égalité entre atomes des phases et des fréquences,

tous les atomes atteignent leurs positions d'équilibre et de déplacement

maximum en même temps, seules les amplitudes de ces mouvements pouvant être différentes. Un tel mode de vibration est appelé mode normal de vibration et sa fréquence fréquence normale ou fondamentale de la molécule.

La résolution du problème de calcul des fréquences fondamentales d'une molécule libre polyatomique à partir de données cinématiques (géométriques et massiques) et dynamiques connues, s'effectue en deux étapes :

- la première d'ordre analytique consiste en la formulation des éléments matriciels de l'hamiltonien vibrationnel.

- la seconde, d'ordre numérique, consiste à en trouver les valeurs numériques.

L'hamiltonien vibrationnel peut être exprimé sous forme de produit de deux matrices, constituant les éléments de l'équation déterminante qui peut s'écrire :

$$F G = \lambda E$$

où  $F$  matrice d'énergie potentielle, est uniquement fonction des grandeurs dynamiques

$G$  est la matrice d'énergie cinétique, dont les éléments sont uniquement fonction des masses et de la géométrie (données cinématiques)

et  $\lambda = 4 \pi^2 c^2 \bar{\nu}^2$

Par suite de la nature scalaire de ces énergies, les matrices correspondantes sont symétriques; mais leur produit et donc l'hamiltonien ne le sont pas. Or le temps de calcul nécessaire pour diagonaliser une matrice non symétrique est bien supérieur à celui requis par une matrice symétrique.

On cherche donc, par un système de coordonnées appropriées et divers changement de base à symétriser le produit  $F G$  avant diagonalisation.

Remarquons tout de suite que six racines (valeurs propres  $\lambda$ ) du déterminant séculaire sont nulles. Elles correspondent aux translations et rotations de la molécule prise dans son ensemble. On peut donc travailler dans



un espace à  $3N - 6$  dimensions qui ne décrit que les mouvements de vibration ou mouvements INTERNES, d'où son nom d'espace de coordonnées internes. Cependant les  $(3N - 6)^2$  éléments des matrices ne sont pas tous indépendants lorsque la molécule présente des éléments de symétrie; le choix d'une base adéquate dite "des coordonnées de symétrie" permet de réduire le nombre d'éléments.

Choix du système de coordonnées.

1. Le système de coordonnées pondérées ou de coordonnées cartésiennes conduit à des constantes de force n'ayant aucune signification pour le chimiste et non transférables à des molécules de structure proche, par suite du grand nombre de constantes de force entre atomes non liés.

2. Le système de coordonnées internes décrit la configuration interne de la molécule par les variations des longueurs de liaison  $\Delta r$ , les déformations d'angles de valence  $\Delta \alpha$ , d'angle de torsion, etc ... Comme il constitue un système de  $3N - 6$  coordonnées, les dimensions de l'espace de travail se réduisent à  $3N - 6$ .

On passe du vecteur de coordonnées cartésiennes  $X$  à  $3N$  composantes au vecteur  $R$  des coordonnées internes par la matrice  $B$  :

$$R = B \cdot X$$

Cette fois, l'expression de l'énergie potentielle dans cet espace a une signification physique simple. Les différentes constantes de force représentent les forces qui maintiennent les atomes à leur position d'équilibre :

- forces des valence orientées suivant l'axe des liaisons
- forces de déformation des angles de valence.

L'énergie potentielle s'écrit :

$$2V = \tilde{R} F R$$

ou  $\tilde{R}$  est la matrice transposée de  $R$  :

et  $F$  est une matrice carrée symétrique dont les éléments sont les constantes de force.

L'énergie cinétique est :

$$2T = \dot{\tilde{R}} G^{-1} \dot{R}$$

ou  $\dot{R}$  est la dérivée de R par rapport au temps et G est une matrice carrée et symétrique déduite de la matrice M par  $G = B M^{-1} B$

M étant la matrice diagonale d'ordre 3N dont les éléments sont les masses atomiques, chacune d'elles étant répétée 3 fois.

L'application de l'équation de Lagrange dans cet espace

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{R}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial R_i} = 0 \quad \text{conduit à l'équation séculaire}$$

$$G F L = L \Lambda$$

où  $\Lambda$  est une matrice diagonale contenant les valeurs propres  $\lambda_i$  et L est la matrice des vecteurs propres.

Mais ni F ni G ne sont diagonales et l'équation séculaire reste de degré élevé car le déterminant séculaire n'est par conséquent ni diagonal ni factorisable en sous-déterminants d'ordre peu élevé.

3. Il est possible de choisir un système de coordonnées dites normales, issues des coordonnées internes bien adaptées à l'approche chimique de la structure moléculaire et telles que les matrices intervenant dans l'expression des énergies cinétique et potentielle soient diagonales. Par suite le déterminant séculaire ne comportera pas de termes extradiagonaux.

Dans un premier temps on diagonalise G par une transformation orthogonale :

$$\tilde{L}_G G L_G = \Lambda_G$$

La matrice de transformation  $L_G^\circ$  est définie par  $L_G^\circ = L_G \Lambda_G^{1/2}$ ,

ce qui permet d'écrire la transformation par  $L_G^\circ$  de G en matrice unité :

$$\tilde{L}_G^\circ G L_G^\circ = E$$

Dans un deuxième temps, on transforme  $F$  par  $L_G^\circ$  en une matrice symétrique :

$$F_C = \tilde{L}_G^\circ F L_G^\circ$$

que l'on diagonalise ensuite pour obtenir  $\Lambda_C$  et  $L_C$

$$\tilde{L}_C F_C L_C = \Lambda_C$$

Ainsi l'expression de l'équation séculaire dans l'espace  $R$  des coordonnées internes conduit à  $\Lambda$  et  $L$

$$\Lambda = \Lambda_C$$

$$L = L_G^\circ L_C$$

La matrice  $L$  des vecteurs propres permet ainsi de définir à partir de l'espace  $R$ , le vecteur  $Q$  de coordonnées normales

$$R = L Q$$

Les coordonnées de ce vecteur décrivent les modes normaux de vibration et peuvent ainsi servir à visualiser les déplacements relatifs des atomes au sein d'une molécule.

Cependant, il n'est pas pour l'instant possible de mener à bien les calculs par suite de leur complexité; de plus l'espace des modes normaux ne possède pas la propriété de transférabilité car les coordonnées normales sont très spécifiques du cas particulier étudié et les constantes de force établies ne sont pas adaptables à d'autres molécules.

4. Le système de coordonnées de symétrie définit un espace intermédiaire entre ceux des coordonnées internes et normales. Il est en effet possible de déterminer mathématiquement un système de coordonnées construites à partir de coordonnées internes et qui permettent la factorisation du déterminant séculaire. La théorie des groupes qui prend en compte les éléments de symétrie des molécules polyatomiques permet cette détermination.

Pour décrire les mouvements de vibration, on retient les combinaisons linéaires de coordonnées internes telles qu'elles donnent lieu aux mêmes représentations irréductibles que les vibrations qu'elles décrivent. Ces combinaisons linéaires, de même symétrie que les vibrations qu'elles expriment, sont appelées coordonnées de symétrie.

Dans leur choix, on peut suivre certaines conditions exposées par T. SHIMANOUCI :

- les coordonnées doivent être indépendantes les unes des autres
- la liaison entre les coordonnées de symétrie et les coordonnées cartésiennes doit être simple puisque l'énergie est d'abord définie sur la base de coordonnées cartésiennes
- il est préférable que les coordonnées de symétrie soient plus ou moins proches des coordonnées normales puisque dans ce cas les constantes de force non diagonales  $F_{ij}$  deviennent petites par rapport aux constantes diagonales  $F_{ii}$ . Alors, chacune de ces coordonnées est un vecteur propre dont la valeur propre correspond à la fréquence. L'attribution des spectres infra-rouge et Raman devient ainsi plus simple.
- il est également préférable que les coordonnées soient symétriques, antisymétriques ou dégénérées par rapport aux opérations de symétrie locale, ce qui augmente la transférabilité des constantes de force.
- ces coordonnées ne doivent pas nécessairement être symétriques, antisymétriques ou dégénérées par rapport aux opérations de symétrie de toute la molécule.

On passe des coordonnées internes aux coordonnées de symétrie par la relation  $S = U \cdot R$

où  $U$  est la matrice orthonormée de transformation

$$\tilde{U} \cdot U = E \quad , \quad \text{d'où} \quad R = \tilde{U} \cdot S$$

L'énergie potentielle  $2V = \tilde{R} F R$  devient :

$$2V = \tilde{S} U F \tilde{U} S = \tilde{S} F_S S \quad \text{où} \quad F_S = U F \tilde{U}$$

L'énergie cinétique  $2T = \tilde{R} G^{-1} \dot{R}$  devient :

$$2T = \tilde{S} U G^{-1} \tilde{U} \dot{S} = \tilde{S} G_S^{-1} \dot{S} \quad \text{où} \quad G_S = U G \tilde{U}$$

La matrice produit  $G_S F_S$  est similaire à  $G F$  :

$$G_S F_S = U G \tilde{U} U F \tilde{U} = U G F \tilde{U}$$

Les valeurs propres sont conservées :

$$L_S^{-1} G_S F_S L_S = L_S^{-1} U G F \tilde{U} L_S = \Lambda$$

et les vecteurs propres  $L_S$  sont tels que :

$$L = \tilde{U} L_S$$

Bien que l'on n'atteigne pas la situation idéale des coordonnées normales où  $F$  et  $G$  sont des matrices diagonales, le choix du système de coordonnées de symétrie constitue un réel progrès car les termes non diagonaux n'apparaissent plus qu'entre les coordonnées de même espèce de symétrie.

Ainsi, dans le cas d'une symétrie  $C_{3v}$  par exemple, la matrice  $F$  est décomposée en trois sous-matrices carrées correspondant aux modes de types  $A_1$ ,  $A_2$  et  $E$ .

### II.C.2. NOTION DE REDONDANCE.

Alors que les conditions d'ECKART permettent d'établir qu'une molécule à  $N$  atomes possède  $3N - 6$  degrés de liberté de vibration et déterminent ainsi la dimension de l'espace d'étude en coordonnées normales, la description géométrique première est effectuée dans l'espace cartésien par  $3N$  coordonnées.

Il y a donc surabondance de données; le fait qu'elles ne soient pas indépendantes nous amène à considérer 6 relations, indépendantes entre elles et identiquement nulles du type :

$$\sum_{i=1}^N a_i - x_i = 0$$

qui sont les conditions de redondance.

Dans le système de coordonnées internes le problème est moins net. Effectivement, le nombre de coordonnées n'est pas strictement lié à N, d'où un nombre variable de relations de redondance exprimées à partir des coordonnées internes. La détermination des conditions de redondance ne peut être effectuée dans le cas général que de façon très abstraite; il est nécessaire de tenir compte de toutes les particularités d'une molécule.

Dans notre étude nous sommes confrontés à deux types essentiels de redondance :

- la redondance de cycle qui concerne tous les atomes ainsi que toutes les coordonnées internes définies sur ce cycle
- la redondance autour d'un atome et qui ne concerne que lui (et ses substituants) en étant indifférente au reste de la molécule. Ce cas est souvent appelé redondance "arbre".

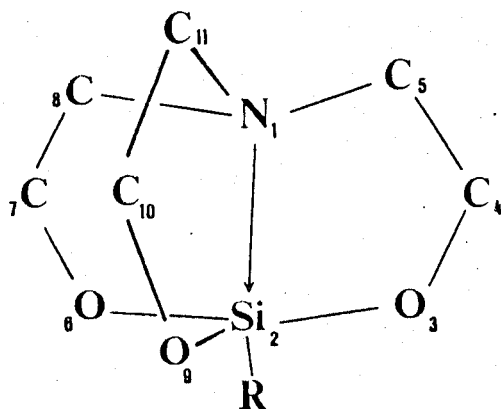
### II.C.3. CALCUL DES MODES NORMAUX DE VIBRATION DU TRICYCLE

#### SILATRANE.

Le calcul a priori des modes normaux de vibration est un problème compliqué, ne serait-ce que par suite des redondances liées à la structure tricyclique. Cette complexité nous a donc conduit à limiter cette étude à la cage dans le but d'établir les paramètres du squelette que sont les coordonnées de symétrie et les constantes de force.

Coordonnées cartésiennes.

La figure II - d ci-contre rappelle la structure du motif ainsi que la numérotation des atomes utilisée dans la suite du travail.



La géométrie choisie est celle établie pour la molécule libre par les travaux de QUANG SHEN et R.L. HILDERBRANDT (33) en diffraction d'électrons en phase gazeuse. Certains paramètres ont subi quelques approximations dans le but justifié par la suite de donner au motif tricyclique la symétrie  $C_{3v}$ .

Les cycles pentaatomiques sont considérés comme plans, déduits les uns des autres par une rotation de  $120^\circ$  et définis par les longueurs et angles suivants :

Si - N	2,453	Å	N Si O	$80,5^\circ$
Si - O	1,656	Å	Si O C	$127,3^\circ$
O - C	1,42	Å	O C C	$117,9^\circ$
C - C	1,57	Å	C C N	$109,4^\circ$
C - N	1,458	Å	C N Si	$104,9^\circ$

Coordonnées internes.

Pour les vibrations du motif il faut introduire 47 coordonnées internes (34). Les 13 vibrations d'élongation, 21 de déformation et 13 de torsion sont présentées tableau II-11 ci-après.

	Elongation	Déformation	Torsion (axe)	
1	$N_1 C_5$	14 $C_5 N_1 Si_2$	35	$N_1 C_5$
2	$N_1 Si_2$	15 $N_1 Si_2 O_3$	36	$N_1 Si_2$
3	$Si_2 O_3$	16 $Si_2 O_3 C_4$	37	$Si_2 O_3$
4	$O_3 C_4$	17 $O_3 C_4 C_5$	38	$O_3 C_4$
5	$C_4 C_5$	18 $C_4 C_5 N_1$	39	$C_4 C_5$
6	$Si_2 O_6$	19 $N_1 Si_2 O_6$	40	$Si_2 O_6$
7	$O_6 C_7$	20 $Si_2 O_6 C_7$	41	$O_6 C_7$
8	$C_7 C_8$	21 $O_6 C_7 C_8$	42	$C_7 C_8$
9	$N_1 C_8$	22 $C_7 C_8 N_1$	43	$N_1 C_8$
10	$Si_2 O_9$	23 $C_8 N_1 Si_2$	44	$Si_2 O_9$
11	$O_9 C_{10}$	24 $N_1 Si_2 O_9$	45	$O_9 C_{10}$
12	$C_{10} C_{11}$	25 $Si_2 O_9 C_{10}$	46	$C_{10} C_{11}$
13	$N_1 C_{11}$	26 $O_9 C_{10} C_{11}$	47	$N_1 C_{11}$
		27 $C_{10} C_{11} N_1$		
		28 $C_{11} N_1 Si_2$		
		29 $C_8 N_1 C_5$		
		30 $C_5 N_1 C_{11}$		
		31 $C_{11} N_1 C_8$		
		32 $O_6 Si_2 O_3$		
		33 $O_3 Si_2 O_9$		
		34 $O_9 Si_2 O_6$		

TABLEAU II-11

Coordonnées internes de la cage silatrane.

Pour le motif à 11 atomes, le nombre de degrés de liberté vibrationnelle est 27; on a donc 20 coordonnées surabondantes qu'il est nécessaire d'éliminer en résolvant le problème des redondances.

Afin de ne pas traiter directement ce problème dans l'espace à 47 dimensions, on peut tirer avantage des approximations effectuées sur la géométrie de la cage, prise comme étant de symétrie  $C_{3v}$ , pour construire des combinaisons linéaires de coordonnées internes d'espèces  $A_1$ ,  $A_2$  et E (tableau II-12 ci-après)



ce qui diminue la dimension des équations à résoudre.

A<sub>1</sub>

$$\begin{aligned} s_1 &= 1 \times (1) + 1 \times (9) + 1 \times (13) \\ s_2 &= 1 \times (3) + 1 \times (6) + 1 \times (10) \\ s_3 &= 1 \times (4) + 1 \times (7) + 1 \times (11) \\ s_4 &= 1 \times (5) + 1 \times (8) + 1 \times (12) \\ s_5 &= 1 \times (2) \\ s_6 &= 1 \times (14) + 1 \times (23) + 1 \times (28) \\ s_7 &= 1 \times (16) + 1 \times (20) + 1 \times (25) \\ s_8 &= 1 \times (17) + 1 \times (21) + 1 \times (26) \\ s_9 &= 1 \times (18) + 1 \times (22) + 1 \times (27) \\ s_{10} &= 1 \times (15) + 1 \times (19) + 1 \times (24) \\ s_{11} &= 1 \times (29) + 1 \times (30) + 1 \times (31) \\ s_{12} &= 1 \times (32) + 1 \times (33) + 1 \times (34) \end{aligned}$$

A<sub>2</sub>

$$\begin{aligned} s_{13} &= 1 \times (36) \\ s_{14} &= 1 \times (37) + 1 \times (40) + 1 \times (44) \\ s_{15} &= 1 \times (38) + 1 \times (41) + 1 \times (45) \\ s_{16} &= 1 \times (39) + 1 \times (42) + 1 \times (46) \\ s_{17} &= 1 \times (35) + 1 \times (43) + 1 \times (47) \end{aligned}$$

E

$$\begin{aligned} s_{18} &= 2 \times (1) - 1 \times (9) - 1 \times (13) \\ s_{19} &= 1 \times (9) - 1 \times (13) \\ s_{20} &= 2 \times (3) - 1 \times (6) - 1 \times (10) \\ s_{21} &= 1 \times (6) - 1 \times (10) \\ s_{22} &= 2 \times (4) - 1 \times (7) - 1 \times (11) \\ s_{23} &= 1 \times (7) - 1 \times (11) \end{aligned}$$

E

$$\begin{aligned} s_{24} &= 2 \times (5) - 1 \times (8) - 1 \times (12) \\ s_{25} &= 1 \times (8) - 1 \times (12) \\ s_{26} &= 2 \times (14) - 1 \times (23) - 1 \times (28) \\ s_{27} &= 1 \times (23) - 1 \times (28) \\ s_{28} &= 2 \times (16) - 1 \times (20) - 1 \times (25) \\ s_{29} &= 1 \times (20) - 1 \times (25) \\ s_{30} &= 2 \times (17) - 1 \times (21) - 1 \times (26) \\ s_{31} &= 1 \times (21) - 1 \times (26) \\ s_{32} &= 2 \times (18) - 1 \times (22) - 1 \times (27) \\ s_{33} &= 1 \times (22) - 1 \times (27) \\ s_{34} &= 2 \times (15) - 1 \times (19) - 1 \times (24) \\ s_{35} &= 1 \times (19) - 1 \times (24) \\ s_{36} &= 2 \times (29) - 1 \times (30) - 1 \times (31) \\ s_{37} &= 1 \times (30) - 1 \times (31) \\ s_{38} &= 2 \times (32) - 1 \times (33) - 1 \times (34) \\ s_{39} &= 1 \times (33) - 1 \times (34) \\ s_{40} &= 2 \times (37) - 1 \times (40) - 1 \times (44) \\ s_{41} &= 1 \times (40) - 1 \times (44) \\ s_{42} &= 2 \times (38) - 1 \times (41) - 1 \times (45) \\ s_{43} &= 1 \times (41) - 1 \times (45) \\ s_{44} &= 2 \times (39) - 1 \times (42) - 1 \times (46) \\ s_{45} &= 1 \times (42) - 1 \times (46) \\ s_{46} &= 2 \times (35) - 1 \times (43) - 1 \times (47) \\ s_{47} &= 1 \times (43) - 1 \times (47) \end{aligned}$$

TABLEAU II-12

Combinaisons linéaires des coordonnées internes  
tenant compte de la symétrie.



### Détermination des redondances.

Les 27 coordonnées de l'espace réduit se répartissent en 7  $A_1$ , 2  $A_2$  et 9 E. Il nous faut donc déterminer 5 relations de redondance de type  $A_1$ , 3 de type  $A_2$  et 6 de type E; on retrouve 3 fois les 6 redondances habituelles par cycle (35) et les deux redondances arbre de l'azote et du silicium.

Le programme REDOND (36) construit ces coordonnées identiquement nulles (tableau II-13) par combinaison linéaire des relations définies au tableau II-12. Il établit simultanément 27 coordonnées indépendantes (tableau II-14) orthogonales aux relations de redondance. C'est dans la base réduite définie par ces 27 coordonnées qu'est résolue l'équation séculaire.

### Construction du champ de forces.

MILLS (37) a montré que l'élimination des termes du premier ordre dans l'approximation quadratique de l'énergie potentielle n'est vraie que dans l'espace à  $3N - 6$  dimensions.

La définition du champ de forces doit donc se faire dans l'espace réduit afin d'éviter l'introduction de constantes de tension interne telles que le  $\kappa$  des tétraédres ou le  $\chi$  des cycles (38).

Nous avons donc associé à chaque coordonnée réduite une constante de force diagonale et défini pour chaque espèce de symétrie des interactions entre coordonnées. Ceci conduit à un ensemble de 112 constantes de force. Cette démarche sur des composés de cette structure étant originale, on ne trouve dans la littérature aucune référence permettant de disposer de valeurs numériques. Néanmoins, afin d'initialiser le calcul et dans une approximation très grossière, nous avons utilisé comme données pour les constantes diagonales certains résultats du champ UREY-BRADLEY ou de valence, ceci dans la mesure où on parvient à mettre en évidence dans la coordonnée réduite  $S$  la prépondérance

A<sub>1</sub>

$$R_1 = 0.104 s_1 - 0.102 s_2 - 0.080 s_3 + 0.022 s_4 + 0.068 s_5 - 0.174 s_6 - 0.547 s_7 \\ - 0.451 s_8 - 0.290 s_9 - 0.570 s_{10} + 0.118 s_{11} + 0.111 s_{12}$$

$$R_2 = -0.332 s_1 + 0.334 s_2 + 0.196 s_3 - 0.148 s_4 - 0.082 s_5 - 0.420 s_6 \\ + 0.243 s_7 - 0.141 s_8 - 0.613 s_9 + 0.207 s_{10} + 0.168 s_{11} + 0.090 s_{12}$$

$$R_3 = 0.057 s_1 - 0.027 s_2 - 0.276 s_3 - 0.285 s_4 + 0.565 s_5 + 0.160 s_6 - 0.135 s_7 \\ - 0.386 s_8 - 0.132 s_9 + 0.489 s_{10} - 0.218 s_{11} - 0.153 s_{12}$$

$$R_4 = -0.040 s_1 + 0.042 s_2 + 0.006 s_3 - 0.040 s_4 + 0.030 s_5 + 0.590 s_6 \\ + 0.015 s_7 - 0.054 s_8 - 0.098 s_9 + 0.050 s_{10} + 0.794 s_{11} + 0.012 s_{12}$$

$$R_5 = -0.029 s_1 + 0.042 s_2 - 0.080 s_3 - 0.138 s_4 + 0.214 s_5 + 0.145 s_6 \\ + 0.186 s_7 + 0.025 s_8 + 0.052 s_9 - 0.099 s_{10} - 0.129 s_{11} + 0.917 s_{12}$$

A<sub>2</sub>

$$R_6 = 0.853 s_{13} + 0.160 s_{14} - 0.262 s_{15} - 0.421 s_{16} - 0.004 s_{17}$$

$$R_7 = 0.196 s_{13} + 0.707 s_{14} + 0.619 s_{15} + 0.280 s_{16} - 0.004 s_{17}$$

$$R_8 = 0.309 s_{13} - 0.274 s_{14} - 0.019 s_{15} + 0.526 s_{16} + 0.744 s_{17}$$

E

$$R_9 = -0.002 s_{18} + 0.016 s_{19} - 0.007 s_{20} - 0.020 s_{21} + 0.074 s_{22} + 0.021 s_{23} \\ + 0.092 s_{24} + 0.047 s_{25} + 0.096 s_{26} - 0.021 s_{27} - 0.078 s_{28} - 0.038 s_{29} \\ + 0.015 s_{30} + 0.021 s_{31} - 0.041 s_{32} + 0.022 s_{33} - 0.045 s_{34} + 0.004 s_{35} \\ + 0.241 s_{36} + 0.307 s_{37} - 0.236 s_{38} - 0.250 s_{39} + 0.144 s_{40} - 0.166 s_{41} \\ + 0.075 s_{42} + 0.379 s_{43} - 0.003 s_{44} + 0.669 s_{45} + 0.003 s_{46} + 0.214 s_{47}$$



$$\begin{aligned}
R_{10} = & -0.011 s_{18} - 0.012 s_{19} + 0.015 s_{20} + 0.010 s_{21} - 0.028 s_{22} + 0.024 s_{23} \\
& -0.049 s_{24} + 0.016 s_{25} + 0.037 s_{26} + 0.103 s_{27} + 0.036 s_{28} - 0.072 s_{29} \\
& - 0.021 s_{30} - 0.064 s_{31} - 0.012 s_{32} - 0.093 s_{33} - 0.030 s_{34} - 0.044 s_{35} \\
& + 0.273 s_{36} - 0.208 s_{37} - 0.199 s_{38} + 0.203 s_{39} - 0.016 s_{40} + 0.197 s_{41} \\
& - 0.493 s_{42} + 0.142 s_{43} - 0.659 s_{44} + 0.039 s_{45} - 0.156 s_{46} - 0.006 s_{47}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
R_{11} = & 0.147 s_{18} + 0.001 s_{19} - 0.143 s_{20} - 0.002 s_{21} - 0.126 s_{22} + 0.006 s_{23} \\
& + 0.016 s_{24} + 0.009 s_{25} - 0.119 s_{26} - 0.009 s_{27} - 0.591 s_{28} - 0.007 s_{29} \\
& - 0.471 s_{30} + 0.003 s_{31} - 0.235 s_{32} - 0.0002 s_{33} - 0.496 s_{34} + 0.011 s_{35} \\
& - 0.009 s_{36} - 0.065 s_{37} + 0.014 s_{38} + 0.091 s_{39} + 0.038 s_{40} - 0.059 s_{41} \\
& + 0.007 s_{42} - 0.111 s_{43} - 0.011 s_{44} - 0.018 s_{45} + 0.009 s_{46} + 0.155 s_{47}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
R_{12} = & 0.002 s_{18} + 0.284 s_{19} - 0.0006 s_{20} - 0.270 s_{21} - 0.009 s_{22} - 0.284 s_{23} \\
& 0.010 s_{24} - 0.024 s_{25} + 0.012 s_{26} + 0.254 s_{27} - 0.0002 s_{28} - 0.601 s_{29} \\
& - 0.009 s_{30} - 0.426 s_{31} - 0.0009 s_{32} + 0.060 s_{33} - 0.010 s_{34} - 0.360 s_{35} \\
& - 0.058 s_{36} + 0.017 s_{37} + 0.069 s_{38} - 0.016 s_{39} + 0.015 s_{40} + 0.037 s_{41} \\
& + 0.082 s_{42} + 0.019 s_{43} + 0.058 s_{44} + 0.0005 s_{45} - 0.061 s_{46} + 0.003 s_{47}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
R_{13} = & -0.071 s_{18} + 0.0009 s_{19} + 0.035 s_{20} - 0.0006 s_{21} + 0.330 s_{22} - 0.003 s_{23} \\
& + 0.338 s_{24} - 0.003 s_{25} - 0.459 s_{26} + 0.002 s_{27} + 0.120 s_{28} - 0.0006 s_{29} \\
& + 0.415 s_{30} - 0.003 s_{31} + 0.110 s_{32} + 0.0004 s_{33} - 0.590 s_{34} - 0.005 s_{35} \\
& - 0.021 s_{36} - 0.029 s_{37} + 0.030 s_{38} + 0.041 s_{39} - 0.012 s_{40} + 0.084 s_{41} \\
& - 0.008 s_{42} + 0.041 s_{43} - 0.0002 s_{44} - 0.008 s_{45} + 0.002 s_{46} + 0.009 s_{47}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
R_{14} = & -0.004 s_{18} + 0.088 s_{19} + 0.005 s_{20} - 0.121 s_{21} - 0.005 s_{22} + 0.205 s_{23} \\
& - 0.011 s_{24} + 0.368 s_{25} + 0.011 s_{26} - 0.034 s_{27} + 0.009 s_{28} + 0.046 s_{29} \\
& - 0.006 s_{30} + 0.483 s_{31} - 0.007 s_{32} + 0.425 s_{33} - 0.008 s_{34} - 0.585 s_{35} \\
& - 0.052 s_{36} - 0.0005 s_{37} + 0.095 s_{38} - 0.011 s_{39} - 0.045 s_{40} + 0.036 s_{41} \\
& - 0.013 s_{42} + 0.007 s_{43} - 0.059 s_{44} - 0.004 s_{45} - 0.144 s_{46} + 0.023 s_{47}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
R_{15} = & 0.290 s_{18} + 0.003 s_{19} - 0.296 s_{20} - 0.004 s_{21} - 0.147 s_{22} + 0.007 s_{23} \\
& + 0.161 s_{24} + 0.011 s_{25} + 0.521 s_{26} - 0.006 s_{27} - 0.144 s_{28} - 0.007 s_{29} \\
& + 0.225 s_{30} + 0.007 s_{31} + 0.620 s_{32} + 0.004 s_{33} - 0.206 s_{34} + 0.006 s_{35} \\
& + 0.004 s_{36} - 0.037 s_{37} - 0.010 s_{38} + 0.040 s_{39} + 0.037 s_{40} - 0.023 s_{41} \\
& + 0.010 s_{42} - 0.059 s_{43} - 0.010 s_{44} - 0.044 s_{45} + 0.005 s_{46} + 0.023 s_{47}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
R_{16} = & -0.0006 s_{18} + 0.142 s_{19} + 0.0005 s_{20} - 0.130 s_{21} + 0.0008 s_{22} - 0.188 s_{23} \\
& + 0.0004 s_{24} - 0.070 s_{25} - 0.001 s_{26} + 0.678 s_{27} - 0.0002 s_{28} + 0.165 s_{29} \\
& - 0.0002 s_{30} + 0.193 s_{31} - 0.001 s_{32} + 0.469 s_{33} - 0.00001 s_{34} + 0.418 s_{35} \\
& + 0.012 s_{36} - 0.007 s_{37} - 0.008 s_{38} + 0.005 s_{39} + 0.036 s_{40} - 0.002 s_{41} \\
& + 0.011 s_{42} - 0.002 s_{43} - 0.029 s_{44} - 0.0003 s_{45} - 0.038 s_{46} + 0.002 s_{47}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
R_{17} = & -0.024 s_{18} + 0.099 s_{19} + 0.022 s_{20} - 0.112 s_{21} + 0.031 s_{22} + 0.037 s_{23} \\
& + 0.011 s_{24} + 0.167 s_{25} - 0.067 s_{26} - 0.153 s_{27} + 0.044 s_{28} - 0.170 s_{29} \\
& + 0.039 s_{30} + 0.071 s_{31} - 0.008 s_{32} + 0.144 s_{33} + 0.071 s_{34} + 0.064 s_{35} \\
& + 0.266 s_{36} - 0.198 s_{37} - 0.430 s_{38} + 0.259 s_{39} + 0.505 s_{40} - 0.108 s_{41} \\
& + 0.153 s_{42} - 0.165 s_{43} + 0.047 s_{44} - 0.140 s_{45} + 0.387 s_{46} - 0.024 s_{47}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
R_{18} = & -0.087 s_{18} - 0.008 s_{19} + 0.095 s_{20} + 0.008 s_{21} - 0.008 s_{22} + 0.010 s_{23} \\
& - 0.115 s_{24} + 0.002 s_{25} + 0.232 s_{26} - 0.046 s_{27} + 0.174 s_{28} + 0.014 s_{29} \\
& - 0.004 s_{30} + 0.010 s_{31} - 0.086 s_{32} - 0.005 s_{33} - 0.086 s_{34} + 0.078 s_{35} \\
& - 0.157 s_{36} - 0.223 s_{37} + 0.226 s_{38} + 0.409 s_{39} + 0.115 s_{40} + 0.429 s_{41} \\
& + 0.157 s_{42} + 0.174 s_{43} + 0.133 s_{44} + 0.185 s_{45} + 0.040 s_{46} + 0.514 s_{47}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
R_{19} = & 0.011 s_{18} + 0.073 s_{19} - 0.009 s_{20} - 0.063 s_{21} - 0.023 s_{22} - 0.122 s_{23} \\
& - 0.016 s_{24} - 0.069 s_{25} + 0.035 s_{26} - 0.074 s_{27} - 0.016 s_{28} + 0.030 s_{29} \\
& - 0.024 s_{30} + 0.011 s_{31} + 0.003 s_{32} + 0.171 s_{33} - 0.034 s_{34} - 0.073 s_{35} \\
& + 0.020 s_{36} + 0.012 s_{37} - 0.088 s_{38} + 0.044 s_{39} - 0.486 s_{40} + 0.091 s_{41} \\
& - 0.381 s_{42} + 0.117 s_{43} + 0.199 s_{44} + 0.074 s_{45} + 0.683 s_{46} - 0.013 s_{47}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
R_{20} = & - 0.067 s_{18} + 0.001 s_{19} + 0.054 s_{20} + 0.002 s_{21} + 0.148 s_{22} - 0.025 s_{23} \\
& + 0.110 s_{24} - 0.031 s_{25} + 0.058 s_{26} + 0.041 s_{27} + 0.055 s_{28} - 0.002 s_{29} \\
& + 0.120 s_{30} - 0.033 s_{31} - 0.053 s_{32} - 0.014 s_{33} + 0.115 s_{34} - 0.050 s_{35} \\
& - 0.009 s_{36} - 0.042 s_{37} + 0.061 s_{38} + 0.070 s_{39} - 0.157 s_{40} - 0.522 s_{41} \\
& - 0.177 s_{42} - 0.477 s_{43} - 0.112 s_{44} + 0.055 s_{45} - 0.003 s_{46} + 0.577 s_{47}
\end{aligned}$$

TABLEAU II-13

Expression des 20 coordonnées redondantes.



A<sub>1</sub>

$$s_1 = -0.716 s_1 + 0.545 s_2 + 0.125 s_3 + 0.245 s_4 - 0.014 s_5 - 0.113 s_6 \\ + 0.037 s_7 - 0.208 s_8 + 0.124 s_9 + 0.160 s_{10} + 0.092 s_{11} + 0.088 s_{12}$$

$$s_2 = -0.141 s_1 + 0.068 s_2 + 0.578 s_3 + 0.423 s_4 + 0.576 s_5 + 0.110 s_6 \\ - 0.178 s_7 + 0.243 s_8 - 0.126 s_9 - 0.049 s_{10} - 0.089 s_{11} - 0.027 s_{12}$$

$$s_3 = -0.397 s_1 + 0.212 s_2 - 0.511 s_3 + 0.639 s_4 - 0.050 s_5 - 0.071 s_6 \\ - 0.204 s_7 - 0.050 s_8 + 0.106 s_9 + 0.219 s_{10} + 0.058 s_{11} + 0.120 s_{12}$$

$$s_4 = -0.341 s_1 + 0.642 s_2 + 0.117 s_3 - 0.271 s_4 - 0.135 s_5 + 0.333 s_6 - 0.151 s_7 \\ - 0.167 s_8 - 0.230 s_9 - 0.245 s_{10} - 0.271 s_{11} - 0.135 s_{12}$$

$$s_5 = -0.054 s_1 + 0.002 s_2 - 0.215 s_3 + 0.320 s_4 + 0.107 s_5 + 0.253 s_6 \\ + 0.638 s_7 - 0.232 s_8 - 0.272 s_9 - 0.387 s_{10} - 0.206 s_{11} - 0.213 s_{12}$$

$$s_6 = -0.136 s_1 + 0.338 s_2 - 0.446 s_3 - 0.218 s_4 + 0.324 s_5 - 0.161 s_6 \\ - 0.045 s_7 + 0.604 s_8 - 0.141 s_9 - 0.257 s_{10} + 0.131 s_{11} - 0.141 s_{12}$$

$$s_7 = -0.213 s_1 - 0.013 s_2 + 0.051 s_3 - 0.079 s_4 + 0.392 s_5 - 0.409 s_6 \\ + 0.286 s_7 - 0.269 s_8 + 0.566 s_9 - 0.173 s_{10} + 0.333 s_{11} - 0.095 s_{12}$$

A<sub>2</sub>

$$s_8 = -0.010 s_{13} - 0.383 s_{14} + 0.687 s_{15} - 0.557 s_{16} + 0.266 s_{17}$$

$$s_9 = -0.372 s_{13} - 0.503 s_{14} + 0.273 s_{15} + 0.397 s_{16} - 0.613 s_{17}$$

$$s_{10} = -0.314 s_{18} + 0.234 s_{19} + 0.372 s_{20} + 0.277 s_{21} - 0.196 s_{22} \\ - 0.146 s_{23} - 0.099 s_{24} - 0.074 s_{25} - 0.179 s_{26} - 0.133 s_{27}$$



$$\begin{aligned}
& + 0.204 s_{28} + 0.152 s_{29} - 0.172 s_{30} - 0.128 s_{31} + 0.238 s_{32} + 0.177 s_{33} \\
& - 0.092 s_{34} - 0.068 s_{35} - 0.221 s_{36} - 0.095 s_{37} - 0.343 s_{38} - 0.148 s_{39} \\
& + 0.046 s_{40} - 0.062 s_{41} - 0.072 s_{42} + 0.096 s_{43} + 0.055 s_{44} - 0.074 s_{45} \\
& - 0.156 s_{46} + 0.210 s_{47}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S_{11} = & - 0.234 s_{18} + 0.314 s_{19} - 0.277 s_{20} + 0.372 s_{21} + 0.146 s_{22} - 0.196 s_{23} \\
& + 0.074 s_{24} - 0.099 s_{25} + 0.133 s_{26} - 0.179 s_{27} - 0.152 s_{28} + 0.204 s_{29} \\
& + 0.128 s_{30} - 0.172 s_{31} - 0.177 s_{32} + 0.238 s_{33} + 0.068 s_{34} - 0.092 s_{35} \\
& - 0.095 s_{36} + 0.221 s_{37} - 0.148 s_{38} + 0.343 s_{39} + 0.062 s_{40} + 0.046 s_{41} \\
& - 0.096 s_{42} - 0.072 s_{43} + 0.074 s_{44} + 0.055 s_{45} - 0.210 s_{46} - 0.156 s_{47}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S_{12} = & - 0.013 s_{18} - 0.0001 s_{19} - 0.108 s_{20} + 0.0008 s_{21} + 0.500 s_{22} - 0.004 s_{23} \\
& - 0.553 s_{24} + 0.004 s_{25} - 0.258 s_{26} + 0.002 s_{27} - 0.285 s_{28} + 0.002 s_{29} \\
& - 0.042 s_{30} + 0.0003 s_{31} + 0.425 s_{32} - 0.003 s_{33} + 0.161 s_{34} - 0.001 s_{35} \\
& + 0.071 s_{36} + 0.126 s_{37} + 0.004 s_{38} + 0.007 s_{39} + 0.001 s_{40} + 0.148 s_{41} \\
& - 0.0002 s_{42} - 0.027 s_{43} - 0.0002 s_{44} - 0.024 s_{45} + 0.001 s_{46} + 0.181 s_{47}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S_{13} = & - 0.0001 s_{18} + 0.013 s_{19} - 0.0008 s_{20} - 0.108 s_{21} + 0.004 s_{22} + 0.500 s_{23} \\
& - 0.004 s_{24} - 0.553 s_{25} - 0.002 s_{26} - 0.258 s_{27} - 0.002 s_{28} - 0.285 s_{29} \\
& - 0.0003 s_{30} - 0.042 s_{31} + 0.003 s_{32} + 0.425 s_{33} + 0.001 s_{34} + 0.161 s_{35} \\
& + 0.126 s_{36} - 0.071 s_{37} + 0.007 s_{38} - 0.004 s_{39} - 0.148 s_{40} + 0.001 s_{41} \\
& + 0.027 s_{42} - 0.0002 s_{43} + 0.024 s_{44} - 0.0002 s_{45} - 0.181 s_{46} + 0.001 s_{47}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S_{14} = & - 0.065 s_{18} + 0.032 s_{19} + 0.221 s_{20} + 0.107 s_{21} + 0.516 s_{22} + 0.250 s_{23} \\
& + 0.410 s_{24} + 0.199 s_{25} + 0.233 s_{26} + 0.113 s_{27} - 0.213 s_{28} - 0.103 s_{29} \\
& - 0.191 s_{30} - 0.093 s_{31} - 0.020 s_{32} - 0.010 s_{33} + 0.191 s_{34} + 0.093 s_{35} \\
& - 0.269 s_{36} - 0.182 s_{37} - 0.131 s_{38} - 0.089 s_{39} - 0.032 s_{40} + 0.066 s_{41} \\
& - 0.075 s_{42} + 0.155 s_{43} + 0.058 s_{44} - 0.119 s_{45} + 0.013 s_{46} - 0.026 s_{47}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S_{15} = & - 0.032 s_{18} + 0.065 s_{19} - 0.107 s_{20} + 0.221 s_{21} - 0.250 s_{22} + 0.516 s_{23} \\
& - 0.199 s_{24} + 0.410 s_{25} - 0.113 s_{26} + 0.233 s_{27} + 0.103 s_{28} - 0.213 s_{29}
\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
& + 0.093 s_{30} - 0.191 s_{31} + 0.010 s_{32} - 0.020 s_{33} - 0.093 s_{34} + 0.191 s_{35} \\
& - 0.182 s_{36} + 0.269 s_{37} - 0.089 s_{38} + 0.131 s_{39} - 0.066 s_{40} - 0.032 s_{41} \\
& - 0.155 s_{42} - 0.075 s_{43} + 0.119 s_{44} + 0.058 s_{45} + 0.026 s_{46} + 0.013 s_{47}
\end{aligned}$$

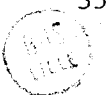
$$\begin{aligned}
S_{16} = & - 0.007 s_{18} + 0.001 s_{19} + 0.067 s_{20} - 0.011 s_{21} + 0.332 s_{22} - 0.055 s_{23} \\
& - 0.494 s_{24} + 0.082 s_{25} + 0.404 s_{26} - 0.067 s_{27} + 0.220 s_{28} - 0.036 s_{29} \\
& + 0.009 s_{30} - 0.002 s_{31} - 0.198 s_{32} + 0.033 s_{33} - 0.435 s_{34} + 0.072 s_{35} \\
& - 0.060 s_{36} - 0.159 s_{37} - 0.039 s_{38} - 0.104 s_{39} - 0.045 s_{40} - 0.275 s_{41} \\
& - 0.001 s_{42} - 0.006 s_{43} + 0.002 s_{44} + 0.013 s_{45} - 0.040 s_{46} - 0.244 s_{47}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S_{17} = & - 0.001 s_{18} - 0.007 s_{19} + 0.011 s_{20} + 0.067 s_{21} + 0.055 s_{22} + 0.332 s_{23} \\
& - 0.082 s_{24} - 0.494 s_{25} + 0.067 s_{26} + 0.404 s_{27} + 0.036 s_{28} + 0.220 s_{29} \\
& + 0.002 s_{30} + 0.009 s_{31} - 0.033 s_{32} - 0.198 s_{33} - 0.072 s_{34} - 0.435 s_{35} \\
& - 0.159 s_{36} + 0.060 s_{37} - 0.104 s_{38} + 0.039 s_{39} + 0.275 s_{40} - 0.045 s_{41} \\
& + 0.006 s_{42} - 0.001 s_{43} - 0.013 s_{44} + 0.002 s_{45} + 0.244 s_{46} - 0.040 s_{47}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S_{18} = & - 0.282 s_{18} + 0.004 s_{19} + 0.308 s_{20} + 0.004 s_{21} - 0.130 s_{22} - 0.002 s_{23} \\
& - 0.193 s_{24} - 0.003 s_{25} + 0.020 s_{26} + 0.0003 s_{27} - 0.477 s_{28} - 0.007 s_{29} \\
& + 0.650 s_{30} + 0.009 s_{31} - 0.295 s_{32} - 0.004 s_{33} + 0.102 s_{34} + 0.001 s_{35} \\
& - 0.044 s_{36} - 0.074 s_{37} - 0.013 s_{38} - 0.022 s_{39} - 0.0001 s_{40} + 0.009 s_{41} \\
& - 0.001 s_{42} + 0.100 s_{43} + 0.0009 s_{44} - 0.066 s_{45} - 0.0004 s_{46} + 0.031 s_{47}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S_{19} = & - 0.004 s_{18} + 0.282 s_{19} - 0.004 s_{20} + 0.308 s_{21} + 0.002 s_{22} - 0.130 s_{23} \\
& + 0.003 s_{24} - 0.193 s_{25} - 0.0003 s_{26} + 0.020 s_{27} + 0.007 s_{28} - 0.477 s_{29} \\
& - 0.009 s_{30} + 0.650 s_{31} + 0.004 s_{32} - 0.295 s_{33} - 0.001 s_{34} + 0.102 s_{35} \\
& - 0.074 s_{36} + 0.044 s_{37} - 0.022 s_{38} + 0.013 s_{39} - 0.009 s_{40} - 0.0001 s_{41} \\
& - 0.100 s_{42} - 0.001 s_{43} - 0.066 s_{44} + 0.0009 s_{45} - 0.031 s_{46} - 0.0004 s_{47}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S_{20} = & - 0.186 s_{18} + 0.547 s_{19} - 0.146 s_{20} - 0.431 s_{21} + 0.060 s_{22} + 0.177 s_{23} \\
& + 0.011 s_{24} + 0.032 s_{25} - 0.003 s_{26} - 0.009 s_{27} + 0.093 s_{28} + 0.274 s_{29} \\
& + 0.012 s_{30} + 0.034 s_{31} - 0.120 s_{32} - 0.351 s_{33} + 0.018 s_{34} + 0.053 s_{35}
\end{aligned}$$



$$+ 0.159 s_{36} - 0.032 s_{37} - 0.194 s_{38} + 0.039 s_{39} - 0.216 s_{40} + 0.073 s_{41}$$

$$+ 0.043 s_{42} - 0.015 s_{43} + 0.178 s_{44} - 0.061 s_{45} - 0.195 s_{46} + 0.066 s_{47}$$

$$s_{21} = - 0.547 s_{18} - 0.186 s_{19} - 0.431 s_{20} + 0.146 s_{21} + 0.177 s_{22} - 0.060 s_{23}$$

$$+ 0.032 s_{24} - 0.011 s_{25} - 0.009 s_{26} + 0.003 s_{27} + 0.274 s_{28} - 0.093 s_{29}$$

$$+ 0.034 s_{30} - 0.012 s_{31} - 0.351 s_{32} + 0.119 s_{33} + 0.053 s_{34} - 0.018 s_{35}$$

$$+ 0.032 s_{36} + 0.159 s_{37} - 0.039 s_{38} - 0.194 s_{39} + 0.073 s_{40} + 0.216 s_{41}$$

$$- 0.015 s_{42} - 0.043 s_{43} - 0.061 s_{44} - 0.178 s_{45} + 0.066 s_{46} + 0.194 s_{47}$$

$$s_{22} - 0.229 s_{18} + 0.359 s_{19} + 0.237 s_{20} + 0.372 s_{21} + 0.073 s_{22} + 0.115 s_{23}$$

$$+ 0.041 s_{24} + 0.064 s_{25} + 0.031 s_{26} + 0.048 s_{27} + 0.043 s_{28} + 0.068 s_{29}$$

$$- 0.077 s_{30} - 0.120 s_{31} + 0.019 s_{32} + 0.030 s_{33} - 0.016 s_{34} - 0.025 s_{35}$$

$$+ 0.498 s_{36} + 0.022 s_{37} + 0.506 s_{38} + 0.022 s_{39} + 0.026 s_{40} - 0.017 s_{41}$$

$$+ 0.105 s_{42} - 0.067 s_{43} - 0.065 s_{44} + 0.041 s_{45} + 0.168 s_{46} - 0.107 s_{47}$$

$$s_{23} = - 0.359 s_{18} - 0.229 s_{19} + 0.372 s_{20} - 0.237 s_{21} + 0.115 s_{22} - 0.073 s_{23}$$

$$+ 0.064 s_{24} - 0.041 s_{25} + 0.048 s_{26} - 0.031 s_{27} + 0.068 s_{28} - 0.043 s_{29}$$

$$- 0.120 s_{30} + 0.077 s_{31} + 0.030 s_{32} - 0.019 s_{33} - 0.025 s_{34} + 0.016 s_{35}$$

$$- 0.022 s_{36} + 0.498 s_{37} - 0.022 s_{38} + 0.506 s_{39} - 0.017 s_{40} - 0.026 s_{41}$$

$$- 0.067 s_{42} - 0.105 s_{43} + 0.041 s_{44} + 0.065 s_{45} - 0.107 s_{46} - 0.168 s_{47}$$

$$s_{24} = - 0.004 s_{18} + 0.051 s_{19} + 0.009 s_{20} + 0.129 s_{21} + 0.00007 s_{22} + 0.001 s_{23}$$

$$+ 0.0004 s_{24} + 0.006 s_{25} + 0.002 s_{26} + 0.027 s_{27} - 0.002 s_{28} - 0.030 s_{29}$$

$$+ 0.001 s_{30} + 0.017 s_{31} - 0.0002 s_{32} - 0.003 s_{33} - 0.0008 s_{34} - 0.011 s_{35}$$

$$- 0.135 s_{36} + 0.066 s_{37} - 0.246 s_{38} + 0.120 s_{39} - 0.440 s_{40} + 0.032 s_{41}$$

$$+ 0.656 s_{42} - 0.047 s_{43} - 0.475 s_{44} + 0.034 s_{45} + 0.165 s_{46} - 0.012 s_{47}$$

$$s_{25} = - 0.051 s_{18} + 0.004 s_{19} - 0.129 s_{20} + 0.009 s_{21} - 0.001 s_{22} + 0.00007 s_{23}$$

$$- 0.006 s_{24} + 0.0004 s_{25} - 0.027 s_{26} + 0.002 s_{27} + 0.030 s_{28} - 0.002 s_{29}$$

$$- 0.017 s_{30} + 0.001 s_{31} + 0.003 s_{32} - 0.0002 s_{33} + 0.011 s_{34} - 0.0008 s_{35}$$

$$+ 0.066 s_{36} + 0.135 s_{37} + 0.246 s_{38} + 0.246 s_{39} - 0.032 s_{40} - 0.440 s_{41}$$

$$+ 0.047 s_{42} + 0.656 s_{43} - 0.034 s_{44} - 0.475 s_{45} + 0.012 s_{46} + 0.165 s_{47}$$



$$\begin{aligned}
S_{26} = & - 0.123 s_{18} - 0.345 s_{19} - 0.010 s_{20} + 0.271 s_{21} + 0.002 s_{22} - 0.043 s_{23} \\
& - 0.0006 s_{24} + 0.016 s_{25} - 0.010 s_{26} + 0.274 s_{27} + 0.002 s_{28} - 0.045 s_{29} \\
& - 0.0002 s_{30} + 0.006 s_{31} + 0.001 s_{32} - 0.035 s_{33} + 0.007 s_{34} - 0.201 s_{35} \\
& + 0.421 s_{36} - 0.263 s_{37} - 0.260 s_{38} + 0.163 s_{39} - 0.291 s_{40} - 0.010 s_{41} \\
& + 0.122 s_{42} + 0.004 s_{43} + 0.432 s_{44} + 0.015 s_{45} - 0.242 s_{46} - 0.009 s_{47}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S_{27} = & - 0.345 s_{18} + 0.012 s_{19} - 0.271 s_{20} - 0.010 s_{21} + 0.043 s_{22} + 0.002 s_{23} \\
& - 0.016 s_{24} - 0.0006 s_{25} - 0.274 s_{26} - 0.010 s_{27} + 0.045 s_{28} + 0.002 s_{29} \\
& - 0.006 s_{30} - 0.0002 s_{31} + 0.035 s_{32} + 0.001 s_{33} + 0.201 s_{34} + 0.007 s_{35} \\
& - 0.263 s_{36} - 0.421 s_{37} + 0.163 s_{38} + 0.260 s_{39} + 0.010 s_{40} - 0.291 s_{41} \\
& - 0.004 s_{42} + 0.122 s_{43} - 0.015 s_{44} + 0.432 s_{45} + 0.009 s_{46} - 0.242 s_{47}
\end{aligned}$$

TABLEAU II-14

Expression des 27 coordonnées de symétrie réduites.

d'une coordonnée  $s$  reliée à la coordonnée interne. Cette identification est souvent possible dans le bloc  $A_1$  de coordonnées totalement symétriques, par exemple :  $S_1 = 0,716.s_1$  décrit assez bien la coordonnée de valence C N.  
Calcul des fréquences et raffinement du champ de forces.

Le programme LSMB (39) calcule 27 fréquences qu'il est possible de rapprocher de l'hypothèse d'attribution faite précédemment. Puis par ajustement par moindres carrés on peut améliorer la coïncidence entre nombres d'onde calculés et observés. Cela a pour effet de mieux déterminer le champ de forces du motif tricyclique.

Les résultats sont donc de deux natures :

- tout d'abord les fréquences calculées, comparées aux observées ainsi que la description approximative des modes par la distribution d'énergie potentielle (tableau II-15 ci-dessous)

Espèces	Mode	Fréquences		Distribution d'Energie Potentielle (Z)
		observées	calculées	
$A_1$	$\nu_1$	1104	1104	70 $S_3$ , 23 $S_5$
	$\nu_2$	942	942	81 $S_6$ , 8 $S_7$
	$\nu_3$	911	911	66 $S_7$ , 20 $S_3$
	$\nu_4$	630	630	33 $S_2$ , 27 $S_4$ , 19 $S_1$ , 10 $S_5$
	$\nu_5$	593	593	50 $S_4$ , 34 $S_1$
	$\nu_6$	467	467	31 $S_5$ , 16 $S_7$ , 13 $S_3$ , 12 $S_4$ , 11 $S_1$ , 10 $S_6$
	$\nu_7$	348	348	31 $S_2$ , 24 $S_6$ , 16 $S_1$ , 15 $S_3$ , 14 $S_5$
$A_2$	$\nu_8$	-	326	66 $S_8$ , 34 $S_9$
	$\nu_9$	-	166	55 $S_9$ , 45 $S_8$
E	$\nu_{10}$	1165	1166	73 ( $S_{26} + S_{27}$ ), 10 ( $S_{10} + S_{11}$ )
	$\nu_{11}$	-	1084	63 ( $S_{12} + S_{13}$ ), 15 ( $S_{26} + S_{27}$ ), 9 ( $S_{20} + S_{21}$ )
	$\nu_{12}$	1043	1042	63 ( $S_{18} + S_{19}$ ), 22 ( $S_{12} + S_{13}$ ), 14 ( $S_{10} + S_{11}$ ) 11 ( $S_{14} + S_{15}$ )
	$\nu_{13}$	760	761	53 ( $S_{14} + S_{15}$ ), 22 ( $S_{12} + S_{13}$ ), 12 ( $S_{20} + S_{21}$ )
	$\nu_{14}$	-	657	51 ( $S_{20} + S_{21}$ ), 23 ( $S_{26} + S_{27}$ ), 10 ( $S_{14} + S_{15}$ ) 8 ( $S_{22} + S_{23}$ )
	$\nu_{15}$	490	491	48 ( $S_{10} + S_{11}$ ), 41 ( $S_{18} + S_{19}$ )
	$\nu_{16}$	-	362	56 ( $S_{24} + S_{25}$ ), 19 ( $S_{20} + S_{21}$ ), 17 ( $S_{26} + S_{27}$ ) 10 ( $S_{22} + S_{23}$ ), 8 ( $S_{14} + S_{15}$ )
	$\nu_{17}$	253	252	44 ( $S_{16} + S_{17}$ ), 27 ( $S_{12} + S_{13}$ ), 12 ( $S_{20} + S_{21}$ ), 6 ( $S_{26} + S_{27}$ )
	$\nu_{18}$	184	183	29 ( $S_{24} + S_{25}$ ), 25 ( $S_{22} + S_{23}$ ), 21 ( $S_{10} + S_{11}$ ), 13 ( $S_{14} + S_{15}$ ), 6 ( $S_{18} + S_{19}$ )

- puis le champ de forces (tableau II-16) qui avec la définition de l'espace à 3N - 6 dimensions (tableau II-14) caractérise complètement les vibrations du motif.

A <sub>1</sub>							A <sub>2</sub>												
	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>	S <sub>6</sub>	S <sub>7</sub>		S <sub>8</sub>	S <sub>9</sub>									
								S <sub>8</sub>	0,05	-0,05									
								S <sub>9</sub>		0,21									
S <sub>1</sub>	4,28	0,59	0,28	0,40	0,17	0,85	-0,27												
S <sub>2</sub>		2,31	0,58	0,04	0,03	-0,69	0,20												
S <sub>3</sub>			3,16	0,26	0,75	0,23	0,09												
S <sub>4</sub>				3,41	-0,14	0,92	0,09												
S <sub>5</sub>					0,89	-0,02	-0,02												
S <sub>6</sub>						1,85	0,05												
S <sub>7</sub>							0,81												
	S <sub>10</sub>	S <sub>11</sub>	S <sub>12</sub>	S <sub>13</sub>	S <sub>14</sub>	S <sub>15</sub>	S <sub>16</sub>	S <sub>17</sub>	S <sub>18</sub>	S <sub>19</sub>	S <sub>20</sub>	S <sub>21</sub>	S <sub>22</sub>	S <sub>23</sub>	S <sub>24</sub>	S <sub>25</sub>	S <sub>26</sub>	S <sub>27</sub>	
S <sub>10</sub>	2,14	0	-0,28	-0,21	0,37	0,07	0,02	0,02	0,85	0,62	-0,49	-0,34	1,12	0,42	0,31	-0,35	0,02	-0,02	
S <sub>11</sub>		2,14	0,21	-0,28	-0,07	0,37	-0,02	0,02	-0,82	0,85	-0,34	0,49	0,42	-1,12	0,35	0,31	0,02	0,02	
S <sub>12</sub>			1,85	0	-0,32	0,16	1,19	0,19	0,01	-0,0002	0,14	0,43	-0,03	-0,05	-0,007	0,11	0,002	0,04	
S <sub>13</sub>				1,85	-0,16	-0,32	-0,19	1,19	0,0002	0,01	0,43	-0,14	-0,05	0,03	-0,11	-0,002	-0,04	0,002	
S <sub>14</sub>					2,57	0	-0,29	-0,20	-0,32	-0,01	-0,12	-0,12	0,57	0,35	0,19	-0,33	-0,06	0,15	
S <sub>15</sub>						2,57	0,20	-0,29	0,01	-0,02	-0,12	0,12	0,35	-0,57	0,33	0,19	-0,15	-0,06	
S <sub>16</sub>							1,71	0	0,32	-0,06	-0,04	-0,23	-0,09	-0,21	-0,002	-0,02	0,01	0,04	
S <sub>17</sub>								1,71	0,06	0,32	-0,23	0,04	-0,21	0,09	0,02	-0,002	-0,04	0,01	
S <sub>18</sub>									1,23	0	-0,12	-0,33	0,41	0,62	0,02	-0,28	-0,003	-0,12	
S <sub>19</sub>										1,23	-0,33	0,12	0,62	-0,41	0,28	0,02	0,12	-0,003	
S <sub>20</sub>											2,58	0	-0,06	0,02	-0,22	0,06	-0,89	0,34	
S <sub>21</sub>												2,58	-0,02	-0,06	0,06	0,22	0,34	0,89	
S <sub>22</sub>													2,57	0	0,08	-0,04	0,44	-0,30	
S <sub>23</sub>														2,57	-0,04	-0,08	-0,30	-0,44	
S <sub>24</sub>															0,23	0	-0,02	0,003	
S <sub>25</sub>																0,23	-0,003	-0,02	
S <sub>26</sub>																	1,36	0	
S <sub>27</sub>																			1,36

TABLEAU II-16

Description matricielle du champ de forces.

C'est de ces deux types de résultats que nous allons discuter.

DISCUSSION

En rapprochant les modes observés des calculés on relève une coïncidence remarquable pour 13 valeurs (au cm<sup>-1</sup> près) et on s'aperçoit que quelques modes E non détectés sont théoriquement proches de raies A<sub>1</sub> intenses et seront par conséquent sans doute masqués par ces dernières.

D'autre part, le but des travaux antérieurs était de proposer une attribution, réalisée le plus souvent à l'aide du concept de fréquence de groupe. Pour certains modes c'était possible par suite de la contribution déterminante d'une coordonnée reliée à une coordonnée interne, par exemple :  $1104 \text{ cm}^{-1}$  de type  $A_1$  dû à 70% à  $S_3$  relié principalement à  $s_4$  et à la vibration de valence CC. Pour d'autres, comme les deux fréquences  $A_1$  :  $467$  et  $348 \text{ cm}^{-1}$ , nous relevons une contribution de toutes les coordonnées : il s'agit de mouvements d'ensemble ce qui explique les difficultés d'attribution avant ce travail.

La complexité du motif rend donc délicate l'attribution intrinsèque d'une vibration à une liaison.

Mais la vibration de valence de la liaison Si-N décrite par la coordonnée interne n° 2 (tableau II-12) en  $s_5$  de type  $A_1$  correspond essentiellement à la coordonnée  $S_2$  et pour une moindre part à  $S_6$  et  $S_7$ .  $S_2$  et  $S_6$  étant responsables de 55% de l'énergie potentielle du mode  $\nu_7$  type  $A_1$  ( $348 \text{ cm}^{-1}$ ) nous vérifions bien que notre attribution à cette vibration de valence est valable. Compte tenu des approximations, la constante diagonale de valence correspondante est de  $2,31 \text{ m dyne/\AA}$  alors que celle calculée pour l'hexaméthylidisilazane  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$  est de  $3,84 \text{ m dyne/\AA}$  (40). Ceci montre la moins grande force des liaisons Si - N dans les silatranes que dans les silazanes (de l'ordre de la moitié)

L'ensemble des calculs va nous permettre maintenant d'interpréter les spectres des molécules substituées en mettant à profit la transférabilité des paramètres caractéristiques de la cage.

Nous interprétons les spectres de l'hydro- et du méthyl-1 silatranes en superposant les fréquences caractéristiques bien connues dues aux groupements méthylène à celles de la cage que nous venons de calculer, puis en y ajoutant celles

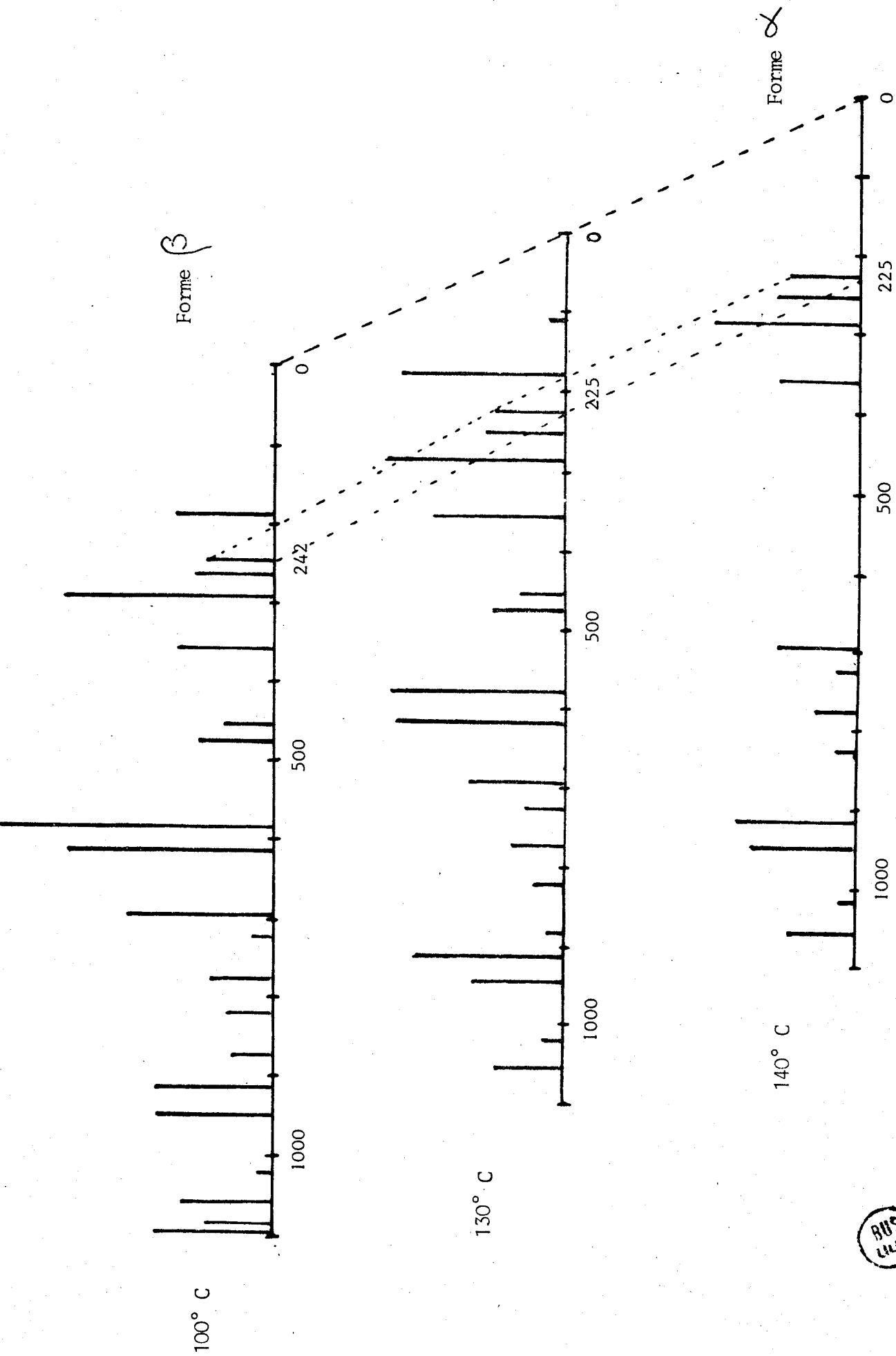
dues aux substituants du silicium. Cette interprétation d'ensemble, jamais réalisée précédemment est donnée tableau II-17 ci-dessous.

R = H	CH <sub>3</sub>	Attribution
	2975	
	2959	Elongation dégénérée CH <sub>3</sub>
2967	2948	
2929	2927	Elongation antisymétrique CH <sub>2</sub>
	2915	
	2892	Elongation symétrique CH <sub>3</sub>
2876	2875	Elongation symétrique CH <sub>2</sub>
	2866	Elongation Si - H
2784		
1486	1487	Cisaillement CH <sub>2</sub>
1456	1452	Déformation dégénérée CH <sub>3</sub>
	1407	Déformation symétrique CH <sub>3</sub>
	1381	
	1358	
	1350	Rotation CH <sub>2</sub>
	1278	
1267	1270	
	1249	Torsion CH <sub>2</sub>
1240	1237	
1165	1171	ν 10 (E)
1104	1113	ν 1 (A <sub>1</sub> )
	1094	
	1084	Balancement CH <sub>3</sub>
1043	1050	ν 12 (E)
	1016	
942	944	ν 2 (A <sub>1</sub> )
911	908	ν 3 (A <sub>1</sub> )
	881	
864	873	Balancement CH <sub>2</sub>
	818	
	812	
760	769	ν 13 (E)
	718	
	696	
630	619	ν 4 (A <sub>1</sub> ) Elongation Si - CH <sub>3</sub>
593	580	ν 5 (A <sub>1</sub> )
490	471	ν 15 (E)
467	455	ν 6 (A <sub>1</sub> )
338	354	ν 7 (A <sub>1</sub> )
	288	Torsion Si - C
253	264	ν 17 (E)
	242	
184	182	ν 18 (E)

TABLEAU II-17

Attributions d'ensemble des vibrations de l'hydro-  
ét du méthyl-1 silatranes.

Signalons que nous avons tenté de mettre en évidence le dimorphisme cristallin signalé par D. SCHMID (41) pour le méthyl-1 silatrane. Bien que nous ayons vérifié par analyse enthalpique différentielle la température de transition : 389° K, nous n'avons jamais pu mettre en évidence une variation



BUS  
VILLE

FIGURE II - e SCHEMA DES SPECTRES RAMAN DU METHYL-1 SILATRANE A DIFFERENTES TEMPERATURES.



des spectres Raman. La figure II-e qui rassemble les observations (spectres fig. 18 en annexe II-A) ne révèle que de faibles différences, un des déplacements les plus importants intervenant pour la raie à  $242\text{cm}^{-1}$  ( $100^\circ\text{C}$ ) qui migre à  $225\text{cm}^{-1}$  ( $132$  et  $140^\circ\text{C}$ ) et  $222\text{cm}^{-1}$  ( $155^\circ\text{C}$ ).

## CONCLUSION

Après cette étude spectroscopique, nous sommes en mesure d'affirmer l'existence d'une liaison intra-cage Si - N, forte, montrant que le silicium a une coordinence 5 dans les silatranes. Nous avons pu proposer une fréquence vers  $350\text{cm}^{-1}$  pour la vibration caractéristique de la liaison Si - N, cette fréquence variant légèrement suivant la nature du substituant porté par le silicium. Une telle structure doit amener des localisations électroniques particulières sur les atomes de silicium, d'azote et même de carbone. De ce fait nous avons entrepris une étude parallèle en Résonance Magnétique Multinucléaire afin non seulement de vérifier nos résultats spectroscopiques mais également de déterminer les répartitions des charges électroniques sur cette liaison Si - N.

## DEUXIEME PARTIE

### RESONANCE MAGNETIQUE MULTINUCLEAIRE

Il nous a été nécessaire de procéder au préalable à une étude systématique des glissements chimiques. L'étude plus particulière des silatranes nous a amenés à nous intéresser aux noyaux  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  et  $^{29}\text{Si}$ . Nos premiers travaux, publiés dès 1978, portaient à cet effet sur les R.M.N.  $^{15}\text{N}$  et  $^{29}\text{Si}$ , noyaux dont l'étude est difficile par suite du signe de leurs rapports gyromagnétiques.

#### I - R.M.N. DES SILAZANES, SILOXANES ET SILOXAZANES.

Par un type de raisonnement semblable à celui de la première partie, nous développons ici l'étude structurale des motifs silazanique  $\text{>Si} - \text{NH}$ , siloxanique  $\text{>Si} - \text{O}'$  et siloxazanique  $\text{>O} - \text{Si} - \text{NH}$ .

##### I.A. SILAZANES

L'utilisation des spectres  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  et  $^{29}\text{Si}$  correspondant aux noyaux constitutifs des alkylsilazanes va nous permettre de mieux connaître leurs structures et environnements. Commençons par présenter l'ensemble des résultats noyau par noyau.

##### I.A.1. $^1\text{H}$

C'est de loin le noyau le plus étudié avant ce travail et nous pouvons rassembler les valeurs de glissements chimiques  $\delta^1\text{H}$  en plages caractéristiques de certains environnements (42 à 95). Le diagramme ci-après (figure II-f) révèle la différenciation de six types de protons.

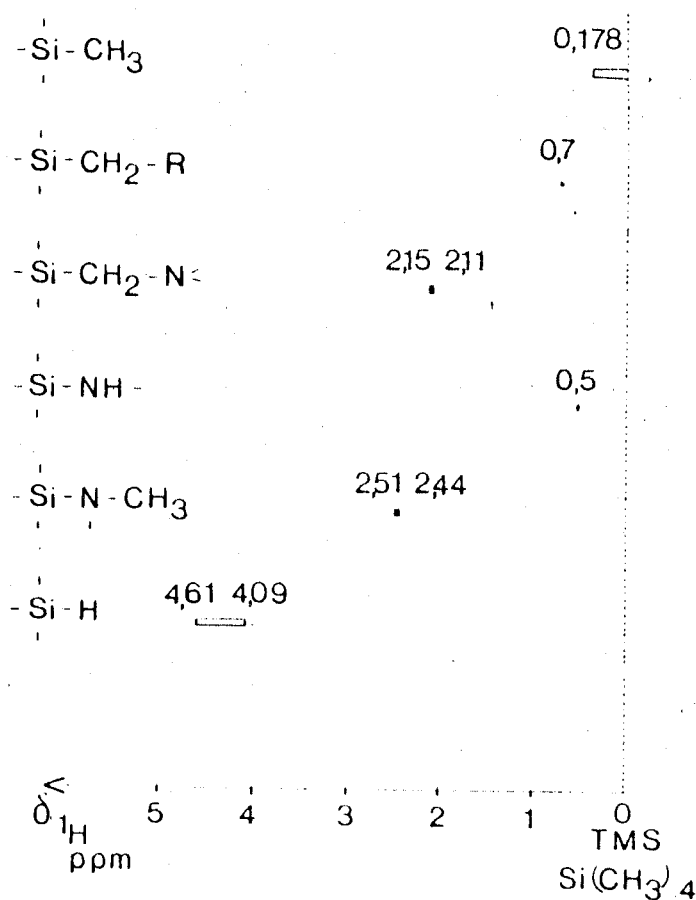


FIGURE II - f

DIFFERENCIATION DES PROTONS EN CHIMIE  
ORGANOSILICIEE PAR R.M.N. <sup>1</sup>H.

L'exploitation des résultats fournis par la R.M.N. du proton seul est malheureusement très limitée d'une part en raison de la faible gamme des glissements chimiques de l'ordre de 10 ppm contre 400 pour <sup>29</sup>Si et 930 pour <sup>15</sup>N (96) et d'autre part en raison de l'impossibilité de distinguer des environnements très peu différents comme un atome de silicium portant deux ou trois groupements méthyle.

I.A.2. <sup>13</sup>C.

Cette distinction et d'autres seront possibles par l'enregistrement des spectres R.M.N. <sup>13</sup>C où les glissements chimiques (97 à 101) prennent des valeurs caractéristiques pour les environnements représentés figure II-g ci-après :

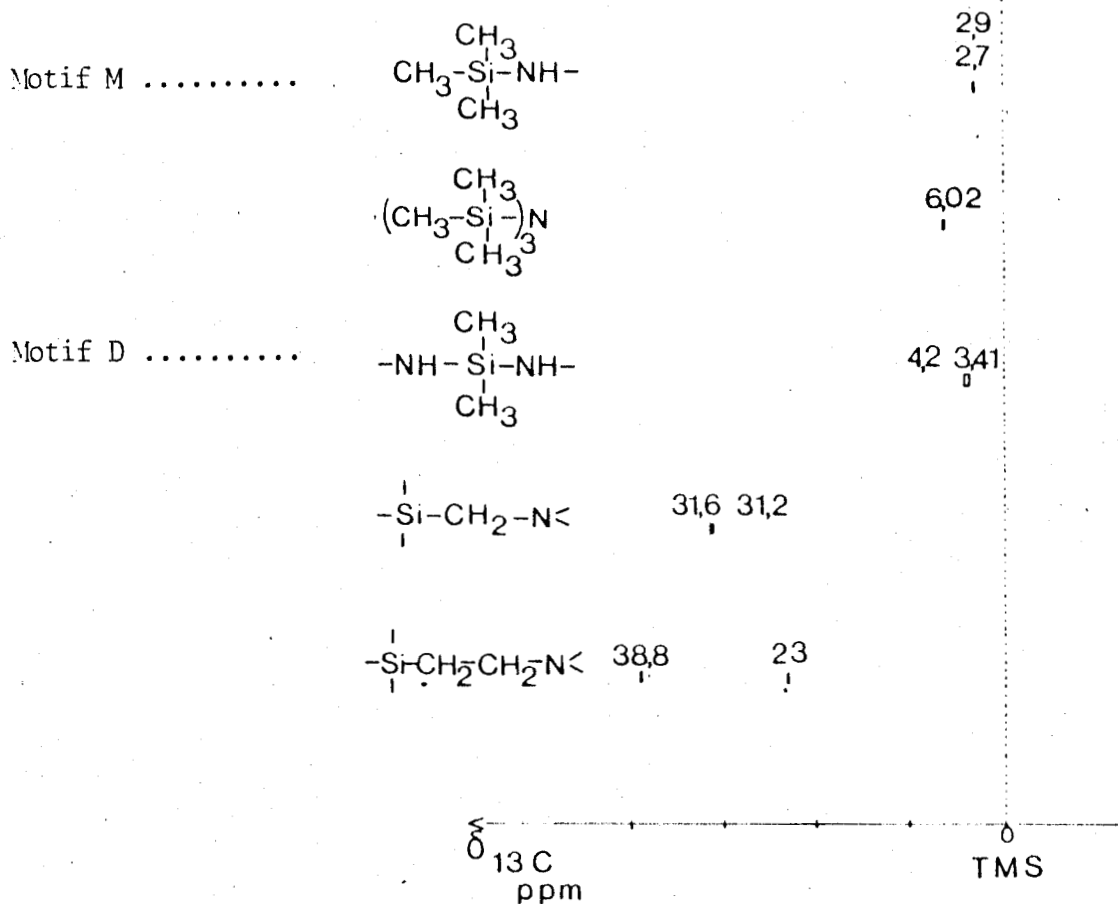


FIGURE II - g  
DIFFERENCIATION D'ATOMES DE CARBONE  
EN CHIMIE ORGANOSILICIEE PAR R.M.N.  $^{13}\text{C}$ .

Pour le motif (D) nous avons déterminé  $\delta$   $^{13}\text{C}$  pour l'hexaméthylcyclo-trisilazane et l'octaméthylcyclotétrasilazane respectivement et trouvé les valeurs 4,20 et 3,41 ppm/TMS; de plus nous avons obtenu la valeur 2,71 ppm/TMS pour l'hexaméthyl-disilazane (figures 19 a,b,c, en annexe II-B ) ce qui nous a permis de vérifier la validité de la gamme  $\delta$   $^{13}\text{C}$  bibliographiquement établie pour ce silazane.

I.A.3.  $^{29}\text{Si}$ .

Les travaux utilisant la résonance du  $^{29}\text{Si}$  (abondance naturelle 4,7%) pour l'étude des silicones (90, 93, 97 à 99, 102 à 125) montrent que cette techni-

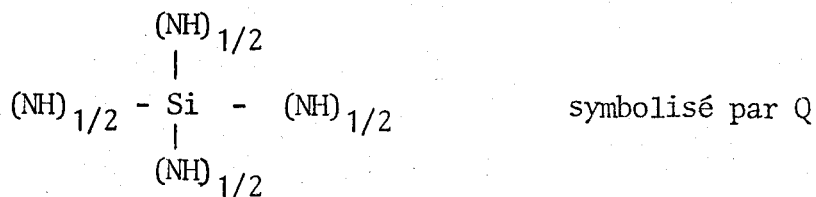
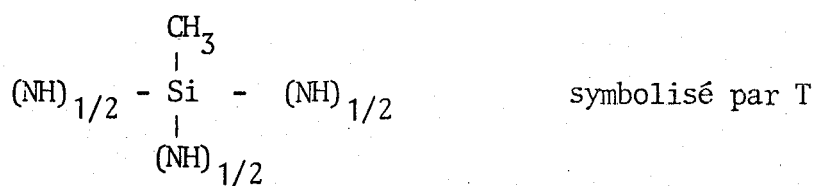
que constitue un outil très efficace et conduisant à des résultats encourageants bien que les paramètres affectant le glissement chimique, les constantes de couplage et les temps de relaxation ne soient toujours clairement explicités du point de vue théorique (ne serait-ce que par la complexité résultant de la position du silicium dans le tableau périodique et de la possibilité d'occupation de niveau d par les électrons de liaison).

A la différence du  $^{13}\text{C}$ , le  $^{29}\text{Si}$  possède un rapport gyromagnétique  $\gamma$  négatif. Les spectres étant réalisés par découplage des protons, l'effet OVERHAUSER nucléaire résultant provoque une diminution de l'intensité observée pouvant amener l'annulation ou même l'inversion du signal (Annexe II-B). Il est alors nécessaire d'avoir recours à la technique de l'irradiation en créneau inverse pour s'affranchir presque totalement de l'effet OVERHAUSER nucléaire et ainsi établir une relation quasi linéaire entre l'intensité d'un signal et le nombre d'atomes de silicium dans l'environnement correspondant. L'effet de couplage étant alors éliminé pour le proton et, comme dans les silazanes deux atomes de silicium sont toujours séparés par un atome d'azote, on peut négliger le couplage entre noyaux  $^{29}\text{Si}$  compte tenu de la faible abondance isotopique. Dans le cas de liaison Si-C ou Si-N, il en est de même cette fois en raison de la très faible abondance naturelle des isotopes  $^{13}\text{C}$  et  $^{15}\text{N}$ . Les spectres obtenus après découplage du proton sont donc directement exploitables.

En ce qui concerne notre étude, nous pouvons définir compte tenu des remarques préliminaires les principaux environnements du silicium comme suit :

$(\text{CH}_3)_3\text{Si} - (\text{NH})_{1/2}$  symbolisé par M (silane monosubstitué par l'azote)

$(\text{NH})_{1/2} - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Si} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} - (\text{NH})_{1/2}$  symbolisé par D



Le graphique donné figure II-h représente les différentes plages de  $\delta^{29}\text{Si}$  (79, 90, 99, 100, 126 à 128) en fonction de l'environnement considéré et illustre bien la grande utilité de la R.M.N.  $^{29}\text{Si}$  pour résoudre les problèmes d'identification des motifs structuraux des polysilazanes.

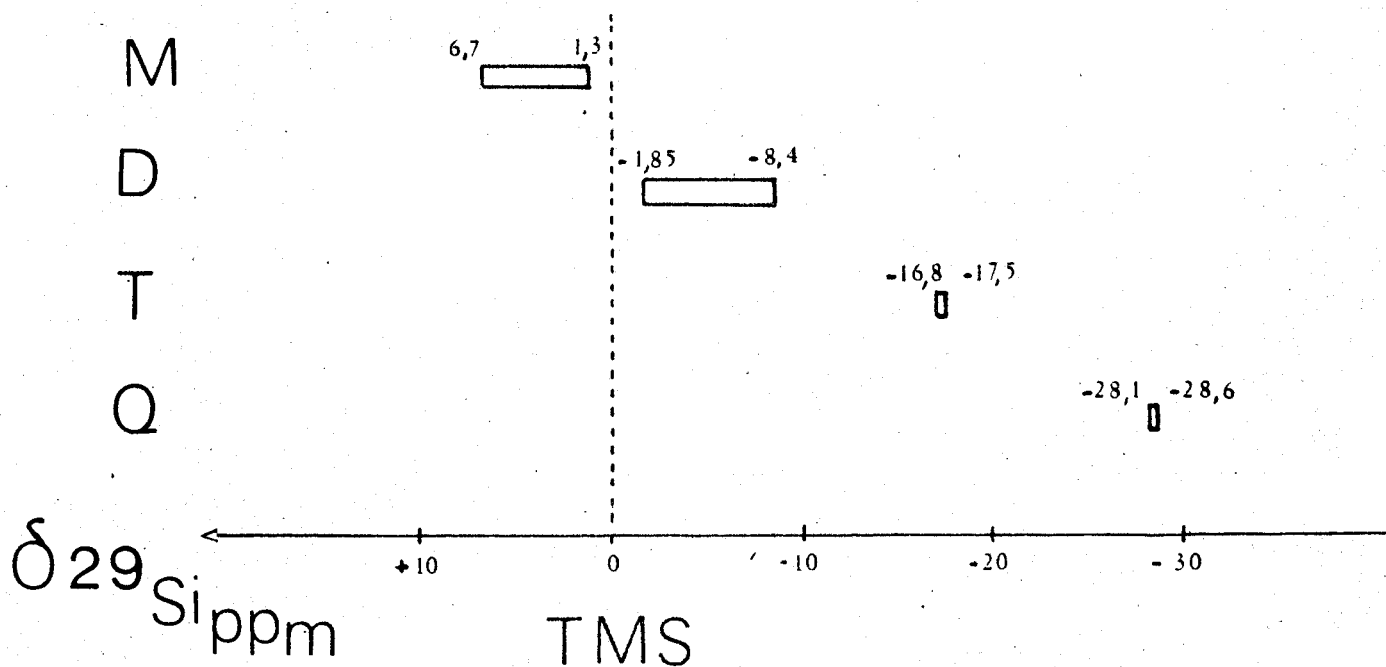


FIGURE II - h

DIFFERENCIATION DE MOTIFS SILAZANIQUES PAR R.M.N.  $^{29}\text{Si}$

Nous avons vérifié la valeur déjà signalée de  $\delta$   $^{29}\text{Si}$  pour l'hexaméthyl-disilazane et mesuré celles relatives à l'hexaméthylcyclotrisilazane et à l'octaméthylcyclotétrasilazane respectivement - 3,3 et - 8,4 ppm/TMS (figure 20 en annexe II-B ).

Remarquons que par exemple dans la série homologue  $(\text{CH}_3)_{4-n}[\text{Si N}(\text{CH}_3)_2]_n$  le déplacement chimique  $\delta$   $^{29}\text{Si}$  manifeste son "sagging Pattern" ( non linéarité des effets de substituants) vis à vis de n, le point de rebroussement se situant à n = 1. Ce comportement observé par ailleurs pour d'autres substituants (90, 97 129 à 132) suggère que l'électronégativité, les angles et l'ordre de liaison participent à l'effet d'écran électronique autour du silicium. Cet effet de rebroussement est difficile à expliquer; nous relevons dans la littérature des interprétations totalement opposées puisque G. ENGELHARDT et collaborateurs (131, 133 et 134) en proposent une interprétation ne faisant pas intervenir les niveaux d alors que B.K. HUNTER et coll. (97) et P.C. LAUTERBUR (129) attribuent cette variation de la constante d'écran à l'existence d'une liaison de type (p  $\rightarrow$  d)  $\pi$ . Même en ce qui concerne la liaison Si - N, sa configuration électronique a fait par ailleurs (90,99,118,128,135 à 142) l'objet d'actives controverses concernant l'interaction possible entre les orbitales 3d vacantes du silicium et les orbitales 2p de l'azote (voir chapitre I).

#### I.A.4. $^{15}\text{N}$ .

Du fait de sa très faible abondance naturelle et des difficultés d'acquisition des spectres, il n'existait pratiquement pas de données bibliographiques sur la R.M.N.  $^{15}\text{N}$  des silazanes (143) au début de notre travail.

Nous avons dû réaliser les spectres suivants (figure 21 en annexe II-B )

MOTIF	COMPOSE		$\delta^{15}\text{N}$	ppm/ $\text{NO}_3^-$
$(\text{CH}_3)_3 \text{Si} - (\text{NH})_{0,5}$	$[(\text{CH}_3)_3 \text{Si}]_2 \text{NH}$	pur	-	350
- $(\text{CH}_3)_2 \text{Si} - \text{NH} - \text{Si} (\text{CH}_3)_2$ -	$[(\text{CH}_3)_2 \text{Si NH}]_3$	pur	-	344,14
	$[(\text{CH}_3)_2 \text{Si NH}]_4$	en solution dans $\text{CH}_2 \text{Cl}_2$	-	336,76

Remarquons qu'il existait quelques données (82 et 144) concernant la R.M.N.  $^{14}\text{N}$  mais l'observation de la résonance de cet isotope de l'azote est gênée par son moment quadripolaire qui élargit fortement les raies. Heureusement l'avènement de la transformée de Fourier couplée à l'accumulation des spectres  $^{15}\text{N}$  en abondance naturelle a permis de prendre le relais de la R.M.N.  $^{14}\text{N}$  en onde continue.

#### I.A.5. COMPLEMENTARITE DES DONNEES.

Nous avons reporté sur la Figure II-i ci-après les glissements chimiques  $\delta^{29}\text{Si}$  en fonction des  $\delta^1\text{H}$  pour les méthyl-1 silazanes et amino-silanes dont la numérotation est explicitée dans la légende. Les valeurs numériques correspondantes sont données tableau IV en annexe II-C

Ce graphique montre nettement que l'observation conjointe des  $\delta^{29}\text{Si}$  et  $\delta^1\text{H}$  permet dans chacun des groupements envisagés de différencier une structure plus particulière (à l'image d'une chromatographie à deux dimensions).

Le résultat est analogue si l'on porte  $\delta^{14}\text{N}$  et  $\delta^{15}\text{N}$  en fonction de  $\delta^1\text{H}$  (valeurs numériques tableau V en annexe II-C) sur la figure II-j.



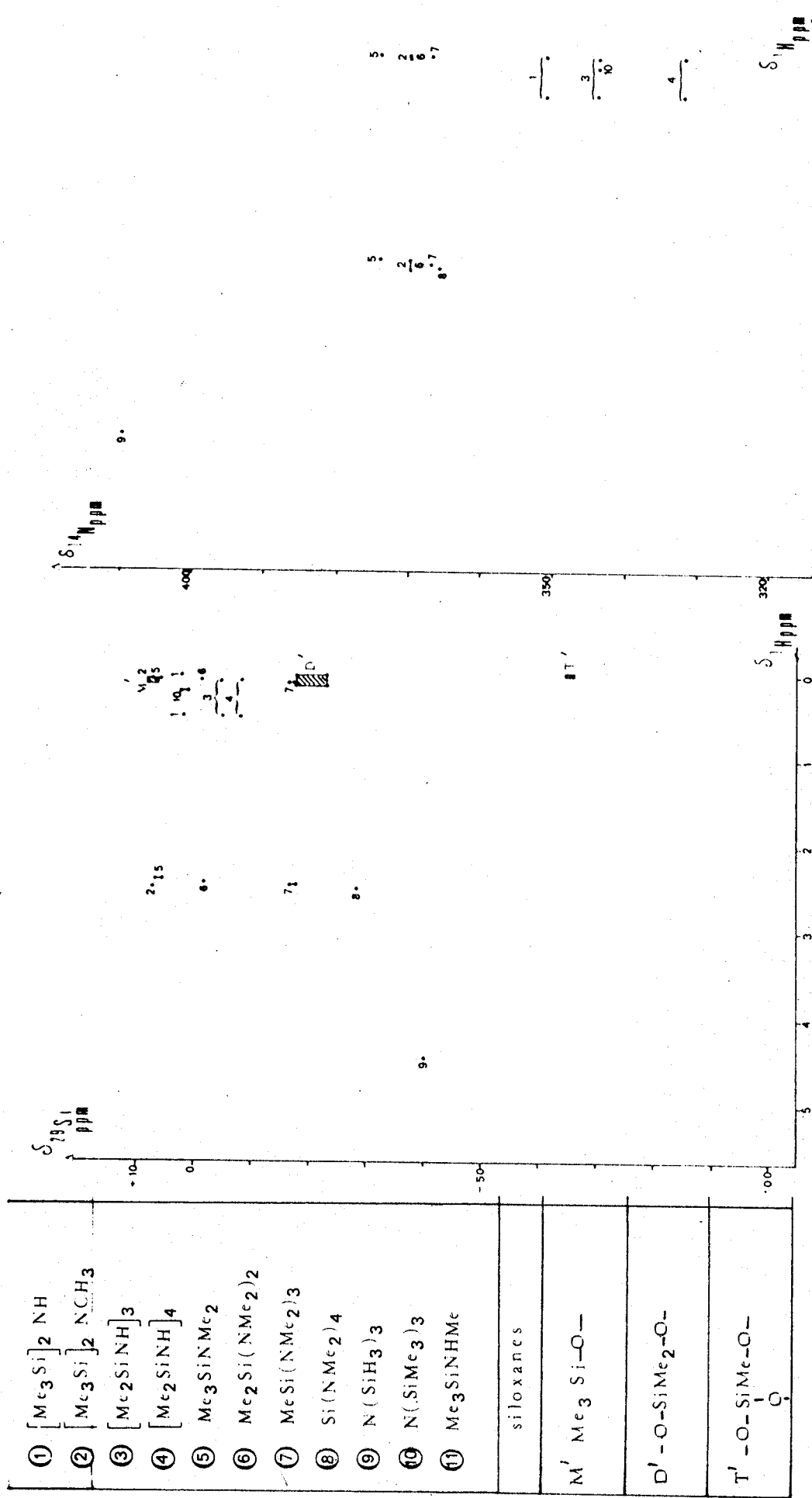


FIGURE II-i

FIGURE II-j

FIGURE II-i COMPLEMENTARITE DES  $\delta^{1H}$  ET  $\delta^{29}Si$

FIGURE II-j COMPLEMENTARITE DES  $\delta^{1H}$  ET  $\delta^{14}N$



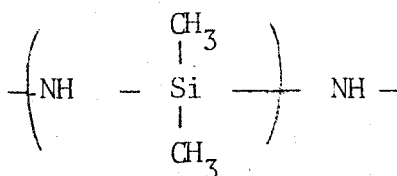
D'une façon plus générale, ce même raisonnement mené à partir des résultats provenant de l'étude conjointe de tous les noyaux constitutifs des silazanes, va permettre de déterminer de manière fine les environnements respectifs de chaque noyau. Cette proposition est illustrée dans le tableau II-18 ci-dessous.

environnement Noyau	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{NH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{NH}-\text{Si}-\text{NH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{NH}-\text{Si}-\text{NH}- \\   \\ \text{NH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH} \\   \\ \text{NH}-\text{Si}-\text{NH}- \\   \\ \text{NH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Si} \quad \text{Si} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{Si}-\text{CH}_2-\text{N} \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si}-\text{N} \\   \\ \text{Si} \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{Si}-\text{H} \\   \end{array}$
$^1\text{H}/\text{TMS}$ ppm	0,05 et - 0,5 (NH)	0,05 à 0,07 et - 0,5 (NH)	0,09 et - 0,5	- 0,5	0 à 0,178	2,11 à 2,15	2,44 à 2,51	4,09 à 4,61
$^{13}\text{C}/\text{TMS}$ ppm	+ 2,9 + 2,7 *	3,41* à 4,2*			6,02	31,6		
$^{14}\text{N}/\text{NO}_3^-$ ppm	351	332 à 363	367	366	344	- 350	370	
$^{15}\text{N}/\text{NO}_3^-$ ppm	- 350	-336,76 à -344,14				- -355		
$^{29}\text{Si}/\text{TMS}$ ppm	1,3 à 6,7	-1,85 à -8,4	-16,8 à -17,5	-28,1 à -28,6	0,5 à 2,37	0,5	6,7	

TABLEAU II - 18

DIFFERENCIATION DES ENVIRONNEMENTS SILAZANIQUES PAR  
RESONNANCE MAGNETIQUE MULTINUCLEAIRE.

A titre d'exemple, l'octaméthylcyclotétrasilazane est caractérisé par des glissements chimiques situés pour les quatre noyaux observés, dans les gammes correspondant au motif D :



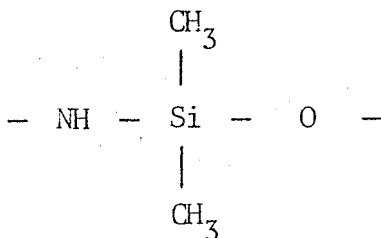
Le polydiméthylsilazane synthétisé présente bien lui aussi des pics d'absorption pour les quatre noyaux étudiés (spectres figure. 22 en annexe II - B) dans les gammes de déplacement chimique correspondant au motif D. (sous réserve du proton où un pic à 0,09 ppm est observé) :

$\delta^{13}\text{C}$	:	4,68	ppm/TMS
$\delta^{15}\text{N}$	:	- 335,15	ppm/ $\text{NO}_3^-$
$\delta^{29}\text{Si}$	:	- 7	ppm/TMS

Nous pouvons affirmer par conséquent qu'il possède bien ce même motif et confirmer la formule  $\text{H}_2\text{N} \left[ (\text{Si CH}_3)_2 - \text{NH} \right]_{15} \text{H}$  établie par l'analyse élémentaire et l'étude spectroscopique.

#### I.B. SILOXAZANES ET SILOXANES

En suivant la même démarche que précédemment nous avons établi le tableau II-19 récapitulatif des gammes de glissement chimiques  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$  de différents environnements de type siloxanique (145 à 188) ainsi que le motif "chamière" des siloxazanes (une seule donnée bibliographique : 189 correspondait à un cyclosiloxazane) à savoir :



Environnement Noyau	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{NH}-\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
$^1\text{H}/\text{TMS}$ ppm	0,05 à 0,1	0 à 0,14	-0,03 à 0			5,45 (OH)
$^{13}\text{C}/\text{TMS}$ ppm	+1,2 à +2,43	+0,3 à +0,7	+ 2,1			
$^{29}\text{Si}/\text{TMS}$ ppm	+6,1 à +9,3	-22,1 à -22,9 -9,2 à -23 (cycles)	-6,50 à -662	-105,2 à -106,5	-15,2 à -16,7	

TABLEAU II - 19  
DIFFERENCIATION DES ENVIRONNEMENTS SILOXANIQUES ET  
SILOXAZANIQUES PAR RESONANCE MULTINUCLEAIRE.

Ce tableau va nous permettre de vérifier et d'affiner nos résultats spectroscopiques concernant la structure du polydiméthylsiloxazane.

L'ensemble des résultats expérimentaux est groupé dans le tableau II-20 (les spectres des noyaux  $^{29}\text{Si}$  et  $^{13}\text{C}$  sont complexes et les valeurs indiquées correspondent aux plages d'absorption observées).

Nous associons d'abord en couples de valeurs les glissements chimiques  $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$  en fonction de leurs intensités respectives.

NOYAU

$^1\text{H}$	$\delta$ ppm/TMS	0,11	0,19	0,25
	Intensité %	8,07	29,03	62,9
$^{13}\text{C}$	$\delta$ ppm/TMS	1 1,2	2,3 2,5	3,6 3,8 4
	Intensité %	27,5	14,5	57,5
$^{15}\text{N}$	$\delta$ ppm/ $\text{NO}_3^-$	-335,1		
$^{29}\text{Si}$	$\delta$ ppm/TMS	-7 -8	-10,2 -12 -13	-21,4 -22
	Intensité	54,5	18	27,5
	% théorique	57,88	10,53	31,69

TABLEAU II - 20

GLISSEMENTS CHIMIQUES  $^1\text{H}$   $^{13}\text{C}$   $^{15}\text{N}$  ET  $^{29}\text{Si}$   
DU POLYDIMETHYLSILOXAZANE.

intensité %	:	54,5 - 57,5	27,5	14,5 - 18
$\delta^{13}\text{C}$ ppm/TMS	:	3,6 3,8 4	1 1,2	2,3 2,5
$\delta^{29}\text{Si}$ ppm/TMS	:	- 7 - 8	- 21,4 - 22	- 10,2 - 12 - 13

L'attribution des enchaînements linéaires diméthylés est ensuite réalisée par complémentarité des spectres  $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$  et en tenant compte de la formulation  $\text{N}_2\text{D}'_6 \text{D}_{11}$  tableau II-21

	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \frac{1}{2} \text{O} - \text{Si} - (\text{NH})_{\frac{1}{2}} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{D}''$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \frac{1}{2} \text{O} - \text{Si} - \text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{N}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \frac{1}{2} (\text{NH}) - \text{Si} - (\text{NH})_{\frac{1}{2}} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{D}$
$\delta^{13}\text{C}$ ppm/TMS	1,1 à 1,7	2,4 à 3,2	3,8 à 4,5
$\delta^{29}\text{Si}$ ppm/TMS	-22	-11 à -12	-7 à -8

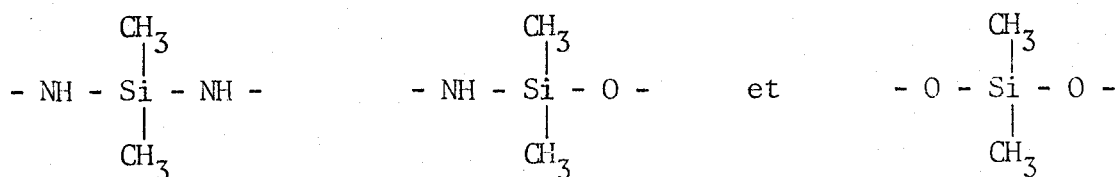
TABLEAU II - 21

ATTRIBUTIONS DES GLISSEMENTS CHIMIQUES.

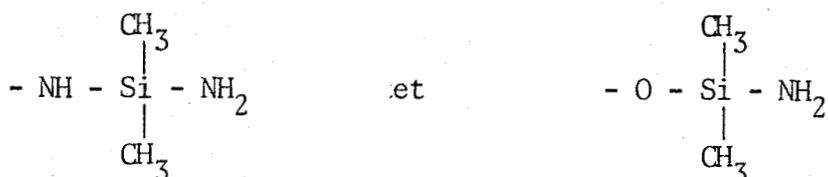
Cette dernière a pu être établie à l'aide de considérations chimiques et en faisant appel à la complémentarité des résultats infrarouge et R.M.N.

Il semble a priori logique d'admettre l'hypothèse que chaque atome de silicium reste lié à deux atomes de carbone. S'il ne se produit aucun réarrangement on doit s'attendre à un polymère linéaire; de plus le nombre important d'atomes de silicium [19] suggère un composé non cyclique.

Trois enchaînements linéaires principaux sont à retenir :

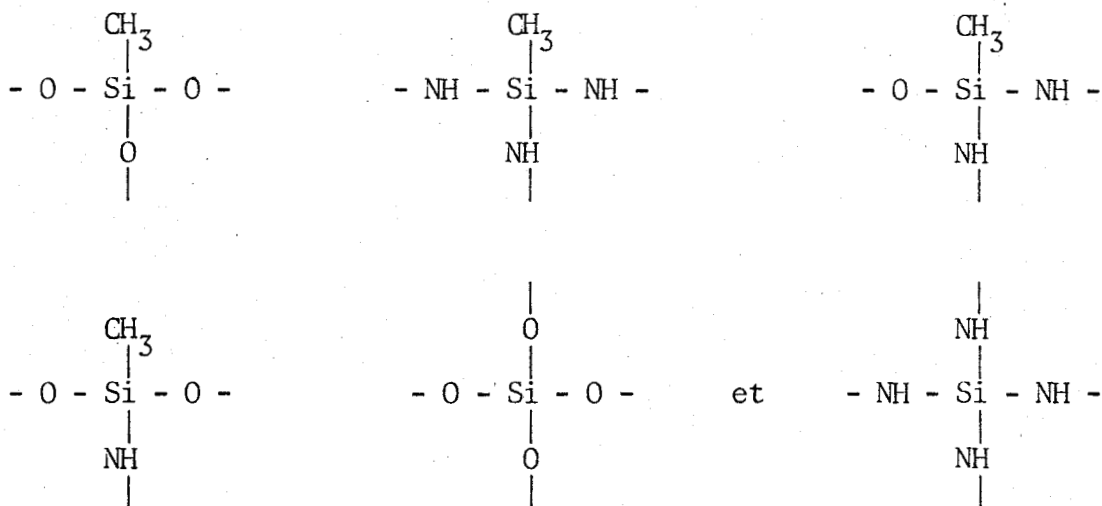


ainsi que deux terminaisons de chaîne



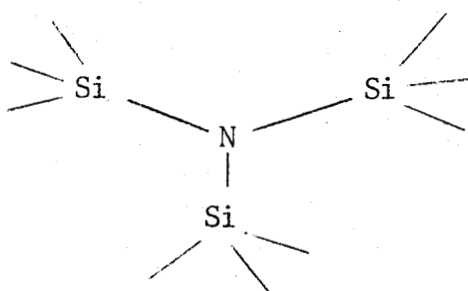
On peut en effet rejeter les terminaisons de type silanol  $\text{>Si} - \text{OH}$  très instables, d'autant plus que l'on travaille avec un excès d'ammoniac liquide. D'autre part la spectroscopie de vibration et la résonance magnétique nucléaire nous permettent de procéder aux déductions suivantes :

- il est établi (190) que le groupement  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$  donne un doublet caractéristique en IR à 870 et 805  $\text{cm}^{-1}$ . Nous l'avons observé. L'exploitation des gammes de glissements chimiques liés à un motif déterminé (tableaux II-18 et II-19) montre que les environnements



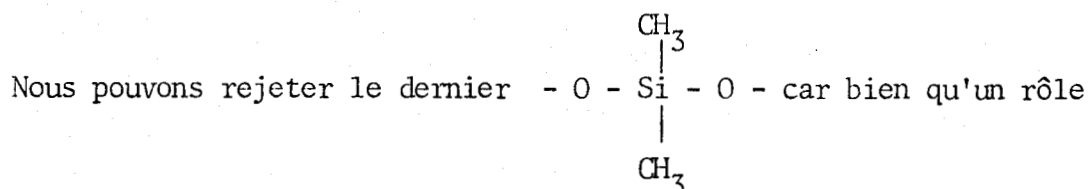
sont incompatibles (tableau des environnements) avec les spectres observés et confirme bien l'hypothèse du motif  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$

D'autre part l'observation de la vibration de valence  $\nu_{\text{NH}}$  à 3380  $\text{cm}^{-1}$  et le fait que les pics R.M.N. obtenus ne soient pas compatibles avec les plages de glissement chimique établies précédemment pour le pontage par l'azote



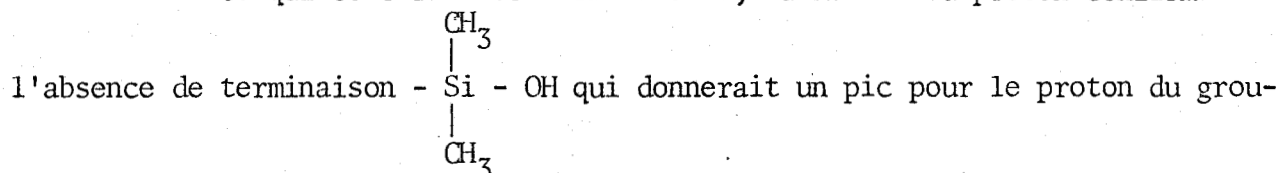
permettent de rejeter cet autre type de pontage.

Il nous reste maintenant les trois possibilités d'enchaînements linéaires précédemment définis.

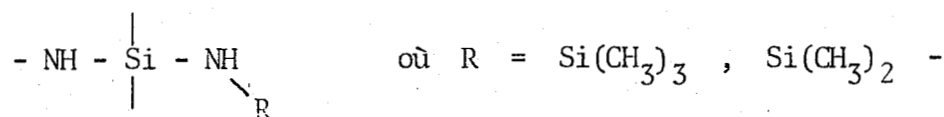


non négligeable d'effets de solvants puisse être invoqué (189 et 191), la gamme spectrale des  $\delta^{13}\text{C}$  observés expérimentalement diffère sensiblement des caractéristiques  $^{13}\text{C}$  liées à ce motif.

En ce qui concerne les terminaisons, la R.M.N. du proton confirme



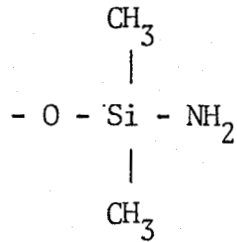
pement hydroxyle à 5,45 ppm/TMS (191). E.W. ABEL et Collaborateurs (192) ont établi un ordre de basicité de l'atome d'azote pour les silylamines, les composés  $- \text{NH} - \begin{array}{c} | \\ \text{Si} \\ | \end{array} - \text{NH}_2$  étant plus basiques que ceux présentant la structure



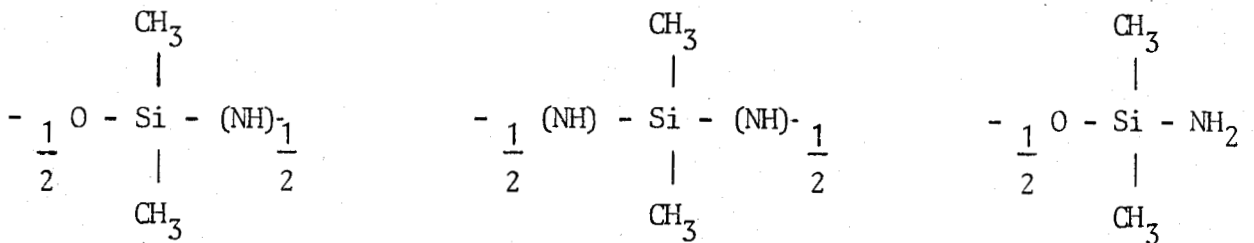
l'atome de silicium y est plus déblindé (le doublet de l'azote se désengage de la liaison) et présente un glissement chimique situé vers les champs faibles. Par analogie on peut s'attendre à une basicité plus importante pour les composés  $- O - \begin{array}{c} | \\ \text{Si} \\ | \end{array} - \text{NH}_2$  que pour ceux  $- O - \begin{array}{c} | \\ \text{Si} \\ | \end{array} - \text{NH} \begin{array}{l} \diagdown \\ \text{R} \end{array}$  et attribuer les pics



- 10,2, - 12 et - 13 ppm/TMS aux terminaisons :



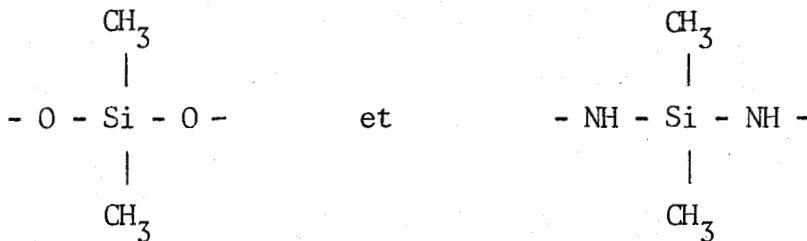
Si nous appelons D', D, N respectivement les motifs :



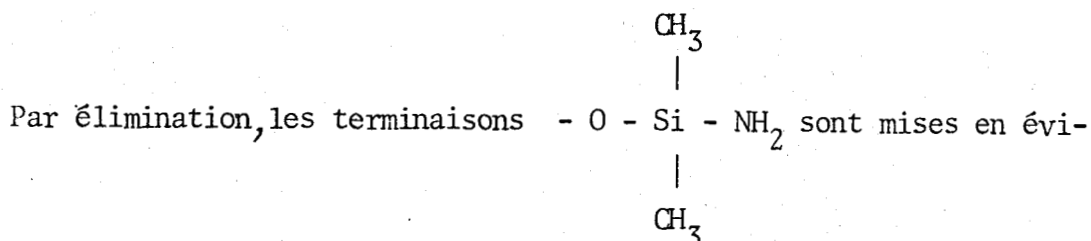
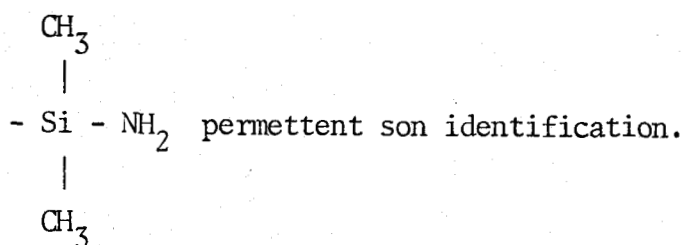
le composé siloxazanique préparé peut se formuler  $\text{N}_2\text{D}'_6\text{D}_{11}$

Ainsi le motif D qui donnerait un signal d'intensité théorique 57,88% correspond bien aux glissements chimiques  $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$  observés et situés dans les plages correspondantes établies au paragraphe précédent.

En ce qui concerne l'environnement siloxazanique D' l'intensité théorique de 31,58%, le fait que les  $\delta^{13}\text{C}$  relatifs au massif d'intensité 28% soient intermédiaires entre ceux observés pour



et surtout que les  $\delta^{29}\text{Si}$  soient plus faibles que pour les terminaisons



dence par les pics  $\delta^{13}\text{C} = 2,3$  et  $2,5$  ppm/TMS et  $\delta^{29}\text{Si} : - 10,2, - 12$  et  $- 13$  ppm.

Il faut cependant remarquer que la répartition rigoureuse des intensités n'est pas respectée. Nous pouvons l'expliquer car, ainsi que l'a fait remarquer HARRIS (179) la comparaison des intensités constitue fréquemment un problème dans le cas du  $^{29}\text{Si}$ ; les mesures sont réalisées en présence d'un sel paramagnétique destiné à éliminer l'effet Overhauser négatif (amélioration du rapport signal/bruit). Mais les temps de relaxation des divers motifs peuvent rester différents même après l'adjonction de sel.

#### I.C. APPROCHE THEORIQUE CONCERNANT LES GLISSEMENTS CHIMIQUES DES NOYAUX $^{13}\text{C}$ , $^{14}\text{N}$ et $^{29}\text{Si}$ DANS CES COMPOSES.

L'absence de données en chimie quantique (charge atomique, ordre de liaison) ne permet pas d'accéder a priori à la valeur de l'écran électronique autour des noyaux considérés. Actuellement, seule a été abordée l'étude de la constante d'écran pour des composés du silicium tétracoordiné  $(\text{CH}_3)_n \text{Si X}_{4-n}$ , où X est soit un halogène (193) soit  $\text{OCH}_3$  et  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (194), par la méthode CNDO/2.

En outre, la bibliographie relative aux différents glissements chimiques n'est pas suffisante pour nous permettre d'envisager une étude statistique par incréments comme cela se fait en R.M.N.  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  (195).

Nous nous proposons donc d'établir des corrélations entre les glissements chimiques et des paramètres structuraux.

I.C.1. Corrélation entre  $\delta^{14}\text{N}$  et  $\delta^{29}\text{Si}$ .

Nous trouvons (figure II-k ci-dessous et tableau VI en annexe II - C ) une relation linéaire pour la série  $(\text{CH}_3)_n\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_{4-n}$ , n variant de 0 à 3 (droite A1) et une seconde (B 1) pour les composés de motif principal

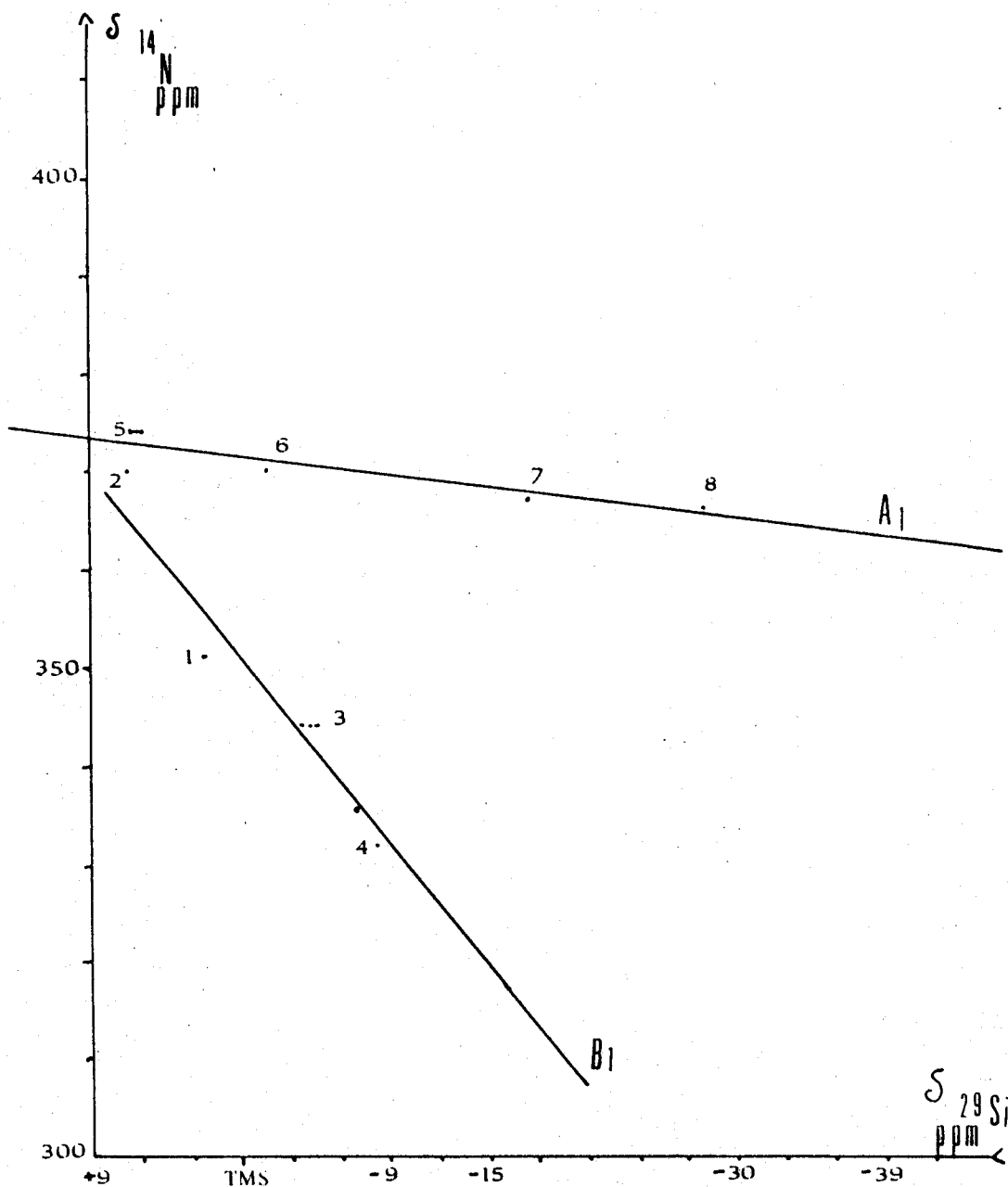
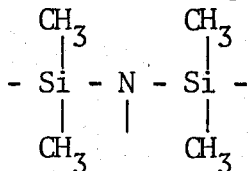


FIGURE II - k  
CORRELATION ENTRE GLISSEMENTS CHIMIQUES  $\delta^{14}\text{N}$  ET  $\delta^{29}\text{Si}$

Les équations des droites de régression obtenues entre  $\delta^{14}\text{N}$  (y) et  $\delta^{29}\text{Si}$  (x) pour ces composés dont la numérotation est identique à celle utilisée page 71 sont :  $A_1 : y = 0,219. x + 371,48$  ( $r=0,952$ ,  $P<0,05$  et  $s = 16,7$ )

$B_1 : y = 2,287. x + 351,54$  ( $r=0,965$ ,  $P<0,05$  et  $s = 16,6$ )

I.C.2. Corrélation entre  $\delta^{29}\text{Si}$  et  $\delta^{13}\text{C}$ .

Nous distinguons (figure II-1 ci-après et tableau VII en annexe II-C ) deux droites  $A_2$  et  $B_2$  qui correspondent à deux environnements distincts respectivement  $\text{SiC}_3$  et  $\text{SiC}_2$ .

De plus le motif siloxanique M' ou D' se place sur la droite correspondante soit respectivement  $A_2$  ou  $B_2$  .

Les équations des droites de régression de  $\delta^{29}\text{Si}$  (y) sur  $\delta^{13}\text{C}$  (x) sont pour les composés numérotés de même manière que précédemment :

$A_2 : y = -1,26. x + 7,57$  ( $r = 0,88$ ,  $P<0,2$  et  $s = 1,3$ )

$B_2 : y = 4,23. x - 22,53$  ( $r = 0,999$ ,  $P<0,01$  et  $s = 0,4$ )

Appliquons ce résultat aux polydiméthyl-silazane et -siloxazane. Le report des points représentatifs des glissements chimiques  $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$  sur le diagramme de corrélation apporte une vérification de l'interprétation spectrale avancée. Nous retrouvons en effet les trois zones D, N et D' sur la droite  $B_2$  spécifique de l'environnement  $\text{SiC}_2$  . (Figure II-m)

La synthèse des résultats actuellement disponibles concernant les glissements chimiques des noyaux constitutifs des silazanes et siloxanes, permet donc de dégager une "systématique" rendant possible la détermination de structures similaires. Ce type de raisonnement nous a fait proposer la formulation du polydiméthylsiloxazane préalablement synthétisé :  $\text{N}_2 \text{D}'_6 \text{D}_{11}$ .

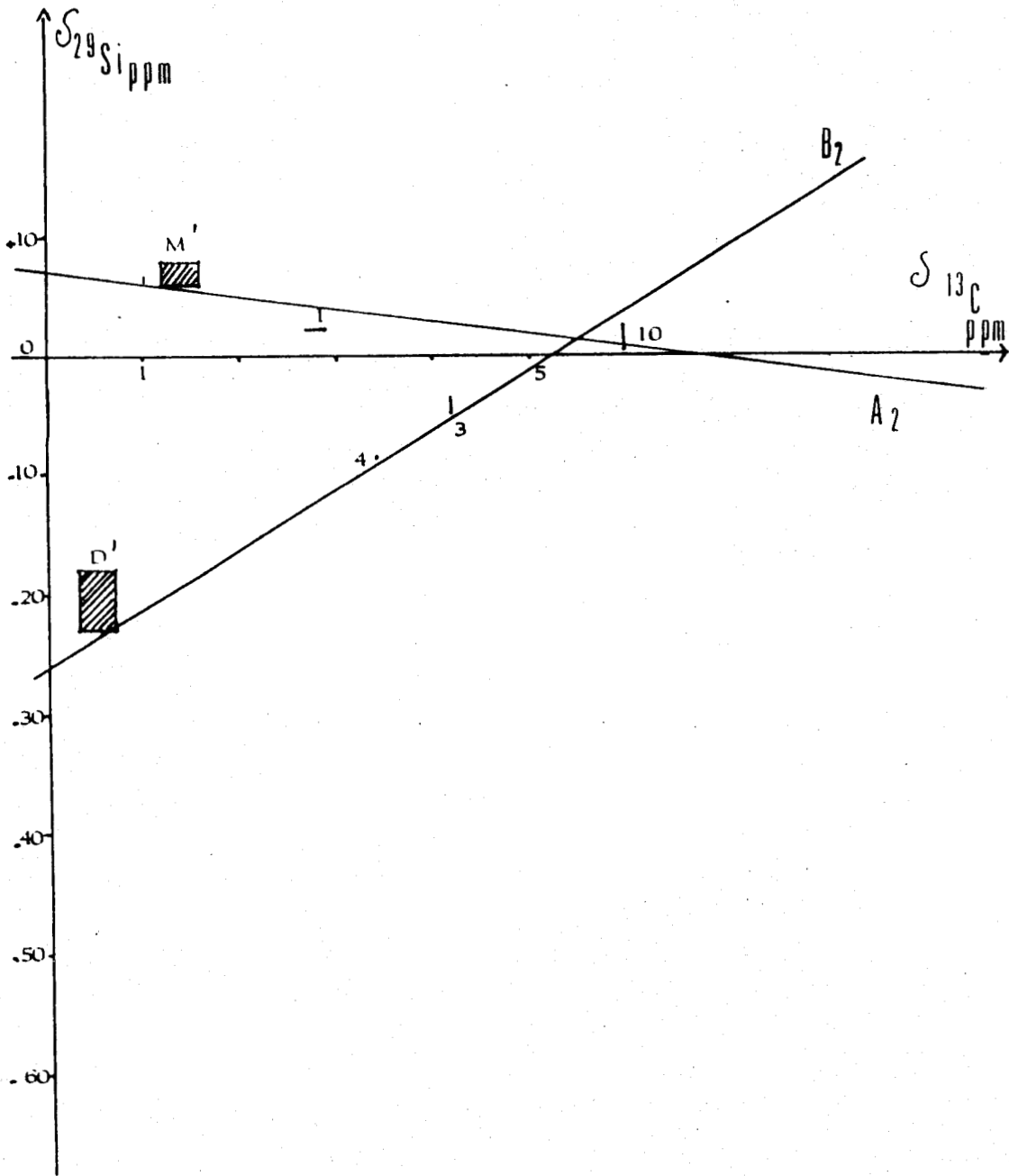


FIGURE II - 1  
CORRELATION ENTRE GLISSEMENTS CHIMIQUES  $\delta^{29}\text{Si}$  ET  $\delta^{13}\text{C}$

Ces résultats démontrent la puissance d'investigation structurale de la résonance magnétique multinucléaire dans la chimie des organosiliciés.



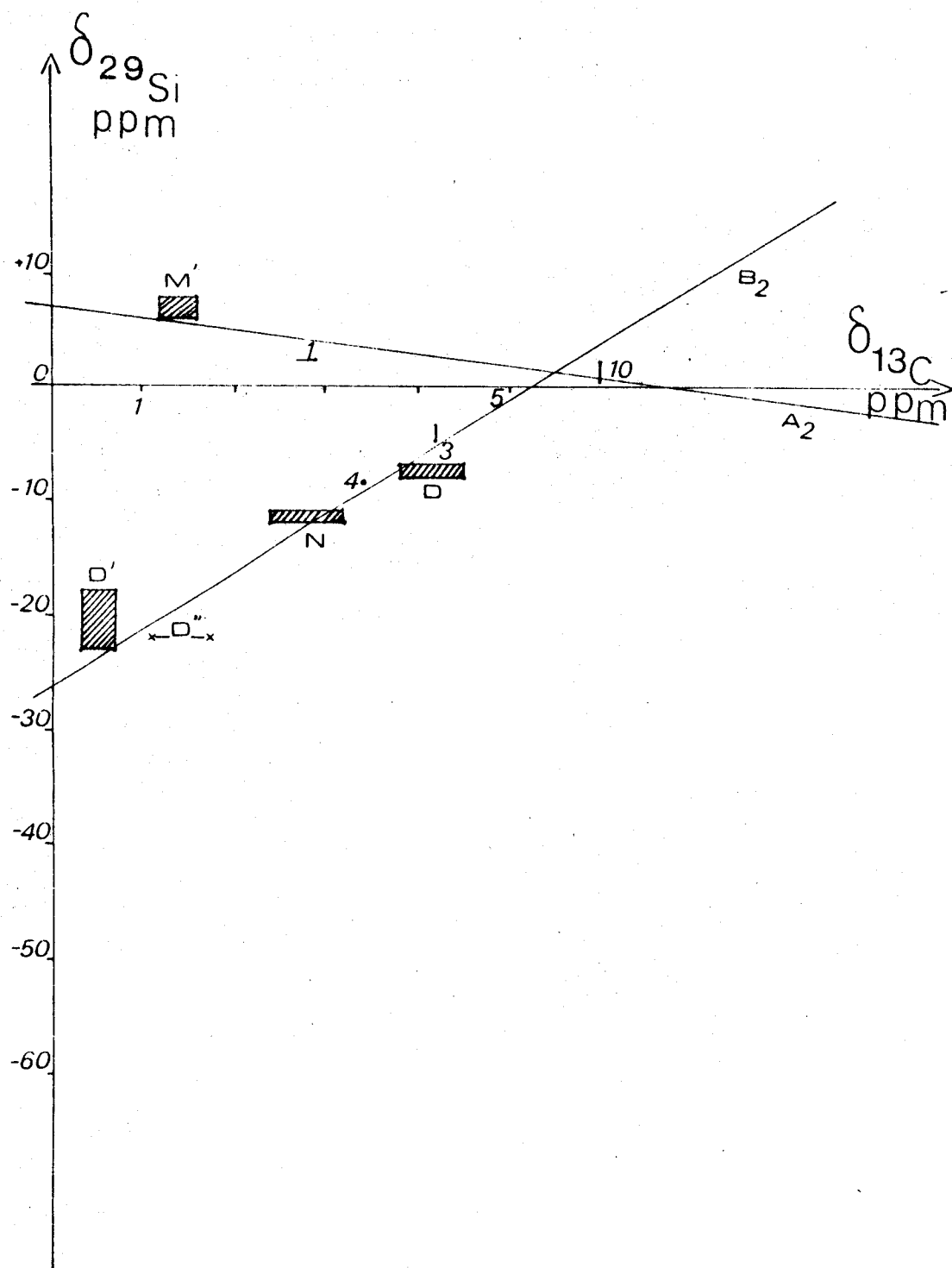


FIGURE II - m

APPLICATION DE LA CORRELATION ENTRE  $\delta^{29}\text{Si}$  ET  $\delta^{13}\text{C}$   
 AUX POLYDIMETHYL - SILAZANE ET - SILOXAZANE.



I.C.3 Corrélations entre glissements chimiques et charges partielles.

Les calculs de constante d'écran et par suite de glissement chimique sont établis d'une manière générale à partir de l'équation de RAMSEY (196) formule établie par une méthode de perturbation.

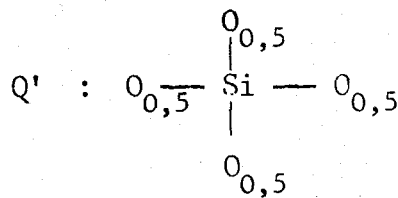
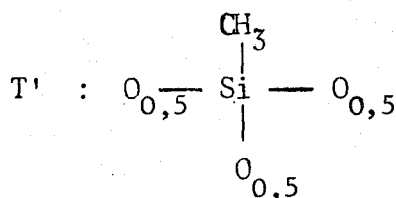
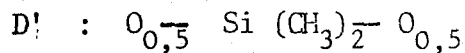
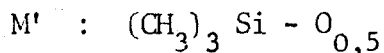
Cette description théorique n'est que très difficilement exploitable. Devant cette difficulté, les auteurs décomposent la constante d'écran  $\sigma$  en une somme de plusieurs termes auxquels on peut donner une signification physique et qui sont susceptibles d'être évalués séparément :

$$\sigma = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{anis}} + \sigma_{\text{cycle}} + \sigma_{\text{electr}} + \sigma_{\text{para.}}$$

Cette formule est relative à la molécule isolée et suppose que la contribution due au solvant est négligeable. Par ailleurs, le glissement chimique est fréquemment relié à des paramètres eux-mêmes étroitement associés aux densités électroniques, mais les relations empiriques de ce type ne peuvent avoir qu'un caractère approché.

Nous avons utilisé la méthode de R.T. SANDERSON (197) pour le calcul des charges partielles du silicium et de l'azote. Le principe de ce calcul est détaillé en annexe II-D .

En représentant pour tous les composés précédemment numérotés ainsi que pour les environnements siloxaniques M', D', T' et Q'



$\delta^{29}\text{Si}$  en fonction de la charge partielle positive du silicium, on obtient la figure II-n et en faisant de même pour l'azote on obtient la figure II-o ci-après.

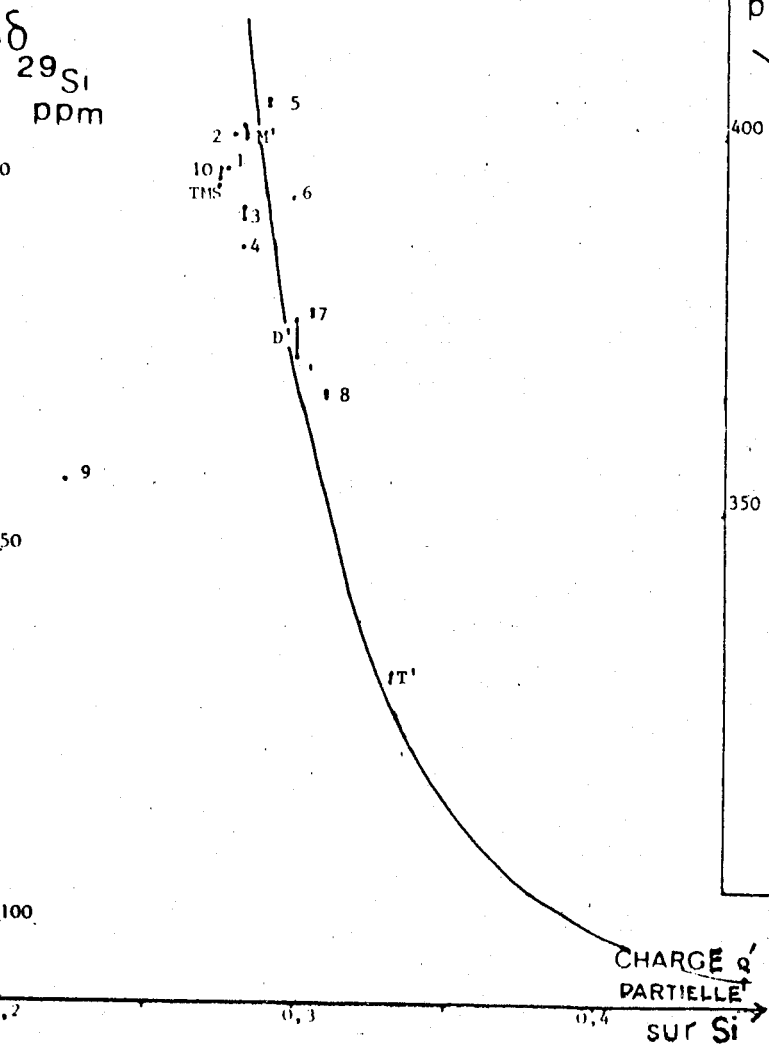


FIGURE II - n

CORRELATION ENTRE GLISSEMENT CHIMIQUE  $\delta^{29}\text{Si}$  ET CHARGE PARTIELLE SUR LE SILICIUM.

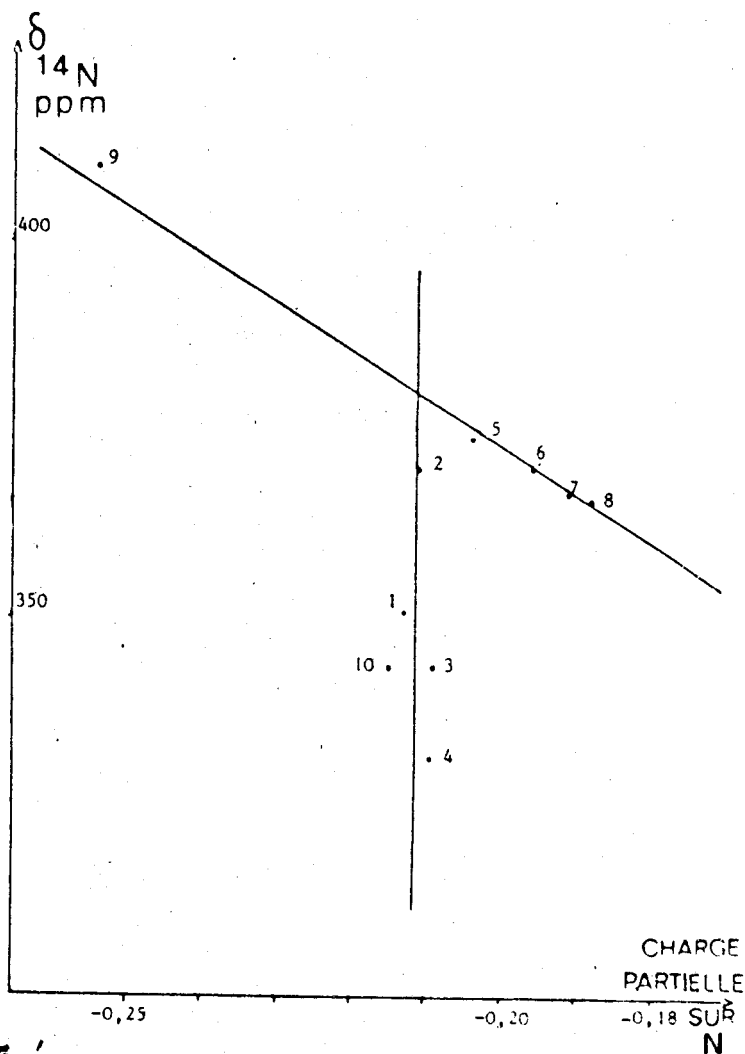


FIGURE II - o

CORRELATION ENTRE GLISSEMENT CHIMIQUE  $\delta^{14}\text{N}$  ET CHARGE PARTIELLE SUR L'AZOTE.

Les valeurs numériques correspondantes sont données tableaux VIII et IX en annexe II-C.

Il est difficile de trouver a priori une relation simple entre les deux variables tant pour le silicium que pour l'azote. Néanmoins les remarques suivantes peuvent être faites.



Pour  $^{14}\text{N}$ , il apparaît trois familles de points suivant que l'azote est coordonné à 1, 2 ou 3 atomes de silicium. Pour les deux premières familles des relations de type linéaire peuvent être retenues :

$$\text{points 1, 2, 3, 4} : \delta^{14}\text{N} = 4410 \cdot q_{\text{N}} - 579 \quad (r = 0,531)$$

$$\text{points 5, 6, 7, 8} : \delta^{14}\text{N} = -512,8q_{\text{N}} + 269,3 \quad (r = 0,998, P < 0,01 \text{ et } s = 0,18)$$

Pour la troisième, comme nous n'avons à notre disposition que deux points, il est impossible de préciser la variation de l'écran électronique en fonction de la charge partielle.

Pour  $^{29}\text{Si}$ , nous retrouvons les mêmes deux points 9 et 10 difficilement reliables selon une courbe. Mais par contre, nous pouvons remarquer deux faits importants et significatifs.

Pour un environnement silazanique, nous voyons que si nous partons du point représentatif du TétraMéthylSilane, la courbe obtenue par coordination progressive du silicium à de l'azote révèle un accroissement de l'écran électronique lorsque la charge partielle augmente, mais après que l'écran ait légèrement diminué pour le dérivé monosubstitué portant le n° 5. Nous retrouvons le "sagging pattern" de ce noyau déjà signalé précédemment.

Si maintenant nous considérons un environnement oxygéné, le blindage croît plus fortement selon l'augmentation des coordinats, mais ici une relation linéaire n'est plus représentative. Par la méthode des moindres carrés, nous avons obtenu la relation :

$$\delta^{29}\text{Si} = 0,0135 \cdot q_{\text{Si}}^{-7,2566} - 110$$

Ceci montre que c'est certainement parce que les variations étaient beaucoup faibles que nous avons pu retenir des relations linéaires dans la cas de composés azotés.

Nous verrons dans la suite de ce chapitre l'importance de la relation de  $\delta^{29}\text{Si}$  en fonction de  $q_{\text{Si}}$  dans l'étude des silatranes; but de ce mémoire.

Il nous semble néanmoins souhaitable qu'une étude ultérieure de ces relations semi-empiriques soit développée sur un plan plus théorique afin de mieux comprendre la chimie des composés oxo - et azasiliciés. De plus, il est intéressant de remarquer qu'une variation de la densité électronique autour de l'atome de silicium va influencer essentiellement sur le terme  $\sigma_{\text{para}}$  de la constante d'écran. Ceci est en accord avec les observations faites par R. WOLFF et R. RADEGLIA (194) lors de l'étude des variations du glissement chimique en fonction de la charge électronique obtenue par la méthode CNDO/2.

## II - ETUDE DES SILATRANES PAR R.M.N. -

### II.A. SPECTROSCOPIE MULTINUCLEAIRE.

Nous avons enregistré les spectres R.M.N.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  et  $^{29}\text{Si}$  correspondant aux noyaux constitutifs de la cage silatrane commune à tous les composés étudiés (l'oxygène n'a pas été étudié par suite de la difficulté d'acquisition des spectres) .

#### II.A.1 R.M.N. $^1\text{H}$ .

Pour conserver le parallélisme entre les études par spectrométrie de vibration et la R.M.N., nous avons essentiellement étudié le comportement des silatranes  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$  Si R dans un solvant non aqueux : l'acétonitrile deutériée  $\text{CD}_3\text{CN}$  avec en référence interne le tétraméthylsilane. Quelques publications (198 à 201) traitent de l'enregistrement des mêmes spectres, avec en référence secondaire le cyclohexane et en solution chloroformique. Le tableau II-22 ci-après regroupe les différentes données bibliographiques comparées à nos résultats, les spectres étant donnés figures 23-24 en annexe II - B.

R.	$\delta$ <sup>1</sup> H ppm	Cage		R	
		-CH <sub>2</sub> -O	-CH <sub>2</sub> N		
H		3,86	2,88		3,94
	/TMS	3,86	2,87		3,92 dans CD <sub>3</sub> CN
CH <sub>3</sub>		3,61	2,76		0,02
	/TMS	3,78	2,79		- 0,12
		3,66	2,79		- 0,34 dans CD <sub>3</sub> CN
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		3,60	2,75	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
		3,80	2,92	3,50	1,12
	/TMS	3,72	2,83	3,70	1,13
				3,52	1,02 ds CD <sub>3</sub> CN
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	/TMS	3,81	2,66	CH <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> )	
				2,26	dans CD <sub>3</sub> CN

TABLEAU II-22

GLISSEMENTS CHIMIQUES <sup>1</sup>H DES SILATRANES ETUDIÉS.

L'attribution est réalisé en ce qui concerne les protons des groupements méthylène de la cage en considérant les intensités des pics, les constantes de couplage qui varient de 5,85 Hz (R = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>) à 6 Hz (R = H) et les gammes bien connues de glissements chimiques de protons - CH<sub>2</sub> - N' et - CH<sub>2</sub> - O. L'attribution des autres pics est proposée de manière analogue.

Nous avons enregistré pour la première fois le spectre protonique de l'aminopropyl -1 silatrane dont les groupements méthylène de cage présentent des caractéristiques très proches de celles des autres silatranes. Les groupements méthylène en α et β du silicium ainsi que les protons du groupement amine donnent lieu à un massif mal résolu.

Le tableau II-22 montre que la portion de spectre correspondant au fragment  $\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}$  des silatranes est de type A<sub>2</sub> B<sub>2</sub> avec  $\frac{J}{\nu_0 \delta}$  voisin de 0,10.

Ainsi dans le cas du méthyl-1 silatrane :

$$\frac{J}{\nu_0 \delta} = \frac{5,865}{60 \cdot 10^6 \cdot 0,870 \cdot 10^{-6}} = 0,112.$$

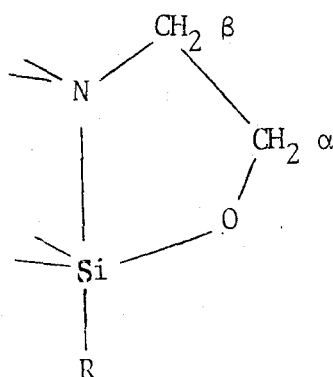
Ceci indique que les trois fragments  $\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}$  sont équivalents.

Cette équivalence structurale tend à montrer l'absence de perturbation des protons méthyléniques due à d'éventuelles liaisons hydrogène  $\text{H} \cdots \text{N}$  ou  $\text{H} \cdots \text{O}$  et confirme la symétrie  $\text{C}_{3v}$  de la cage utilisée dans l'étude spectroscopique.

D'autre part si l'on compare les glissements chimiques des protons correspondants des substituants du silicium dans quelques triéthoxysilanes et silatrane, on observe un net déplacement vers les champs forts pour les silatrane :

R	$\int \delta^1\text{H}$ ppm/TMS	$(\text{CH}_3 \text{ CH}_2 \text{ O})_3 \text{ Si R}$	$\text{N}(\text{CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ O})_3 \text{ Si R}$
H		4,26	3,94
$\text{CH}_3$		0,04	- 0,12
$\text{CH}_2 \text{ CH}_3$		1 et <u>0,70</u>	0,97 et <u>0,30</u>
$\text{OCH}_2 \text{ CH}_3$		3,8 et <u>1,23</u>	3,7 et <u>1,13</u>

Ceci montre que la densité électronique autour de l'atome de silicium est considérablement plus élevée dans ces derniers composés. D'autre part le fait qu'une modification de nature du substituant provoque un effet paramagnétique identique pour les protons des groupements méthylène liés à l'atome



d'azote et ceux liés à l'oxygène tend à prouver l'existence d'un transfert électronique partiel et direct de l'azote vers le silicium. En effet, en l'absence de ce transfert, les groupements méthyléniques en  $\beta$  seraient bien moins sensibles à l'effet inductif des substituants R que ceux en  $\alpha$ .

De plus, les glissements chimiques des protons  $\alpha$  méthyléniques sont pratiquement constants et indépendants des substituants R :

$$\delta = 3,76 \pm 0,10 \text{ ppm/TMS.}$$

Ce fait semble être la conséquence de la participation quasi identique des doublets électroniques de l'oxygène dans les liaisons avec le silicium, tant en  $\sigma$  qu'en  $(p \rightarrow d)\pi$  montrant que le nuage électronique partiellement délocalisé autour du silicium reste pratiquement identique à lui-même. Un comportement identique des protons  $\beta$  méthyléniques supporte cette hypothèse mais la gamme des glissements chimiques  $^1\text{H}$  est trop peu étendue pour permettre de conclure.

### II.A.2. R.M.N. $^{13}\text{C}$ .

L'enregistrement des spectres des silatranes en solution dans l'acétonitrile et dans l'eau pour l'éthoxy-1 silatrane, nous a permis de compléter cette étude. Les différents résultats ainsi que les quelques données bibliographiques sont donnés tableau II-23 ci après; les spectres sont représentés figures 25 à 27 en annexe II - B.

R	$^{13}\text{C}$ ppm/TMS	Cage		R		
		- CH <sub>2</sub> -O\	- CH <sub>2</sub> -N<			
H	57,57	51,57	51,51			
	58,15		51,95	dans CH <sub>3</sub> CN		
	58,33		51,62		- 0,72	
CH <sub>3</sub>	57,78		51,05		- 1,52	
	58,60		51,80		- 0,81	dans CH <sub>3</sub> CN
	59,77		56,56	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	17,78 ds D <sub>2</sub> O
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	57,70		51,55			18,94 ds CH <sub>3</sub> CN
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	58,21		51,49	CH <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> )	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> (Si)
				46,74	30,94	14,90

TABLAU II-23 GLISSEMENTS CHIMIQUES  $^{13}\text{C}$  DES SILATRANES ETUDIÉS.

L'attribution est réalisée en accord avec celle proposée par R.K. HARRIS (202) et basée sur des concepts d'électronégativité et l'enregistrement des spectres non découplés.

Les spectres R.M.N.  $^{13}\text{C}$  des éthoxy - et aminopropyl -1 silatranes, jamais signalés avant ce travail montrent que l'écran électronique des atomes de carbone de la cage varie peu en fonction des substituants. Ceci va dans le sens des observations précédentes en R.M.N.  $^1\text{H}$  et tend à prouver la quasi-constance d'un nuage électronique autour du silicium. D'autre part le comportement identique des trois atomes de carbone  $\alpha$  (ou  $\beta$ ) des cycles confirme également la symétrie  $\text{C}_{3v}$  de la cage silatrane.

Il est à noter que le glissement chimique du groupement méthyle porté par le silicium du méthyl-1 silatrane est déplacé vers les bas champs (- 1,52 ppm) par rapport au méthyl triéthoxysilane (- 6,92 ppm). Ceci peut être interprété comme résultant d'un réarrangement de la structure électronique de la liaison Si - C, suite aux modifications des angles de liaison du silicium compte tenu de son interaction intramoléculaire avec l'azote.

Ce réarrangement recentre le nuage électronique plus loin du groupement méthyle. R.K. HARRIS (202) l'explique en faisant intervenir un accroissement du caractère p du carbone aux dépens de son caractère s. Si l'on retient notre hypothèse d'hybridation  $\text{dsp}^3$  du silicium, ce réarrangement pourrait s'expliquer par le passage de l'hybridation du silicium de  $\text{sp}^3$  (silanes) à  $\text{dsp}^3$  (silatranes). En effet, suivant cette structure la distance axiale Si - C est plus grande qu'en environnement tétraédrique du silicium, ce qui montre bien la plus faible participation des niveaux s du carbone, en parfait accord avec les conclusions de R.K. HARRIS.

L'étude comparative des glissements des carbones  $\alpha$  de deux silatranes à ceux des triéthoxysilanes correspondants et des carbones  $\beta$  à ceux de

la triéthanolamine est résumée tableau II-24 ci-dessous.

R	$\delta^{13}\text{C}$ ppm/1MS	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> Si R			(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> Si R		
H		51,51	57,57		18,20	58,25	
CH <sub>3</sub>		51,05	57,78	- 1,52	18,45	58,34	- 6,92
N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub>		CH <sub>2</sub> (N) : 57,37			CH <sub>2</sub> (O) : 60,27		

Ce tableau révèle des comportements analogues pour ces deux types de carbone. En effet, les glissements chimiques des carbones  $\alpha(\beta)$  sont déplacés vers les champs forts par rapport au triéthoxysilane correspondant (à la triéthanolamine). Ceci est en accord avec la localisation du doublet électronique de l'azote près des atomes de carbone. Nous sommes donc conduits à étudier ces composés par R.M.N.  $^{15}\text{N}$  et  $^{29}\text{Si}$ .

### II.A.3. R.M.N. $^{15}\text{N}$ ET $^{29}\text{Si}$ .

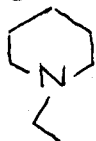

La structure de la cage est axiale d'ordre 3. Deux positions sont alors possibles pour l'atome d'azote en hybridation tétraédrique : soit que son doublet est interne (position endo) soit qu'il est externe (position exo).

Nous avons vu dans la première partie de ce chapitre la difficulté du choix à partir des données spectroscopiques, la symétrie de l'azote étant proche d'un état trigonal. Nous avons donc essayé de préciser cette donnée structurale capitale pour la connaissance de la structure et de la réactivité des silatranes par une étude R.M.N.

La première publication traitant de la R.M.N. de l'azote dans les silatranes consiste en une étude de l'isotope 14 (203). Les résultats relatifs à quelques substituants sur le silicium sont donnés tableau II-25 ci-après

R	$\delta^{15}\text{N}$ ppm/ $\text{CH}_3\text{NO}_2$	$\delta^{14}\text{N}$ ppm/ $\text{CH}_3\text{NO}_2$
H	- 352,6 à - 355,9	- 354,7 ± 4,4
$\text{CH}_3$	- 353,5 à - 363,4	- 346,2 ± 3,6
$\text{OC}_2\text{H}_5$	- 349,1 à - 358,2	

TABLEAU II-25 GLISSEMENTS CHIMIQUES  $^{14}\text{N}$  ET  $^{15}\text{N}$  DE SILATRANES.

Il est connu que la cyclisation des amines entraîne un effet diamagnétique. Ainsi les glissements chimiques  $^{15}\text{N}$  de la N-éthyl pipéridine  et de la quinuclidine  sont respectivement - 323,2 et -366,5 ppm.

L'établissement d'une interaction N ... Si, compensant en quelque sorte l'effet diamagnétique dû à la cyclisation obtenue en passant de la triéthanolamine aux silatranes tend à être révélé par la très faible différence de glissements chimiques  $^{15}\text{N}$ , de l'ordre de quelques ppm. Ainsi en solvant  $\text{CDCl}_3$  l'azote de la triéthanolamine résonne à - 354,9 ppm alors que dans le méthyl-1 silatrane l'absorption a lieu à - 357,8 ppm/ $\text{CH}_3\text{NO}_2$ . De plus, il est intéressant de noter que les glissements chimiques  $^{15}\text{N}$  des silatranes varient relativement peu en fonction du solvant (204 à 207). Ceci tend à prouver l'absence d'interaction notable avec ce dernier, ce qui est en accord avec la relative inertie chimique de l'atome d'azote des silatranes vis à vis des réactions :

- d'alkylation : pas de réaction avec l'iodure de méthyle
- et de protonation : nous avons déterminé la valeur pKa du couple silatranium/silatrane soit 7,73 dans le cas de l'éthoxy-1 silatrane.

L'atome d'azote est donc en position endo. Voyons maintenant ce que nous apporte la R.M.N.  $^{29}\text{Si}$ .



L'étude des silatranes par R.M.N.  $^{29}\text{Si}$  (de rapport gyromagnétique négatif comme l'azote 15) est cependant plus aisée que celle de ce dernier et nous avons mené cette investigation, conjointement à d'autres auteurs (202, 207 à 212).

En particulier, nous sommes les premiers à avoir déterminé le glissement chimique  $^{29}\text{Si}$  de l'aminopropyl-1 silatrane : - 65,82 ppm/TMS. (Fig.28)

Le tableau II-26 ci-dessous regroupe les données relatives à quelques silatranes et triéthoxysilanes

R	$\delta$ ppm/ TMS $^{29}\text{Si}$	$\text{N}(\text{CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ O})_3 \text{ Si R}$	$(\text{CH}_3 \text{ CH}_2 \text{ O})_3 \text{ Si R}$
H		- 83,6	- 65,0
$\text{CH}_3$		- 64,8 à - 66,6	- 42,1
$\text{OC}_2 \text{ H}_5$		- 95,0	
$(\text{CH}_2) \text{ NH}_2$		- 65,82	

TABLEAU II-26 GLISSEMENTS CHIMIQUES  $^{29}\text{Si}$  DE SILATRANES.

L'hypothèse de transfert électronique de l'azote vers le silicium est ici étayée par l'observation d'un net effet diamagnétique par comparaison aux triéthoxysilanes, traduisant l'accroissement de densité électronique autour du silicium des silatranes. Cet accroissement va dans le sens d'une augmentation de la coordinence du silicium, analogue à celle observée pour les noyaux  $^{11}\text{B}$  (213 et 214),  $^{119}\text{Sn}$  (215 et 216),  $^{199}\text{Hg}$  (217) et attendue pour les composés du silicium de coordinence supérieure à 4 puisque pour les dérivés hexacoordinés on observe une résonance du silicium entre - 135 et - 206 ppm/TMS.

Consécutivement à l'ensemble de ces résultats nous pouvons affirmer qu'il existe une liaison Si - N intramoléculaire. De ce fait le silicium pentacoordiné sera caractérisé par la zone de glissements chimiques s'étendant de - 80 à - 100 ppm/TMS.

Après cette étude R.M.N. spécifique aux silatranes, il nous semble indispensable de situer dans un cadre plus général ces résultats, en nous pré-occupant plus particulièrement de relier les glissements chimiques  $^{29}\text{Si}$  aux types d'environnement tétra ou pentacoordiné.

II - B. CORRELATIONS RELATIVES AUX GLISSEMENTS CHIMIQUES  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  ET  $^{29}\text{Si}$ .

Par suite du manque de données de chimie quantique pour le calcul de l'écran électronique et de la faible abondance de données expérimentales ne permettant pas une étude statistique, nous allons tenter de corréler les glissements chimiques entre eux et avec d'autres paramètres structuraux ou physico-chimiques.

II.B.1. CORRELATION ENTRE  $\delta^{15}\text{N}$  ET  $\delta^{29}\text{Si}$ .

Deux types de corrélations ont pu être établies :

- tout d'abord pour un silatrane donné, entre les glissements chimiques  $^{15}\text{N}$  et  $^{29}\text{Si}$  observés dans différents solvants. (figure II-p ci-après)
- puis, par un même solvant, entre les glissements chimiques de différents silatranes (figure II-q ), les valeurs numériques étant reportées tableau II-27

Les équations des droites de régression tracées figure II-p sont pour les silatranes  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiR}$  :

$$\text{R} = \text{H} : \delta^{15}\text{N} = - 0,851. \delta^{29}\text{Si} - 425,6 \quad (r = - 0,998)$$

$$\text{CH}_3 : \delta^{15}\text{N} = - 0,749. \delta^{29}\text{Si} - 407,7 \quad (r = - 0,990)$$

$$\text{OC}_2\text{H}_5 : \delta^{15}\text{N} = - 1,833. \delta^{29}\text{Si} - 528 \quad (r = - 0,960)$$

$$\text{CH}_2\text{Cl} : \delta^{15}\text{N} = - 0,811. \delta^{29}\text{Si} - 419,4 \quad (r = - 0,986).$$

La différence significative des pentes met en évidence la variabilité de ces glissements chimiques selon le solvant et le substituant R.

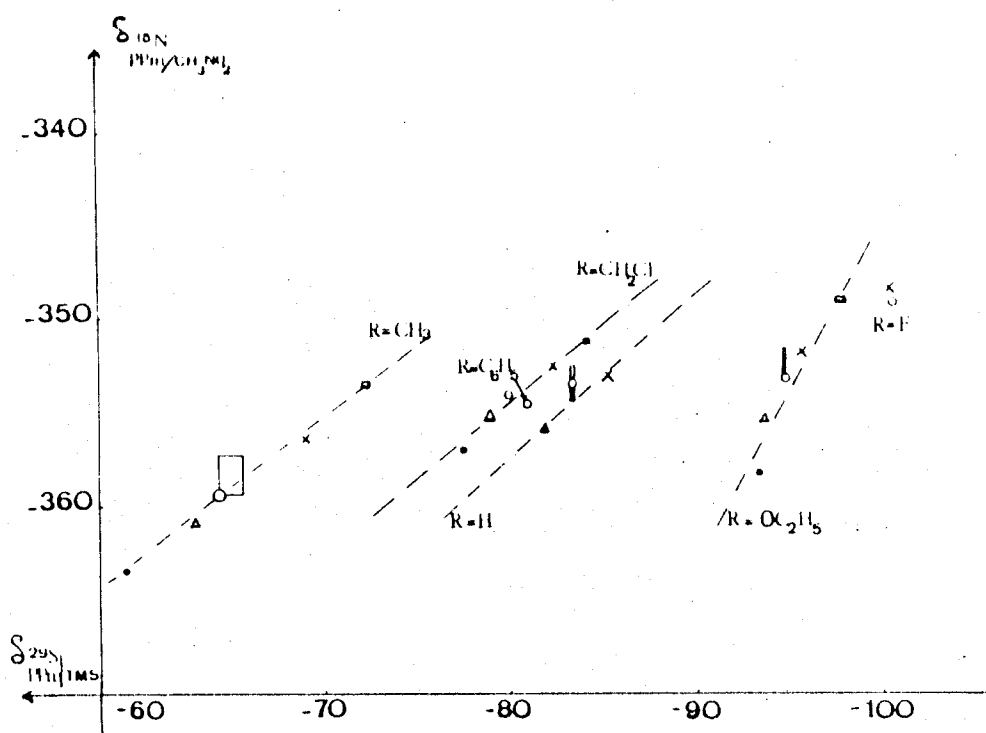


FIGURE II - p CORRELATION ENTRE  $\delta^{15}\text{N}$  ET  $\delta^{29}\text{Si}$  POUR CHAQUE SILATRANE ETUDIE DANS DIFFERENTS SOLVANTS.

●  $\text{CCl}_4$     ○  $\text{CHCl}_3$     Δ  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$     x DMSO    □  $\text{D}_2\text{O}$

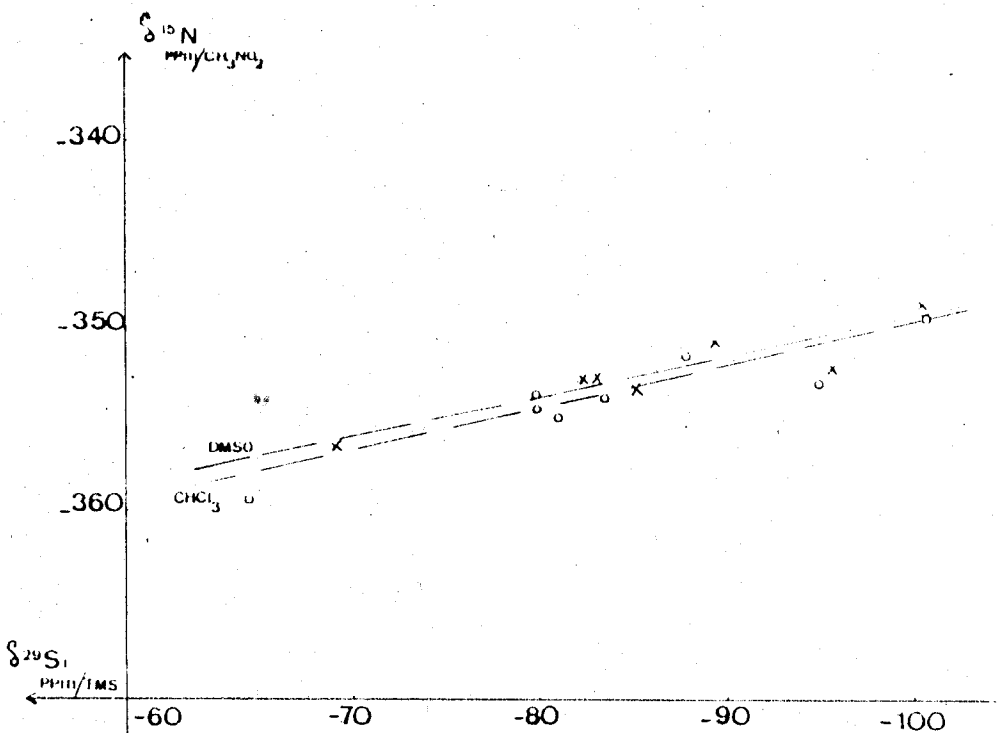


FIGURE II - q CORRELATION ENTRE  $\delta^{15}\text{N}$  ET  $\delta^{29}\text{Si}$  POUR LES SILATRANES EN MILIEUX  $\text{CHCl}_3$  ET DMSO.



R	Solvant	$\delta^{15}\text{N}$ ppm/ $\text{CH}_3\text{NO}_2$	$\delta^{29}\text{Si}$ ppm/TMS
H	$\text{CHCl}_3$	- 354,4 - 352,6	- 83,4 - 83,6
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	- 355,9	- 82,0
	DMSO	- 353,0	- 85,4
$\text{CH}_3$	$\text{CCl}_4$	- 363,4	- 59,3
	$\text{CHCl}_3$	- 359,4 - 357,8	- 64,4 - 65,7
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	- 360,9	- 63,2
	DMSO	- 356,4	- 69,1
	$\text{D}_2\text{O}$	- 353,5	- 72,3
$\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{CCl}_4$	- 358,2	- 93,4
	$\text{CHCl}_3$	- 353,2 - 351,5	- 95,0
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	- 355,4	- 93,7
	DMSO	- 351,8	- 95,8
	$\text{D}_2\text{O}$	- 349,1	- 97,9
F	$\text{CHCl}_3$	- 349,3	- 100,5 - 101,1
	DMSO	- 348,4	- 100,6
$\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CCl}_4$	- 357,0	- 77,5
	$\text{CHCl}_3$	- 354,1 - 352,5	- 79,9
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	- 355,1	- 79,0
	DMSO	- 352,6	- 82,4
	$\text{D}_2\text{O}$	- 351,2	- 84,3
$\text{CHCl}_2$	$\text{CHCl}_3$	- 351,8 - 350,3	- 87,6
	DMSO	- 350,6	- 89,4
$\text{CH}_2\text{I}$	$\text{CHCl}_3$	- 354,8 - 353,2	- 79,9
	DMSO	- 352,6	- 83,1
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CHCl}_3$	- 354,7	- 80,5

TABLEAU II- 27 GLISSEMENTS CHIMIQUES  $^{15}\text{N}$  ET  $^{29}\text{Si}$  DE SILATRANES  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$  Si R DANS DIVERS SOLVANTS.



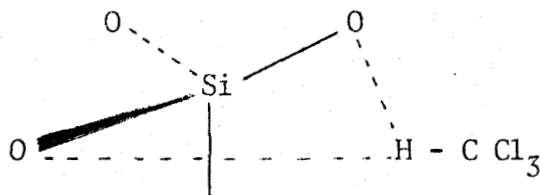
En particulier, l'écran électronique de l'atome d'azote est plus sensible aux effets de solvant pour le méthyl-1 silatrane (différence  $\Delta$  entre  $\delta^{15}\text{N}_{\text{DMSO}}$  et  $\delta^{15}\text{N}_{\text{CHCl}_3}$  : 3 ppm) que pour l'éthoxy-1 silatrane ( $\Delta = 1,4$  ppm) et le fluoro-1 silatrane ( $\Delta = 0,9$  ppm). Ceci va bien dans le sens d'un engagement plus important du doublet de l'azote dans la liaison avec le silicium pour le dérivé fluoré.

Nous retrouvons figure II-q la tendance générale observée dans les silazanes (où silicium et azote sont liés) pour lesquels les écrans électroniques de ces atomes varient en sens opposés, ce qui conforte l'hypothèse de liaison Si - N dans les silatranes. De plus, nous pouvons distinguer deux droites de régression pour les solvants  $\text{CHCl}_3$  et DMSO, respectivement :

$$\delta^{15}\text{N} = -0,236. \quad \delta^{29}\text{Si} - 373,2 \quad (r = -0,934)$$

$$\delta^{15}\text{N} = -0,222. \quad \delta^{29}\text{Si} - 371,4 \quad (r = -0,928)$$

Bien que ces droites soient proches, nous remarquons que dans les solutions chloroformiques les glissements chimiques  $^{15}\text{N}$  sont plus faibles. Cette observation est à rapprocher de l'étude menée à l'aide de mesures diélectriques par M. G. VORONKOV et collaborateurs sur l'interaction chloroforme-silatranes (218) et qui concluait à l'établissement de liaisons Hydrogène au niveau de deux atomes d'oxygène de la cage :



Afin de mieux cerner ce phénomène, nous avons tenté de corréler  $\delta^{15}\text{N}$  de silatranes avec le nombre accepteur de GUTMANN des différents solvants (figure II-r). Ce paramètre permet en effet de considérer et de caractériser le caractère électrophile d'un solvant donné (219). Le comportement particulier du chloroforme apparaît nettement par une rupture de continuité contrai-

rement à la tendance d'une diminution progressive (et attendue dans l'hypothèse d'une liaison Si - N) d'écran électronique autour de l'azote selon l'accroissement du nombre accepteur de solvant. Ceci peut s'interpréter par le fait que l'établissement de liaisons Hydrogène rend moins disponibles les doublets électroniques de l'oxygène; les liaisons équatoriales Si - O du silicium hybridé  $dsp^3$  s'allongent et a fortiori la liaison axiale Si - N. Le recouvrement orbitalaire Si - N diminue et l'azote résonne à champ plus élevé. Nous vérifions d'autre part (tableau II-27) que la situation est inversée au niveau de l'atome de silicium dont l'écran électronique est plus faible en milieu chloroformique qu'en solution aqueuse ou dans le DMSO.

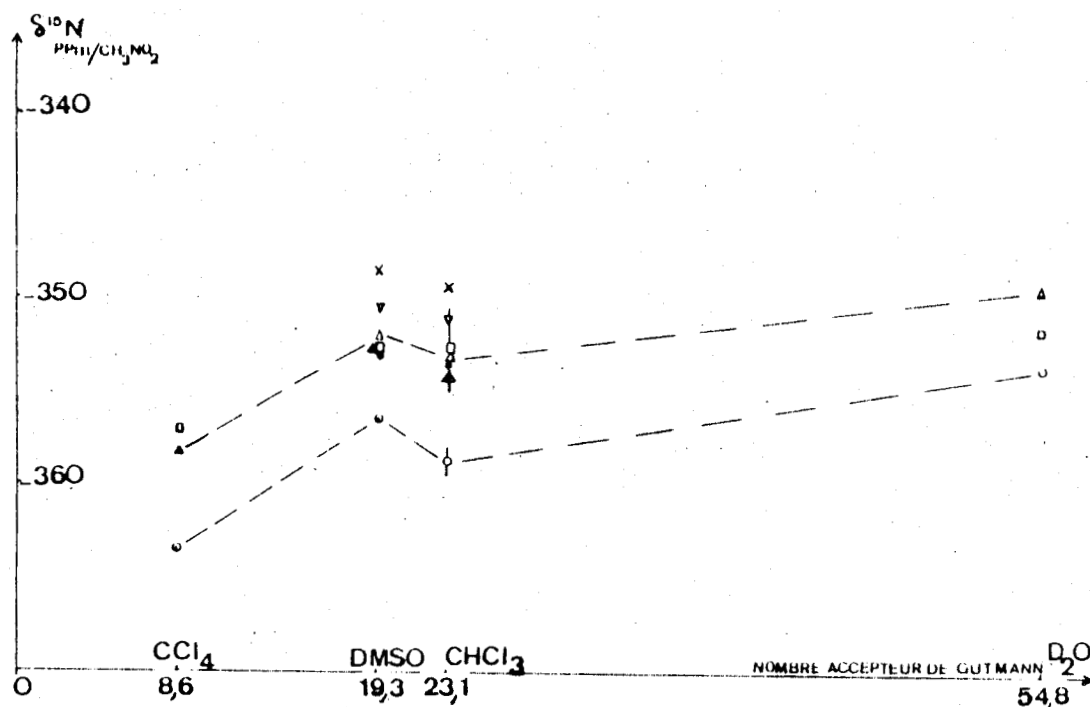


FIGURE II - r

EVOLUTION DES GLISSEMENTS CHIMIQUES  $^{15}N$  DE SILATRANES  
SELON LE NOMBRE ACCEPTEUR DE GUTMANN DE DIFFERENTS SOLVANTS.

R = ● H    ○ CH<sub>3</sub>    △ OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>    x F    ◻ CH<sub>2</sub>Cl    ▽ CHCl<sub>2</sub>    ▲ CH<sub>2</sub>I

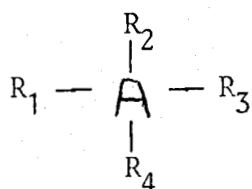
II.B.2 CORRELATIONS ENTRE GLISSEMENTS CHIMIQUES ET CHARGES

PARTIELLES.

Nous avons vu (paragr. I.C.3) qu'une variation de densité électronique autour de l'atome de silicium (ou de carbone ou d'azote) influe essentiellement sur le terme  $\sigma_{\text{para}}$  de la constante d'écran, terme prédominant. Il est donc intéressant d'essayer d'établir des corrélations entre glissements chimiques et charges calculées par différentes méthodes.

Parmi les différentes méthodes de calcul de charges pour : Si, C, N, O, H, les plus utilisées et généralement avec succès sont les techniques électro-négatives et les méthodes quantiques. Afin d'atteindre une estimation approchée des charges et de distinguer une tendance dans leur évolution en fonction de modifications structurales en évitant un calcul trop poussé, nous nous sommes intéressés à deux techniques faisant appel à l'électro-négativité : la méthode de SANDERSON (197) et sa modification proposée par D.M. HERCULES (32). La méthode de SANDERSON appliquée au silatrane donnerait comme charge partielle sur le silicium : + 0,343 et sur les six atomes de carbone la même charge : - 0,003 7, ce qui est bien sûr absurde vu l'environnement différent des atomes de carbone  $\alpha$  et  $\beta$ .

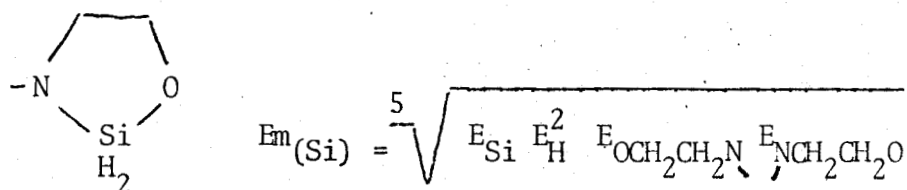
Cette méthode originale de SANDERSON, utilisée pour les silazanes n'est valable que pour les molécules ou ions présentant un centre de symétrie et ne permet pas de différencier des isomères. Une modification de cette méthode sans altérer son concept de base permet de considérer une molécule comme un atome directement lié à différents groupements :



, à en calculer l'électro-négativité localisée

$$E_{m(A)} = \sqrt[5]{E_A E_{R_1} E_{R_2} E_{R_3} E_{R_4}}$$

les  $E_{R_1}$ ,  $E_{R_2}$ , ... étant calculés de façon semblable à  $E_m$  à partir des électronégativités atomiques (rapports de stabilité de la méthode originale de SANDERSON). Dans le cas de molécules cycliques, comme par exemple :



en parcourant le cycle dans les deux sens pour moyenner les effets et tenir compte des atomes électronégatifs voisins du silicium. La charge partielle  $\delta$  sur l'atome considéré est ensuite obtenue selon :

$$\delta_{\text{Si}} = \frac{E_m(\text{Si}) - E(\text{Si})}{2,08 \sqrt{E(\text{Si})}}$$



Nous avons retenu cette méthode dont l'application a donné les résultats suivants :

	H	CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	F	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
	- 0,160	- 0,173	- 0,148	- 0,168	- 0,131	- 0,158
	- 0,017	- 0,018	- 0,015	- 0,018		- 0,017
	- 0,002	- 0,007	+ 0,002	- 0,007		- 0,002
	+ 0,3585	+ 0,320	+ 0,397	+ 0,330	+ 0,454	+ 0,367



II-B-2-a. CORRELATION  $\delta^{13}\text{C}$  CHARGE PARTIELLE SUR LE CARBONE

Le report figure II- s ci-après des données expérimentales  $\delta^{13}\text{C}$  du tableau II-23 auquel nous avons ajoutés celles relatives au phényl-1 silatrane (202,220) en fonction des charges partielles  $q_c$  nous permet de constater qu'une diminution algébrique de la charge partielle s'accompagne toujours

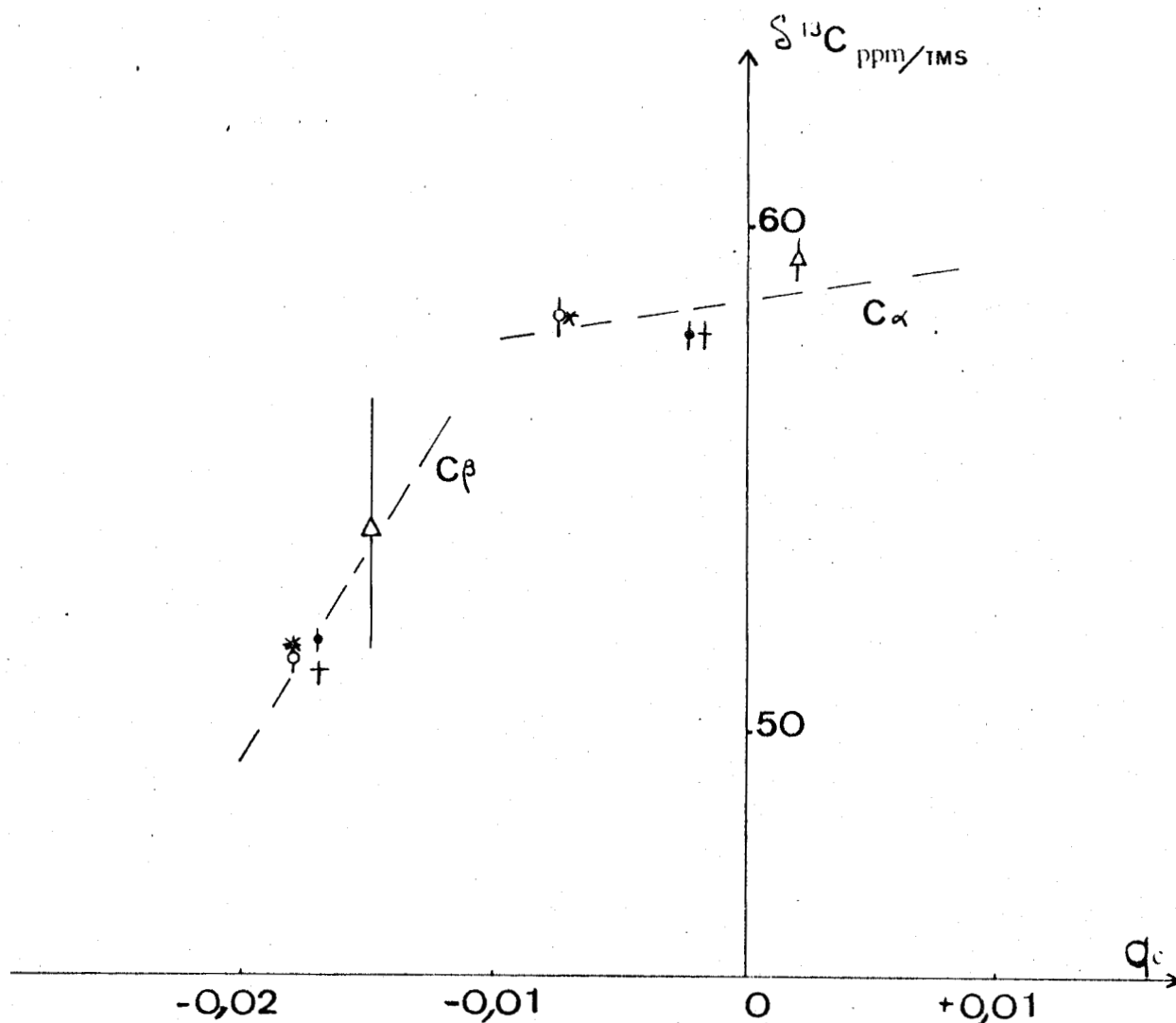


FIGURE II - s CORRELATION  $\delta^{13}\text{C} = f(q_c)$

R = • H    o  $\text{CH}_3$      $\Delta$   $\text{OC}_2\text{H}_5$     \*  $(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$     +  $\text{C}_6\text{H}_5$

diminution algébrique de la charge partielle s'accompagne toujours d'un accroissement d'écran électronique. D'autre part, nous retrouvons bien le même ordre pour les glissements chimiques  $\delta^{13}\text{C}_\alpha$  et  $\beta$  de l'éthoxy-1 et de l'aminopropyl-1 silatranes et pour les charges partielles et confirmons ainsi l'attribution du tableau II-23

De plus, des corrélations linéaires apparaissent pour les  $\text{C}_\alpha$  et  $\text{C}_\beta$  des différents silatranes étudiés, respectivement :

$$\delta^{13}\text{C} = 82,69 \cdot q_{\text{C}\alpha} + 58,58 \quad (r = 0,55)$$

$$\delta^{13}\text{C} = 843,33 \cdot q_{\text{C}\beta} + 66,3 \quad (r = 0,89)$$

La pente de la droite de régression (significative à plus de 95%) établie pour les carbones en  $\beta$  est plus forte que celle correspondant aux carbones en  $\alpha$ . Les premiers sont proches voisins de l'azote et ainsi plus sensibles aux modifications de densité électronique entre le silicium et l'azote selon le constituant R. Au contraire, pour les atomes de carbone en  $\alpha$ , séparés du silicium par l'hétéroatome oxygène, les variations de glissement chimique et de charge partielle sont moindres.

#### II-B-2-b. CORRELATION $\delta^{29}\text{Si}$ - CHARGE PARTIELLE SUR LE SILICIUM.

Voyons ce que donne la corrélation pour sept silatranes dont les substituants R sont d'électronégativités différentes :

R	Electronégativité	$\delta^{29}\text{Si}$	qSi
$\text{CH}_3$	2,891	- 64,8 à - 66,6	0,320
$(\text{CH}_2)_3 \text{NH}_2$	2,946	- 65,82	0,330
$\text{CH}_2\text{Cl}$	3,138	- 79,9	0,335

R	Electronégativité	$\delta^{29} \text{Si}$	qSi
H	3,55	- 83,6	0,358 5
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3,708	- 80,5	0,367
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4,345	- 95,0	0,397
F	5,75	- 100,5 à - 101,1	0,454

Cette fois la figure II-t nous montre une corrélation linéaire  $\delta^{29} \text{Si} = - 261,98 \text{ qSi} + 14,25$  ( $r = - 0,923$ ) surprenante a priori : un accroissement de densité électronique autour du silicium s'accompagnerait d'une diminution d'écran électronique!

Mais il nous faut considérer deux choses :

- tout d'abord, les méthodes de SANDERSON ne prennent pas en considération les doublets "non" liants de l'oxygène et de l'azote (l'échelle d'électronégativité a en effet été établie en déterminant les rapports entre densité électronique des éléments dépouillés de tous leurs électrons de valence et celle du gaz rare de même configuration, autrement dit en considérant tous les électrons comme engagés). Ceci a pour conséquence une surévaluation des charges partielles du silicium.
- en second lieu, nous voyons que plus le substituant R est électronégatif, plus le silicium résonne à champ fort ; le groupement R attire les doublets électroniques de l'azote et de l'oxygène, via le silicium, soit par délocalisation électronique, soit par une liaison Si - N directe. Mais dans ce dernier cas, les écrans électroniques des atomes de carbone en  $\beta$  doivent être plus sensibles à l'effet de substituant que ceux en  $\alpha$ , ce que nous avons bien montré précédemment. Ainsi cette corrélation conforte l'hypothèse d'une liaison Si - N.

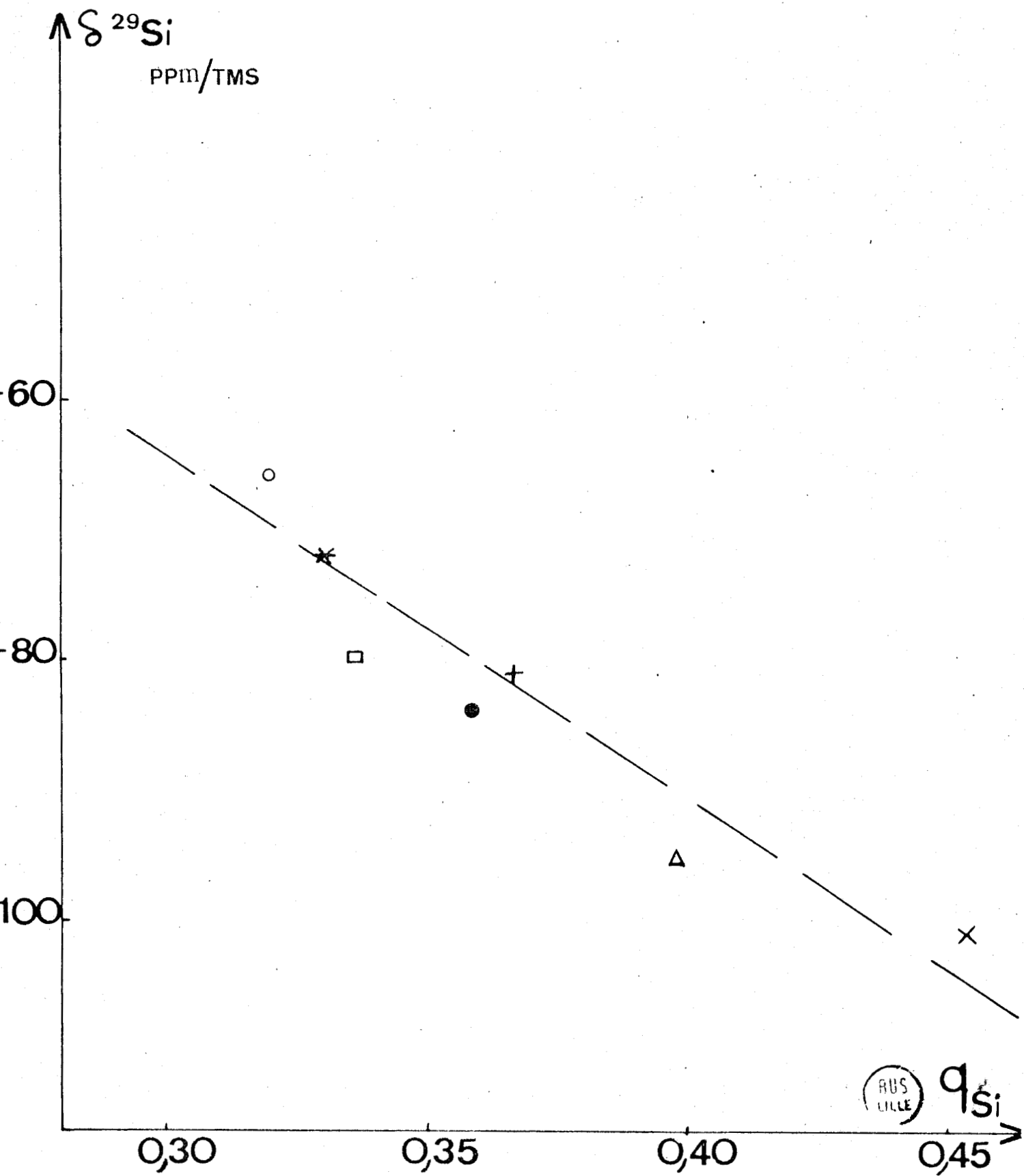
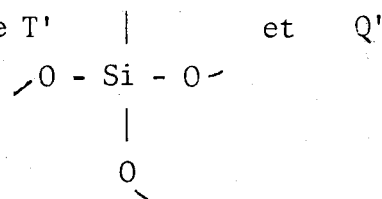
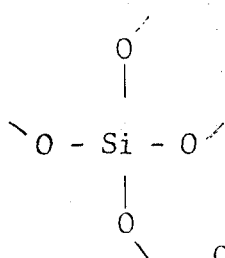


FIGURE II - t CORRELATION ENTRE GLISSEMENT CHIMIQUE  $^{29}\text{Si}$  ET CHARGE PARTIELLE SUR LE SILICIUM POUR LES SILATRANES.

R =  $\circ$  H     $\circ$   $\text{CH}_3$      $\Delta$   $\text{OC}_2\text{H}_5$     x F     $\square$   $\text{CH}_2\text{Cl}$     \*  $(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$     +  $\text{C}_6\text{H}_5$

D'autre part, une régression curviligne étendue à l'ensemble des points représentatifs des siloxanes M', D', T' Q' et des silatranes donne la courbe  $\delta^{29}\text{Si} = 0,05 \cdot q_{\text{Si}}^{-0,63} - 110$  ( $r = 0,968$ ) figure II-u qui montre un bon accord d'ensemble, les silatranes étant situés entre T' et Q'



Or, le silicium est pentacoordiné dans les silatranes et cette corrélation ne révèle que peu de différences par rapport à l'environnement tétracoordiné des siloxanes. Il nous a donc paru intéressant de corréler écran électronique et charge partielle des atomes d'azote.

#### II-B-2-c. CORRELATION $\delta^{15}\text{N}$ - CHARGE PARTIELLE SUR L'AZOTE.

Le report figure II-v ci-après des points représentatifs des silatranes montre bien qu'un accroissement de densité électronique s'accompagne toujours d'un effet diamagnétique.

L'équation de la droite de régression est :

$$\delta^{15}\text{N} = 225,66q_{\text{N}} - 319,45 \quad (r = 0,976)$$

avec une significativité supérieure à 99%.

D'autre part, nous confirmons l'observation réalisée à la corrélation précédente : plus le substituant R est électronégatif, plus il attire vers le silicium le doublet électronique de l'azote et par suite l'écran électronique autour de ce dernier diminue, ce qui est toujours en accord avec l'existence d'une liaison Si - N.

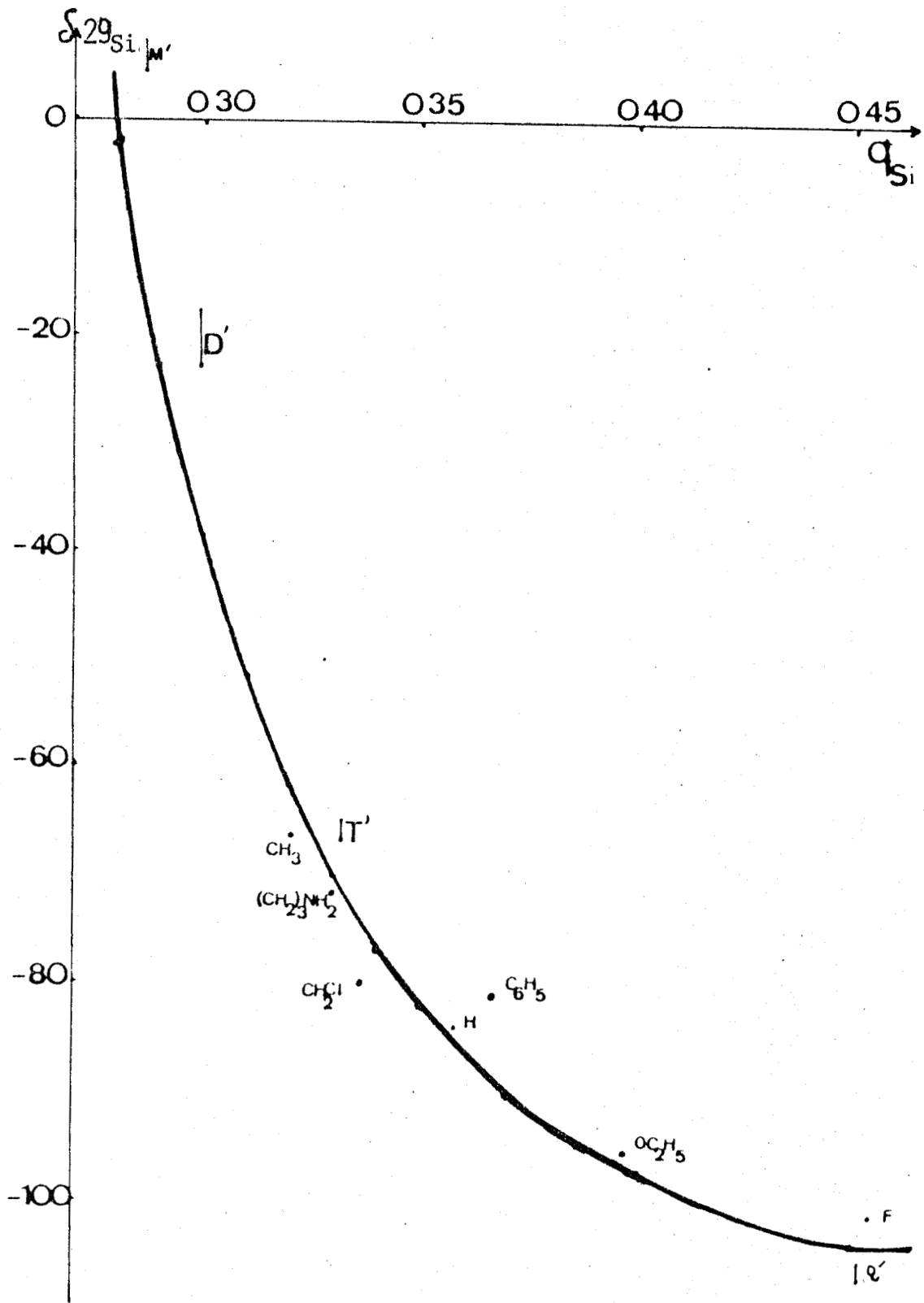


FIGURE II - u CORRELATION ENTRE GLISSEMENT CHIMIQUE  $^{29}Si$  ET CHARGE PARTIELLE SUR LE SILICIUM POUR LES SILOXANES ET LES SILATRANES.

$\delta^{15}\text{N}$   
PPm/ $\text{CH}_3\text{NO}_2$

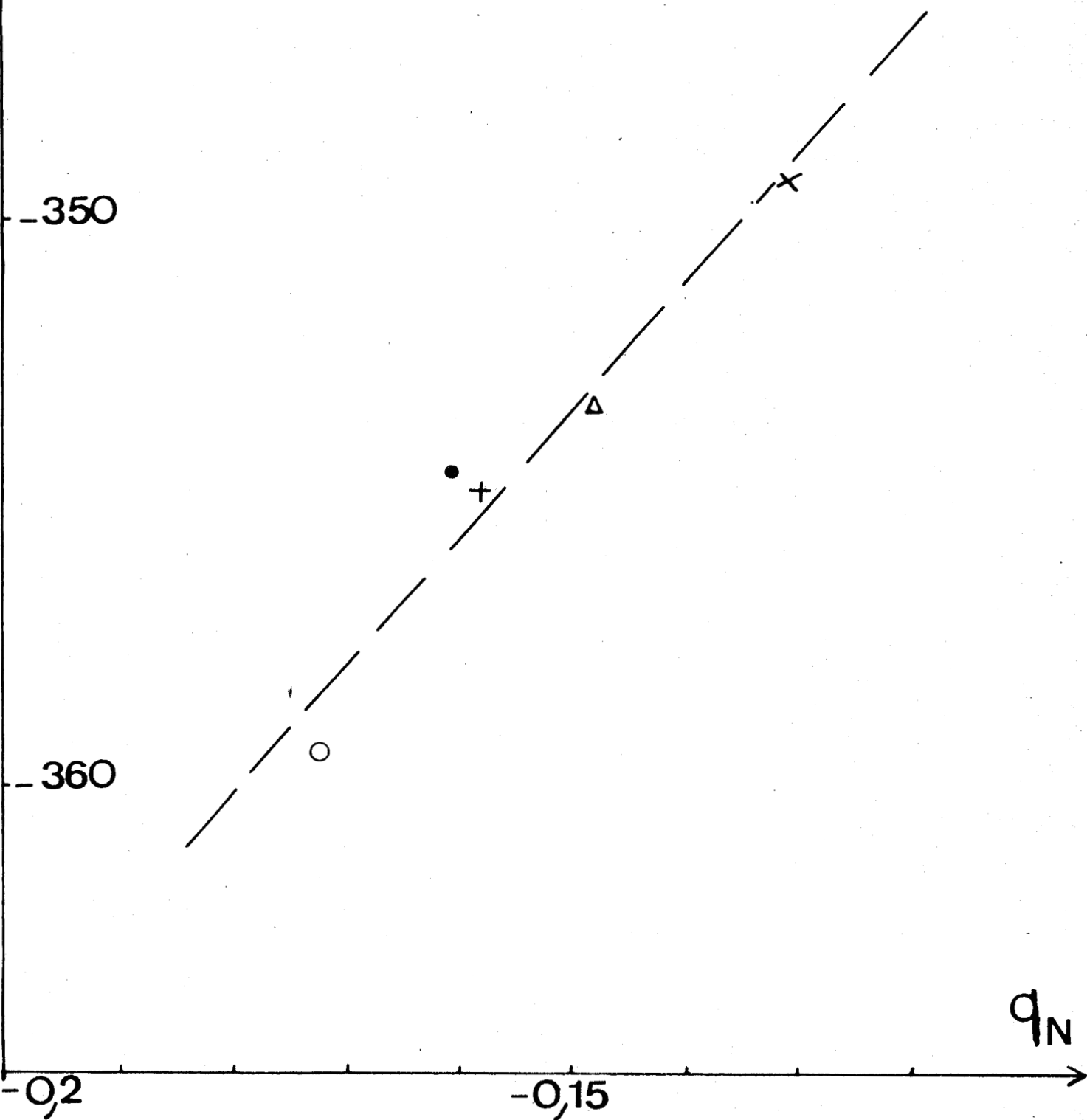


FIGURE II - v CORRELATION ENTRE GLISSEMENT CHIMIQUE  $^{15}\text{N}$  ET CHARGE PARTIELLE SUR L'AZOTE POUR LES SILATRANES.

R = ● H    ○  $\text{CH}_3$     Δ  $\text{OC}_2\text{H}_5$     x F    +  $\text{C}_6\text{H}_5$

RUS  
LILLE

II.B.3. CORRELATIONS ENTRE GLISSEMENTS CHIMIQUES ET PARAMETRES STRUCTURAUX.

V.A. PESTUNOVICH (221) a présenté en Août 1981 une corrélation linéaire entre  $\delta^{15}\text{N}$  et distance interatomique Si - N, corrélation établie pour les états gazeux et cristallins de différents silatranes et qu'il proposait d'étendre aux solutions sans avoir publié à notre connaissance les tableaux alors présentés.

La figure II-w ci-après établie d'après les données existantes, montre que plus la distance interatomique Si - N croît et par suite plus l'interaction doit être faible, plus l'écran électronique autour de l'azote augmente ; le doublet liant se désengage donc, mais la courbe n'est à notre avis pas suffisamment significative pour être exploitée.

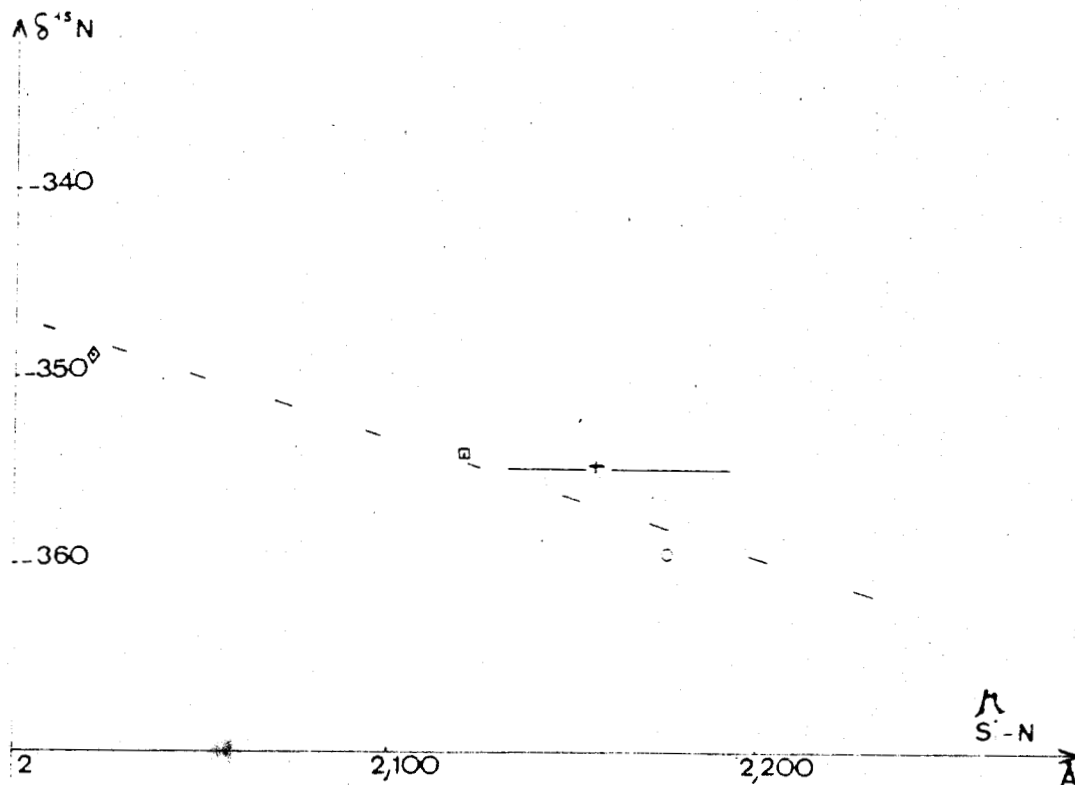
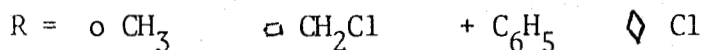


FIGURE II - w CORRELATION ENTRE GLISSEMENT CHIMIQUE  $^{15}\text{N}$  ET DISTANCE INTERATOMIQUE  $r_{\text{Si-N}}$





Nous pouvons cependant remarquer que la variation d'écran électronique est faible, ce qui tend à prouver l'existence entre le silicium et l'azote d'une liaison  $\sigma$  vraie qui à la différence d'une liaison dative, est peu modulable.

Les résultats du calcul des charges partielles nous ont permis de mettre en évidence une relation entre l'électronégativité du substituant R et l'énergie de la liaison Si - N. Cette liaison est fort probablement de type  $\sigma$ , polarisée, avec à la limite formation d'un zwitterion à polarité variable. Cette idée est confortée par l'examen de la figure II-x où nous avons

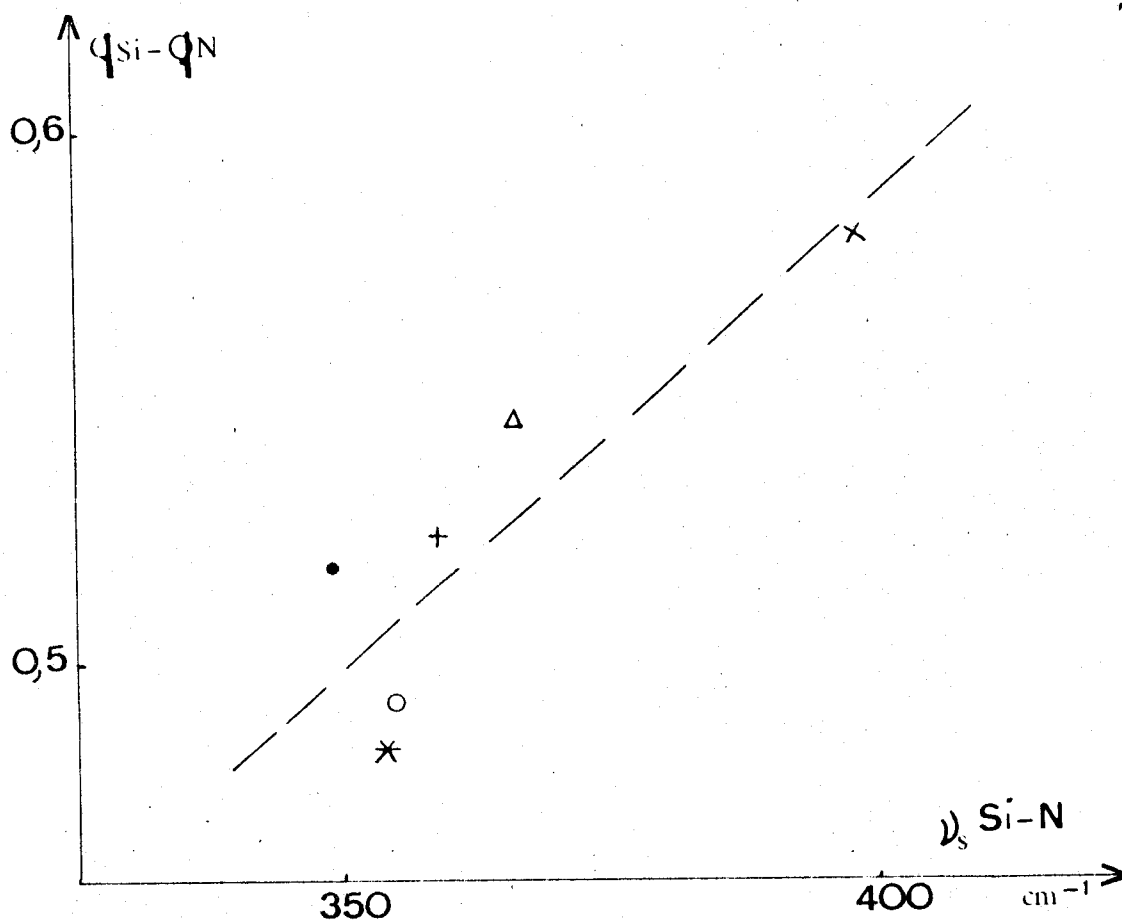


FIGURE II - x CORRELATION ENTRE DIFFERENCE DE CHARGE  $q_{Si} - q_N$  ET FREQUENCE DE  $\nu_s$  Si N.

R = • H    ○ CH<sub>3</sub>    Δ OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>    x F    \* (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>    + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

reporté la différence de charge  $q_{Si} - q_N$  en fonction de la fréquence de la vibration de valence symétrique Si - N, utilisée en estimation de l'énergie de la dite liaison. En effet, comme l'indique la pente positive de la droite de régression :

$$(q_{Si} - q_N) = 0,001\ 776 \cdot \nu_s \text{ Si N} - 0,12 \quad (r = 0,871)$$

plus la différence des charges partielles est importante,  
plus la liaison est forte.

#### CONCLUSION SUR LA STRUCTURE DES SILATRANES

Nous proposons donc une structure en silicium pentacoordiné, les atomes d'oxygène étant pratiquement coplanaires avec le silicium (en accord avec les données radiocristallographiques) et un atome d'azote en position endo. La liaison Si - N de type  $\nabla$  est modulable du point de vue de son énergie et de sa longueur.

De ce fait, on peut jouer sur la densité électronique de cette liaison axiale (zwitterion à polarité variable) et prévoir des interactions ION-SILATRANE, laissant présager des réactions de complexation dues en particulier à la topologie de la structure d'accueil. Les silatranes pourraient ainsi être des agents complexants de force variable suivant R.

## B I B L I O G R A P H I E

- 1 - G.V. TSITSISHVILI, G.D. BAGRATISHVILI, K.A. ANDRIANOV,  
L.M. KHANANASHVILI et M.L. KANTARIYA  
Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, (1962), 1197
- 2 - K.A. ANDRIANOV et G.V. et KOTRELEV  
J. Organometal. Chem. (1967), 7(2), 217
- 3 - I.F. KOVALEV, I.V. SHEVCHENKO, M.G. VORONKOV et N.V. KOZLOVA  
Dokl. Akad. Nauk SSSR, (1973), 212 (1), 101
- 4 - H. KRIEGSMANN  
Z. Anorg. Allg. Chem., (1959), 298, 223
- 5 - S. DOBOS, G. FOGARASI et E. CASTELLUCCI  
Spectrochim. Acta, (1972), 28A, 877
- 6 - D.M. ADAMS et W.S. FERNANDO  
J. Chem. Soc. Dalton, (1973), 410
- 7 - H. KRIEGSMANN  
Z. Anorg. Allg. Chem., (1959), 298, 232
- 8 - B.D. LAVRUKHIN, K.A. ANDRIANOV et E.I. FEDIN  
Org. Magn. Resonance, (1975), 7(6), 298
- 9 - G.S. SMITH et L.E. ALEXANDER  
Acta Crystallogr., (1963), 16, 1015
- 10 - J.G. MURRAY et R.K. GRIFFITH  
J. Org. Chem., (1964), 29(5), 1215
- 11 - C. KRUGER et E.G. ROCHOW  
Inorg. Chem., (1963), 2(6), 1295
- 12 - A.N. LAZAREV et T.F. TENISHEVA  
Opti. Spektrosk., (1965), 18(2), 217
- 13 - V. WANNAGAT et H. NIEDERPRUM  
Z. Anorg. Allg. Chem., (1961), 308, 337
- 14 - Analysis of silicones, Chemical Analysis vol 41  
Ed. A. LEE SMITH, J. WILEY & SONS
- 15 - M.G. VORONKOV, E.I. BRODSKAYA, P. REICH, S.G. SHEVCHENKO, V.P. BARYSHOK  
et Yu. L. FROLOV  
Dokl. Akad. Nauk SSSR (1978), 241 (5), 1117
- 16 - M.G. VORONKOV, E.I. BRODSKAYA, P. REICH, S.G. SHEVCHENKO,  
V.P. BARYSHOK et Yu. L. FROLOV  
J. Organometal. Chem. (1979), 164(1), 35
- 17 - Yu. P. EGOROV, M.G. VORONKOV, T.B. LUTSENKO et G.I. ZELCHAN  
Khim. G eterptsikl. Soedin. (1966), 2(1), 24



- 18 - M.G. VORONKOV, I.B. MAZHEIKA et G.I. ZELCHAN  
Khim. Geterotsikl. Soedin. (1965), 1(1), 58
- 19 - Y.Y. BLEIDELIS  
Khim. Geterotsikl. Soedin (1967), 3(1), 188
- 20 - Y.Y. BLEIDELIS  
Khim. Geterotsikl. Soedin (1967), 3(3), 431
- 21 - L. PARKANYI, K. SIMON et J. NAGY  
Acta Cryst. (1974), 30B(10), 2328
- 22 - A.A. KENNE, Y.Y. BLEIDELIS, V.M. D'YAKOV et M.G. VORONKOV  
a) Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (1976), 10, 2400  
b) Zh. Strukt. Khim. (1975), 16(5), 914
- 23 - Y.Y. BLEIDELIS, A.A. KEMME, G.I. ZELCHAN et M.G. VORONKOV  
Khim. Geterotsikl. Soedin. (1973), 5, 617
- 24 - L. PARKANYI, J. NAGY et K. SIMON  
J. Organometal. Chem. (1975), 101(1), 11
- 25 - A. KEMME, J. BLEIDELIS, V.A. PESTUNOVICH, V.P. BARYSHOK et M.G. VORONKOV  
Dokl. Akad. Nauk SSSR. (1978), 243(3), 688
- 26 - J.W. TURLEY et F.P. BOER  
J. Amer. Chem. Soc., (1968), 90(15), 4026
- 27 - L. PARKANYI  
Kem. Kozl. (1976), 46(3-4), 467
- 28 - L. PARKANYI, L. BIHATSI et P. HENCSEI  
Cryst. Struct. Commun. (1978), 7(3), 435
- 29 - M.J. BARROW, E.A.V. EBSWORTH et M.M. HARDING  
J.C.S. Dalton (1980), 1838
- 30 - M.G. VORONKOV et G.I. ZELCHAN  
Khim. Geterotsikl. Soedin. (1965), 1(1), 51
- 31 - I. BIRGELE, I. MAZEIKA, E. LIEPINS et E. LUKEVICS  
Zh. Obshch. Khim. (1980), 50(4), 882
- 32 - R.C. GRAY et D.M. HERCULES  
J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom. (1977), 12, 37
- 33 - Q. SHEN et R.L. HILDERBRANDT  
J. Mol. Struct. (1980), 64, 257
- 34 - E.B. WILSON Jr, J.C. DECIUS et P.C. CROSS  
Molecular Vibrations. Mc Graw-Hill, New-York (1955)
- 35 - J.P. HUVENNE  
Thèse de Doctorat ès Sciences (1979), LILLE, France
- 36 - V. TABACIK  
Programme REDOND (1973), Université de Montpellier, France



- 37 - I.M. MILLS  
Chem. Phys. Letters (1969), 3, 267
- 38 - T. ONISHI et T. SHIMANOUCI  
Spectrochim. Acta (1964), 20, 325
- 39 - T. SHIMANOUCI  
Computer programs for normal coordinate treatment of polyatomic molecules (1968) Université de Tokyo, JAPON
- 40 - H. KRIEGSMANN  
Ber. Buns. (1957), 61, 1088
- 41 - D. SCHMID  
Z. Anorg. Allg. Chem. (1976), 425(1), 17
- 42 - K.A. ANDRIANOV, V.V. YASTREBOV, A.I. CHERNYSHEV, V.M. KOPYLOV  
et Zh. S. SYRISOVA  
Zh. Obshch. Khim., (1975), 45(4), 802
- 43 - H. SCHMID BAUR  
J. Am. Chem. Soc., (1963), 85(15), 2336
- 44 - H.J. CAMBELL-FERGUSON, E.A.V. EBSWORTH, A.G. MAC DIARMID et T. YOSHIOKA  
J. Phys. Chem., 71(3), 723, 1967
- 45 - E.A.V. EBSWORTH et J.J. TURNER  
J. Phys. Chem., (1963), 67, 805
- 46 - L.W. BREED et R.L. ELLIOTT  
Inorg. Chem., (1964), 3(11), 1622
- 47 - K. LIENHARD et E.G. ROCHOW  
Z. Anorg. Allgem. Chem., (1964), 331(5-6), 316
- 48 - K.A. ANDRIANOV, E.I. FEDIN, G.V. KOTRELEV et IV GORSKAYA  
Dokl. Akad. Nauk SSSR, (1965), 163(4), 877
- 49 - D.E. WEBSTER et R. OKAWARA  
J. Phys. Chem. (1960), 64, 701
- 50 - M.P. BROWN et D. E. WEBSTER  
J. Phys. Chem., (1960), 64, 698
- 51 - T. KUBOTA et T. TAKAMURA  
Bull. Chem. Soc. Japan, (1960), 33, 70
- 52 - H. KUSUMOTO, I.J. LAWRENSON et H.S. GUTOWSKY  
J. Chem. Phys., (1960), 67, 98
- 53 - D. KUMMER et J.D. BALDESCHWIELER  
J. Phys. Chem., (1963), 67, 98
- 54 - M.L. KHIDEKEL, A.N. EGOROKHIN, V.A. PONOMA RENKO, N.A. ZADOROZHNYI,  
G.A. RAZUVAEV et A.D. PETROV  
Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, (1963), (6), 1130
- 55 - E.A.V. EBSWORTH et S.G. FRANKISS  
Trans. Faraday. Soc., (1963), 59(487), 1518



- 56 - H. SCHMIDBAUR  
Ber., (1964), 97(3), 830
- 57 - H. SCHMIDBAUR  
Z. Anorg. Allgem. Chem., (1964), 326, (5-6), 272
- 58 - A.N. EGOROVCHIN, M.L. KHIDEKEL, V.A. PONOMARENKO  
G. Ya. ZUEVA, S.S. SVIREZHEVA et G.A. RAZUVAEV  
IZv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., (1963), (10), 1865
- 59 - H. SCHMIDBAUR, H. HUSSEK et F. SCHINDLER  
Ber., (1964), 97(1), 255
- 60 - C.H. VAN DYKE et A.G. Mac DIARMID  
Inorg. Chem., (1964), 3(8), 1071
- 61 - H.A. BRUNE  
Ber., (1964), 97(10), 2829  
id. (1984) 2848
- 62 - F. SCHINDLER, H. SCHMIDBAUR et G. JONAS  
Chem. Ber., (1965), 98(10), 3345
- 63 - M.M. MORGUNOVA, E.L. ZHUZHGOV, E.E. ZAEV, D. Ya. ZHINKIN et N.N. BUBNOV  
Khim. Geterotsikl Soedin., Akad. Nauk Latv. SSR, (1965), (6), 943
- 64 - H.J. HICKTON, A. HOLT, J. HOMER et A.W. JARWIE  
J. Chem. Soc., Org. (1966), (2), 149
- 65 - C.W.N. CUMPER, A. MELNIKOFF, E.F. MOONEY et A.I. VOGEL  
J. Chem. Soc., Phys. Org. (1966), (9), 874
- 66 - J. HOMER, A.W. JARWIE, A. HOLT et H.J. HICKTON  
J. Chem. Soc., B, (1967), (1), 67
- 67 - E.A.V. EBSWORTH et G.M. SHELDRIK  
Trans. Faraday Soc., (1966), 62(12), 3282
- 68 - E.A.V. EBSWORTH et S.G. FRANKISS  
Trans. Faraday Soc., (1967), 63(7), 1574
- 69 - E.A.V. EBSWORTH  
Pure Appl. Chem. (1966), 13(1-2), 189
- 70 - G. ENGELHARDT  
J. Organometal. Chem., (1968), 11(2), 243
- 71 - E.A.V. EBSWORTH, A.G. LEE et G.M. SHELDRIK  
J. Chem. Soc. A, (1968), (9), 2294
- 72 - H. JANCKE, G. ENGELHARDT, R. RADEGLIA et H. KRIEGSMANN  
Spectrochim. Acta, Part A, (1969), 25(1), 85
- 73 - B.J. AYLETT  
Advan. Inorg. Chem. Radiochem., (1968), 11, 249
- 74 - J.F.R. JAGGARD et A. PIDCOCK  
J. Organometal. Chem., (1969), 16(2), 324



- 75 - E.I. FEDIN, L.A. FEDOROV, N.S. NAMETKIN, T. kh. ISLAMOV et  
L.E. GUSEL'NIKOV  
Kokl. Akad. Nauk SSSR, (1969), 186(4), 843
- 76 - J.M. BELLAMA et A.G. Mac DIARMID  
J. Organometal. Chem., (1969), 18(2), 275
- 77 - V.A. PESTUNOVICH, M.G. VORONKOV, E. LUKEVICS et L. LIBERTS  
Teor. Eksp. Khim., (1969), 5(5), 657
- 78 - C. GLIDEWELL et D.W. H. RANKIN  
J. Chem. Soc., A, (1970), (2), 279
- 79 - J. DYER et J. LEE  
Spectrochim. Acta, Part A, (1970), 26(5), 1045
- 80 - J. SCHRAML, Z. PACL et V. CHVALOVSKY  
Collect. Czech. Chem. Commun., (1971), 36(4), 1578
- 81 - E. HÉNGGE et F. HOEFLER  
Z. Naturforsch. A, (1971), 26(4), 768
- 82 - K.A. ANDRIANOV, V.F. ANDRONOV, V.A. DROZDOV, D. Ya. ZHINKIN,  
A.A. KRESHKOV et M.M. MORGUNOVA  
Dokl. Akad. Nauk SSSR, (1972), 202(3), 58
- 83 - R.A. BOGATKIN, O.V. SVERDLOVA et V.A. GINDIN  
Zh. Obshch. Khim., (1971), 41 (10), 2220
- 84 - K.A. ANDRIANOV, B.G. ZAVIN, A.A. ZHDANOV, A.M. EVDOKIMOV,  
T.V. BIRYUKOVA et B.D. LAVRUKHIN  
Vysokomol. Soedin., Ser. B, (1972), 14(5), 327
- 85 - R.K. HARRIS et B.J. KIMBER  
J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1973), (7), 255
- 86 - S. CHAN, S. DISTEFANO, F. FONG, G. GOLDWHITE, P. GYSEGEM et  
E. MAZZOLA  
Inorg. Chem, (1973), 12(1), 51
- 87 - D.E. WILLIAMS, G.M. RONK et D.E. SPIELVOGEL  
J. Organometal. Chem., (1974), 69(1), 69
- 88 - NGUYEN DUC CHUY, V. CHVALOVSKY, J. SCHRAML, M. MAGI et  
E. LIPPMAA  
Collect. Czech. Chem. Commun., (1975), 40(3), 875
- 89 - J. SCHRAML, NGUYEN DUC CHUY, V. CHVALOVSKY, M. MAGI et  
E. LIPPMAA  
Org. Magn. Resonance, (1975), 7(8) 379
- 90 - E.V. VAN DEN BERGHE et G.P. VAN DER KELEN  
J. Organometal. Chem. (1976), 122(3), 329
- 91 - V.I. PROSHUTINSKII, I.I. LAPKIN et I.S. ROGOZHNIKOVA  
V. sb., Radiospektroskopiya, (1975), (9), 120
- 92 - F. HOEFLER, R. JANNACH et W. RAML  
Z. Anorg. Allg. Chem., (1977), 428(1), 75



- 93 - V.P. MILESHKEVICH, V.O. REIKHSFEL'D, A.I. SUPRUNENKO  
V.A. PESTUNOVICH, M.F. LARIN et M.G. VORONKOV  
Dokl. Akad. Nauk SSSR, (1976), 231(5), 1134
- 94 - I.E. SARATOV, V.O. REIKHSFEL'D et V.A. IVANOV  
Zh. Obshch. Khim. (1977), 47(8), 1776
- 95 - K.A. ANDRIANOV, A.I. CHERNYSHEV, D. Ya. ZHINKIN,  
V.V. YASTREBOV, V.M. KOPYLOV, M.I. SHKOL'NIK et  
Zh. S. SYRISOVA  
Zh. Obshch. Khim., (1977), 47(9), 2060
- 96 - R.K. HARRIS et B.E. MANN  
NMR and the Periodic Table, Academic  
Press, Londre 1978
- 97 - B.K. HUNTER et L.W. REEVES  
Can. J. Chem., (1968), 46(8), 1399
- 98 - J. SCHRAML, NGUYEN DUC CHUY, V. CHVALOVSKY, M. MAGI et  
E. LIPPMAA  
J. Organometal. Chem., (1973), 51, C5
- 99 - R.K. HARRIS et B.J. KIMBER  
J. Magn. Resonance, (1975), 17(2), 174
- 100 - R.K. HARRIS et B. LEMARIE  
J. Magn. Resonance, (1976), 23(2), 371
- 101 - P.E. RAKITA et L.S. WORSHAM  
Inorg. Nucl. Chem. Lett., (1977), 13(10), 547
- 102 - G.R. HOLZMAN, P.C. LAUTERBUR, J.H. ANDERSON et W. KOTH  
J. Chem. Phys. (1956), 25, 172
- 103 - G.C. LEVY  
J. Am. Chem. Soc., (1972), 94(13) 4793
- 104 - H.C. MARSMANN  
Chem. Ztg, (1972), 96(5), 288
- 105 - M.G. GIBBY, A. PINES et J.S. WAUGH  
J. Am. Chem. Soc., (1972), 94(7), 6231
- 106 - R.L. SCHOLL, G.E. MACIEL et W.K. MUSKER  
J. Am. Chem. Soc., (1972), 94(18) 6376
- 107 - H.G. HORN et H.C. MARSMANN  
Makromol. Chem., (1972), 162, 255
- 108 - G.C. LEVY, J.D. CARGIOLI, P.C. JULIANO et T.C. MITCHELL  
J. Magn. Resonance, (1972), 8(4), 399
- 109 - J. SCHRAML, J. POLA, V. CHVALOVSKY, M. MAGI et E. LIPPMAA  
J. Organometal. Chem., (1973), 49(1), C19



- 110 - H.C. MARSMANN  
Chem. Ztg., (1973), 97(3), 128
- 111 - G. ENGELHARDT, M. MAEGI et E. LIPPMAA  
J. Organometal. Chem., (1973), 54, 115
- 112 - G.C. LEVY, J.D. CARGIOLI, G.E. MACIEL, J.J. NATTERSTAD,  
E.B. WHIPPLE et M. RUTA  
J. Magn. Resonance, (1973), 11(3) 352
- 113 - H. JANCKE, G. ENGELHARDT, M. MAGI et E. LIPPMAA  
Z. Chem. (1973), 13(10), 392
- 114 - G. ENGELHARDT et H. JANCKE  
Z. Chem., (1974), 14(5), 206
- 115 - E. LIPPMAA, M. MAGI, G. ENGELHARDT, H. JANCKE, V. CHVALOVSKY  
et J. SCHRAML  
Collect. Czech. Chem. Commun., (1974), 39(4), 1041
- 116 - R.K. HARRIS et B.J. KIMBER  
J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1974), (14), 559
- 117 - R.K. HARRIS et B.J. KIMBER  
Appl. Spectrosc. Rev., (1975), 10(1), 117
- 118 - R.K. HARRIS et B.J. KIMBER  
Org. Magn. Resonance, (1975), 7(9), 460
- 119 - R.W. LAROCHELLE, J.D. CARGIOLI et E.A. WILLIAMS  
Macromolecules, (1976), 9(1), 85
- 120 - J. SCHRAML, J. POLA, H. JANCKE, G. ENGELHARDT, M. CERNY et  
V. CHVALOVSKY  
Collect. Czech. Chem. Commun., (1976), 41(2), 360
- 121 - J. SCHRAML, P. KOEHLER, K. LICHT et G. ENGELHARDT  
J. Organometal. Chem., (1976), 121(1), C1
- 122 - R.K. HARRIS, B.J. KIMBER, M.D. WOOD et A. HOLT  
J. Organometal. Chem., (1976), 116(3), 291
- 123 - J. SCHRAML et J.M. BELLAMA  
Determination Org. Struct. Phys. Methods, (1976), 6, 203  
Academic Press, New York
- 124 - J. SCHRAML  
Stavivo, (1977), 55(2), 54
- 125 - V.A. PESTUNOVICH, M.F. LARIN, M.G. VORONKOV, G. ENGELHARDT,  
H. JANCKE, V.P. MILESHKEVICH et YU. A. YUZHELEVSKII  
Zh. Strukt. Khim., (1977), 18(3), 578
- 126 - H. JANCKE, G. ENGELHARDT, M. MAGI et E. LIPPMAA  
Z. Chem. (1973), 13(11), 435
- 127 - B. HEINZ, H.C. MARSMANN et U. NIEMANN  
Z. Naturforsch., (1977), 32 B(2), 163



- 128 - V.A. PESTUNOVICH, M.F. LARIN, A.E. PESTUNOVICH et  
M.G. VORONKOV  
IZv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., (1977), (6), 1454
- 129 - P.C. LAUTERBUR  
Determination org. Struct. Phys. Methods, (1961), 2  
Academic Press, New York
- 130 - G. ENGELHARDT, H. JANCKE, M. MAGI, T. PEHK et E. LIPPMAA  
J. Organometal. Chem., (1971), 28(3), 293
- 131 - G. ENGELHARDT, R. RADEGLIA, H. JANCKE, E. LIPPMAA et M. MAGI  
Org. Magn. Resonance, (1973), 5(12), 561
- 132 - E.V. VAN DEN BERGHE et G.P. VAN DER KELEN  
J. Organometal. Chem., (1973), 59, 175
- 133 - C.R. ERNST, L. SPIALTER, G.R. BUELL et D.L. WILHITE  
J. Organometal. Chem., (1973), 59, C13
- 134 - R. RADEGLIA et G. ENGELHARDT  
J. Organometal. Chem., (1974), 67(2), C45
- 135 - E.W. RANDALL, J.J. ELLNER, et J.J. ZUCKERMANN  
J. Am. Chem. Soc., (1966), 88(3), 622
- 136 - E.W. RANDALL et J.J. ZUCKERMANN  
J. Am. Chem. Soc., (1968), 90(12), 3167
- 137 - J.M. LEHN et B. MUNSCH  
J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1970), 994
- 138 - E. LIPPMAA, M. MAGI et T. PEHK  
Texas A & M University NMR Newsletter, (1974), 193
- 139 - E. SCHEMPP et M. CHAO  
J. Phys. Chem., (1976), 80(2), 193
- 140 - E. A. WILLIAMS, J.D. CARGIOLI et R.W. LAROCHELLE  
J. Organometal. Chem., (1976), 108(2), 153
- 141 - R. WOLFF et R. RADEGLIA  
Z. Phys. Chem., (1977), 258(1), 145
- 142 - M.L. FILLEUX BLANCHARD, N GUYEN DINH AN et G. MANUEL  
Org. Magn. Resonance (1978), 11(3), 150
- 143 - J.P. WARREN et J.D. ROBERTS  
J. Phys. Chem. (1974), 78(24), 2507
- 144 - H. NOTH, W. TINHOF et B. WRACKMEYER  
Chem. Ber., (1974), 107(2), 518
- 145 - R.K. HARRIS  
VARIAN'S 15th NMR workshop, Zurich, 1975



- 146 - D.E. WEBSTER et R. OKAWARA  
J. Phys. Chem., (1960), 64, 701
- 147 - M.P. BROWN et D.E. WEBSTER  
J. Phys. Chem., (1960), 64, 698
- 148 - T. KUBOTA et T. TAKAMURA  
Bull. Chem. Soc. Japan, (1960), 33, 70
- 149 - H. KUSUMOTO, I.J. LAWRENSON et H.S. GUTOWSKY  
J. Chem. Phys., (1960), 32, 724
- 150 - H. SCHMIDBAUR  
Ber., (1964), 97(3), 830
- 151 - H. SCHMIDBAUR, H. HUSSEK et F. SCHINDLER  
Ber., (1964), 97(1), 255
- 152 - H. SCHMIDBAUR  
J. Amer. Chem. Soc., (1963), 85 (15), 2336
- 153 - H.A. BRUNE  
Ber., (1964), 97(10), 2848  
Ber., (1964), 97(10), 2829
- 154 - F. SCHINDLER, H. SCHMIDBAUR et G. JONAS  
Chem. Ber; (1965), 98(10), 3345
- 155 - H.J. HICKTON, A. HOLT, J. HOMER et A.W. JARWIE  
J. Chem. Soc., Org., (1966), (2), 149
- 156 - C.W.N. CUMPER, A. MELNIKOFF, E.F. MOONEY et A.I. VOGEL  
J. Chem. Soc., Phys. Org., (1966), (9), 874
- 157 - J. HOMER, A.W. JARWIE, A. HOLT et H.J. HICKTON  
J. Chem. Soc., (1967), B(1), 67
- 158 - G. ENGELHARDT  
J. Organometal. Chem., (1968), 11(2), 243
- 159 - B.K. HUNTER et L.W. REEVES  
Can. J. Chem., (1968), 46(8), 1399
- 160 - E.G. ROCHOW et F.S. MODEL  
Plaste Kaut., (1968), 15(7), 466
- 161 - H. JANCKE, G. ENGELHARDT, R. RADEGLIA et H. KRIEGSMANN  
Spectrochim. Acta, A (1969), 25(1), 85
- 162 - E.I. FEDIN, L.A. FEDOROV, N.S. NAMETKIN, T. Kh. ISLAMOV et  
L.E. GUSEL'NIKOV  
Dokl. Akad. Nauk SSSR, (1969), 184(4), 843,

- 163 - J. DYER et J. LEE  
Spectrochim. Acta, (1970), A, 26(5), 1045
- 164 - G.C. LEVY  
J. Amer. Chem. Soc., (1972), 94(13), 4793
- 165 - H.C. MARSMANN  
Chem. Ztg., (1972), 96(5), 288
- 166 - M.G. GIBBY, A. PINES et J.S. WAUGH  
J. Amer. Chem. Soc., (1972), 94(17), 6231
- 167 - R.L. SCHOLL, G.E. MACIEL et W.K. MUSKER  
J. Amer. Chem. Soc., (1972), 94(18), 6376
- 168 - H.G. HORN et H.C. MARSMANN  
Makromol. Chem., (1972), 162, 255
- 169 - G.C. LEVY, J.D. CARGIOLI, P.C. JULIANO et T.C. MITCHELL  
J. Magn. Resonance, (1972), 8(4), 399
- 170 - H.C. MARSMANN  
Chem. Ztg, (1973), 97(3), 128
- 171 - G. ENGELHARDT, M. MAEGI et E. LIPPMAA  
J. Organometal. Chem., (1973), 54, 115
- 172 - H. JANCKE, G. ENGELHARDT, M. MAGI et E. LIPPMAA  
Z. Chem., (1973), 13(10), 392
- 173 - D.E. WILLIAMS, G.M. RONK et D.E. SPIELVOGEL  
J. Organometal. Chem., (1974), 69(1), 69
- 174 - G. ENGELHARDT et H. JANCKE  
Z. Chem. (1974), 14(5), 206
- 175 - C.R. ERNST, L. SPIALTER, G.R. BUELL et D.L. WILHITE  
J. Amer. Chem. Soc., (1974), 96(17), 5375
- 176 - E. LIPPMAA, M. MAGI, G. ENGELHARDT, H. JANCKE, V. CHVALOVSKY et J. SCHRAML  
Collect. Czech. Chem. Commun., (1974), 39(4), 1041
- 177 - R.K. HARRIS et B.J. KIMBER  
J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1974), (14), 559
- 178 - R.K. HARRIS et B.J. KIMBER  
J. Magn. Resonance, (1975), 17(2), 174
- 179 - R.K. HARRIS et B.J. KIMBER  
Appl. Spectrosc. Rev., (1975), 10(1), 117
- 180 - R.K. HARRIS et B.J. KIMBER  
Org. Magn. Resonance, (1975), 7(9), 460
- 181 - T. PEHK, E. LIPPMAA, E. LUKEVICS et L.I. SIMCHENKO  
Zh. Obshch. Khim., (1976), 46(3), 602



- 182 - R.W. LAROCHELLE, J.D. CARGIOLI et E.A. WILLIAMS  
Macromolecules (1976), 9(1), 85
- 183 - E.V. VAN DEN BERGHE et G.P. VAN DER KELEN  
J. Organometal. Chem., (1976), 122(3), 329
- 184 - V.P. MILESHKEVICH, V.O. REIKHSFEL'D, A.I. SUPRUNENKO,  
V.A. PESTUNOVICH, M.F. LARIN et M.G. VORONKOV  
Dokl. Akad. Nauk SSSR, (1976), 231(5), 1134
- 185 - R.K. HARRIS, B.J. KIMBER, M.D. WOOD et A. HOLT  
J. Organometal. Chem., (1976), 116(3), 291
- 186 - V.A. PESTUNOVICH, M.F. LARIN, M.G. VORONKOV, G. ENGELHARDT,  
H. JANCKE, V.P. MILESHKEVICH et Yu. A. YUZHELEVSKII  
Zh. Strukt. Khim., (1977), 18(3), 578
- 187 - J.P. COHEN-ADDAD, M. DOMARD et J. HERZ  
J. Chem. Phys., (1978), 68(3) 1194
- 188 - G.C. LEVY et J.D. CARGIOLI  
Proceedings of the NATO Advanced Study Institute,  
Italy, 1972 - Wiley- Interscience, New York 1974
- 189 - E.A. WILLIAMS, J.D. CARGIOLI et R.W. LA ROCHELLE  
J. Organometal. Chem., (1976), 108, 153
- 190 - V. GUTMANN  
Chem. Tech., (1977), 7(4), 255
- 191 - V.V. PCHELINTSEV et L.A. KLINOV  
Zh. Obshch. Khim., (1975), 45(6), 1396
- 192 - E.W. ABEL, D.A. ARMITAGE et G.R. WILLEY  
Trans. Faraday. Soc., (1964), 60(499), 1257
- 193 - F.F. ROELANDT, D.F. VAN DE VONDEL et E.V. VAN DEN BERGHE  
J. Organometal. Chem., (1975), 94(3), 377
- 194 - R. WOLFF et R. RADEGLIA  
Org. Magn. Resonance, (1977), 9(2), 64
- 195 - G.J. MARTIN, M.L. MARTIN et S. ODIOT  
Org. Magn. Resonance, (1975), 7(1), 2
- 196 - N.F. RAMSEY  
Phys. Rev., (1950), 78, 339 et 699
- 197 - R.T. SANDERSON  
Chemical Periodicity, Reinhold Corp, New York (1960)
- 198 - A.N. EGORCHKIN, V.A. PESTUNOVICH, M.G. VORONKOV et G.I. ZELCHAN  
Khim. Geterotsikl. Soedin. (1965), 1(2), 300
- 199 - M.G. VORONKOV  
Pure Appl. Chem. (1966), 13(1-2), 35
- 200 - M.G. VORONKOV, G. ZELCANS, A. LAPSINA et V.A. PESTUNOVICH  
Z. Chem. (1968), 8(6), 214

- 201 - S.N. TANDURA, V.A. PESTUNOVICH, M.G. VORONKOV, G.I. ZELCHAN, V.P. BARYSHOK et Yu. A. LUKINA  
Dokl. Akad. Nauk. SSSR (1977), 235(2), 406
- 202 - R.K. HARRIS, J. JONES et NG. SOON  
J. Magn. Res. (1978), 30(3), 521
- 203 - M. WITANOWSKI, L. STEFANIAK, H. JANUSZEWSKI, M.G. VORONKOV, et S.N. TANDURA  
Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. (1976), 24(4), 281
- 204 - V.A. PESTUNOVICH, S.N. TANDURA, B.I. SHTERENBERG, V.P. BARYSHOK et M.G. VORONKOV  
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (1978), 11, 2653
- 205 - E.E. LIEPIN'SH, I.S. BIRGELE, G.I. ZELCHAN et E. LUKEVITS  
Zh. Obshch. Khim. (1979), 49(7), 1537
- 206 - V.A. PESTUNOVICH, S.N. TANDURA, B.Z. SHTERENBERG, V.P. BARYSHOK et M.G. VORONKOV  
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (1979), 9, 2159
- 207 - V.A. PESTUNOVICH, S.N. TANDURA, B.Z. SHTERENBERG, V.P. BARYSHOK et M.G. VORONKOV  
Dokl. Akad. Nauk SSSR (1980), 253(2), 400
- 208 - V.A. PESTUNOVICH, S.N. TANDURA, M.G. VORONKOV, V.P. BARYSHOK, G.I. ZELCHAN, V.I. GLUKHIKH, G. ENGELHARDT et M. WITANOWSKI  
Spectrosc. Letters (1978), 11(5), 339
- 209 - V.A. PESTUNOVICH, S.N. TANDURA, M.G. VORONKOV, G. ENGELHARDT, E. LIPPMAN, T. PEHK, V.F. SIDORKIN, G.I. ZELCHAN et V.P. BARYSHOK  
Dokl. Akad. Nauk SSSR (1978), 240(4), 914
- 210 - E.E. LIEPIN'SH, I.S. BIRGELE, I.I. SOLOMENNKOVA, A.F. LAPSINYA, G.I. ZELCHAN et E. LUKEVITS  
Zh. Obshch. Khim. (1980), 50(11), 2462
- 211 - P. HENCSEI et H.C. MARSMANN  
Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (1980), 105(1), 79
- 212 - P. HENCSEI et L. PARKANYI  
Kém. Közl. (1980), 54, 252
- 213 - W.G. HENDERSON et E.F. MOONEY  
Ann. Rev. NMR Spectrosc. (1969), 2, 219
- 214 - P.J. CLIPPARD et R.C. TAYLOR  
Inorg. Chem. (1969), 8, 2802
- 215 - P.J. SMITH et L. SMITH  
Inorg. Chim. Acta. Rev. (1973), 7, 11
- 216 - J.D. KENNEDY, et W. Mc FARLANE  
Reviews of Silicon, Germanium, Tin and Lead Compounds,  
(1974), 1, 235
- 217 - A.P. TUPCIAUSKAS, N.M. SERGEYEV, Yu. A. USTYNYUK et A.N. KASHIN  
J. Magn. Res. (1972), 7, 124



- 218 - V.A. CHETVERIKOVA, A.S. GRISHCHENKO, V.A. KOGAN, Yu. V. KOLODYA  
ZHNYI, O.A. OSIPOV, G.I. ZELCHAN et M.G. VORONKOV  
Zh. Obshch. Khim (1970), 40(6), 1285
- 219 - V. GUTMANN  
Chem. Tech. (1977), 255
- 220 - V.I. GLUKHIKH, S.N. TANDURA, G.A. KUZNETSOVA, V.V. KEIKO, V.M. D'YAKOV  
et M.G. VORONKOV  
Dokl. Akad. Nauk SSSR (1978), 239(5), 1129
- 221 - V.A. PESTUNOVICH, A.I. ALBANOV, G.K. BALAKHCHI, V.V. KEIKO  
M.F. LARIN, L.P. PETUKHOV, B.Z. SHTERENBERG, V.F. SIDORKIN,  
S.N. TANDURA et M.G. VORONKOV  
Proceedings du 6ème Congrès International de Chimie Organo silicique,  
Budapest (HONGRIE), 23-29 aout 1981, p. 55

CHAPITRE III

-S-S-S-S-S-S-S-S-S-



## VOIES DE SYNTHÈSE

### PROPOSITIONS DE MÉCANISMES RÉACTIONNELS.

#### PREMIÈRE PARTIE

## VOIES DE SYNTHÈSE

Nous avons cherché à établir des liaisons  $-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}-\text{Si}-$  ou  $-\text{O}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}-\text{Si}-$  à partir des silanes substitués  $\text{R}_{4-n}\text{SiX}_n$  ( $n = 1 - 3$ ) où :

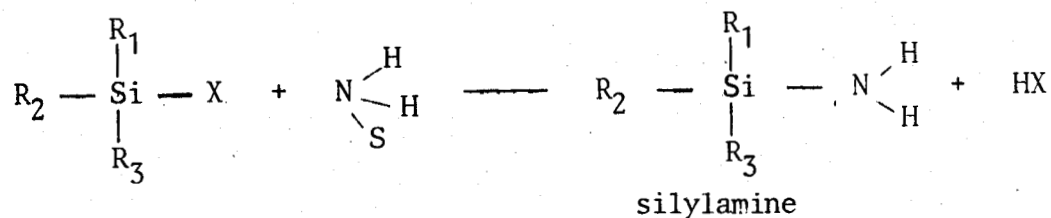
R = groupement alkyle

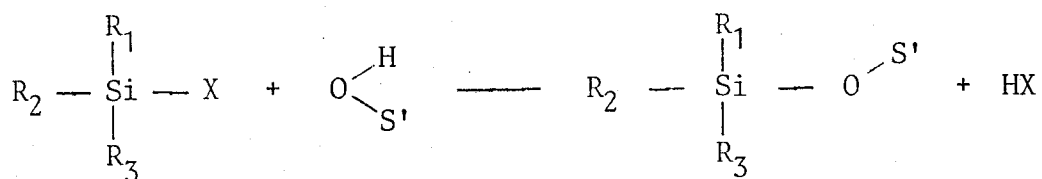
X = Cl,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$

réagissant sur les bases de LEWIS  $\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ - \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{H}$  ou  $\text{O} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ - \\ \diagdown \\ \text{S}' \end{array}$  où S, S' = H ou un groupement alkyle. Ces liaisons du silicium avec un élément plus électro-négatif que lui et possédant un ou deux doublets "non-liants" en orbitale  $2p_z$ , se rencontrent dans les silazanes, siloxazanes et silatranes.

Les différentes synthèses peuvent se schématiser comme suit :

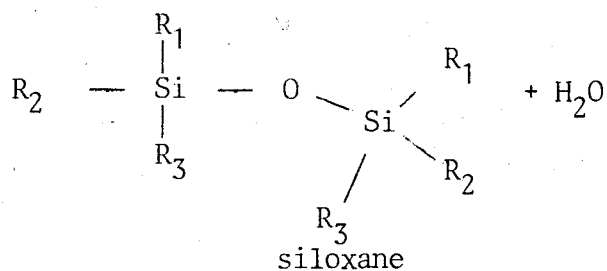
$n = 1.$



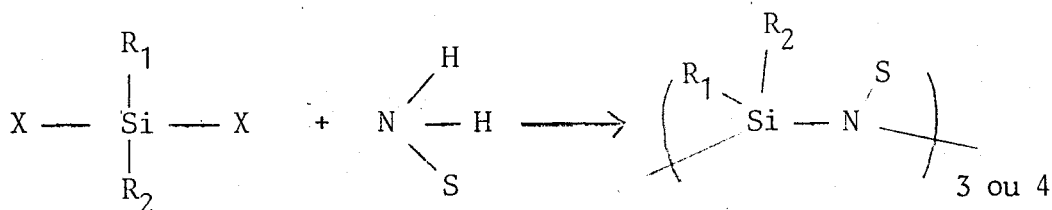


alcoxysilane

ou un silanol instable (S' = H) dont deux molécules se condensent :

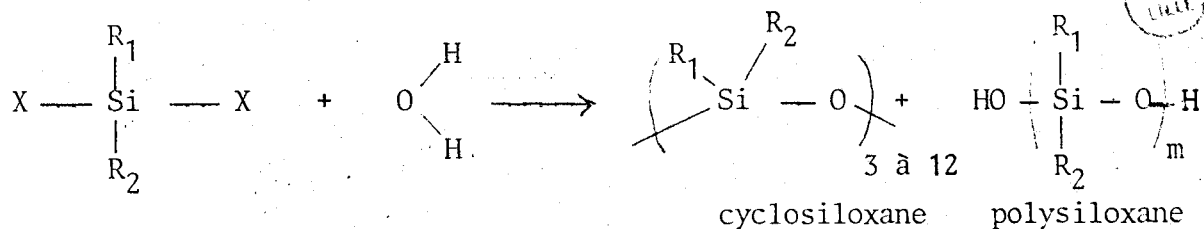
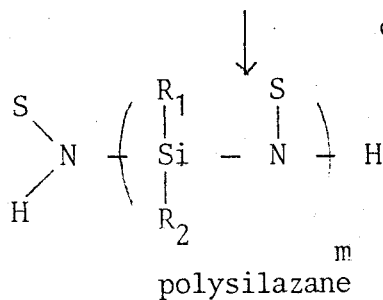


n = 2



cyclosilazane, transformable en composé non cyclique sous pression

d'ammoniac.



RUS  
1944



I - PREPARATION DE L'HEXAMETHYLCYCLOTRISILAZANE  $[(CH_3)_2 Si NH]_3$  ET DE L'OCTAMETHYLCYCLOTETRASILAZANE  $[(CH_3)_2 Si NH]_4$ .

Ces composés sont obtenus par ammonolyse de diméthylchlorosilane  $(CH_3)_2 Si Cl_2$ . Deux voies sont possibles (1) :

- . soit par une réaction directe avec l'ammoniac liquide
- . soit par une réaction d'un courant d'ammoniac avec une solution benzénique de diméthylchlorosilane.

On obtient dans les deux cas un mélange :

- d'hexaméthylcyclotrisilazane  $[(CH_3)_2 Si - NH]_3$
- d'octaméthylcyclotétrasilazane  $[(CH_3)_2 Si - NH]_4$
- et d'un résidu huileux indistillable.

Parmi les deux préparations proposées nous avons préféré celle qui utilise l'ammoniac liquide (ann. III-A). Après retour du mélange à température ambiante, le mélange est repris par le benzène et  $NH_4Cl$  séparé par filtration. Par distillation fractionnée on obtient :

- . l'hexaméthylcyclotrisilazane (Eb : 78°C sous 20 mm Hg), liquide incolore
- . l'octaméthylcyclotétrasilazane (Eb : 115°C sous 15 mm Hg), solide cristallisé blanc à température ordinaire.

La pureté de l'hexaméthylcyclotrisilazane est contrôlée par son indice de réfraction :  $n_D^{20} = 1,4448 \pm 10^{-4}$ . L'analyse élémentaire donne les résultats suivants pour une masse théorique correspondant à  $10^{-3}$  mole (annexe III-A)

Elément	Quantité		Ecart maximum
	Théorique	Expérimentale	
Si	3	2,96	0,8 %
N	3	2,92	2,3 %
C	6	5,94	1 %

Un point important de la chimie de ces composés est l'établissement d'un équilibre  $\text{CYCLE} \rightleftharpoons \text{CHAÎNE}$ .

Dans le paragraphe suivant nous aborderons donc la synthèse d'un polydiméthylsilazane linéaire.

## II - SYNTHÈSE DU POLYDIMETHYLSILAZANE -

La méthode que nous avons mise au point consiste en une polymérisation polaire par ouverture des hétérocycles silazaniques : soit hexaméthylcyclotrisilazane, soit octaméthylcyclotétrasilazane.

Quelques tentatives de synthèse (2 à 4) d'une chaîne silazanique à partir de ces cycles ont conduit à la dégradation des cyclosilazanes et à la formation de polymères irréguliers, pontés ou réticulés. G. REDL et E. G. ROCHOW (5) ont étudié l'influence de divers paramètres : température, pression, concentration. Leurs essais les ont conduit aussi à des polymères réticulés et pontés. Par contre, il semble qu'en travaillant sous pression d'ammoniac, l'élévation de température permette d'obtenir au moins en partie des chaînes silazaniques.

C'est en partant de ce travail, peu explicite quant à la méthode d'obtention que nous avons tenté de préparer des polysilazanes.

L'hexaméthylcyclotrisilazane est introduit dans un tube de verre. Un rodage permet d'adapter à la partie supérieure une plaque de verre fritté très peu poreuse dans le but d'éviter en fin d'essai la formation de mousses. L'ensemble du réacteur est placé dans un autoclave à fermeture rapide Prolabo de 250 cm<sup>3</sup>. On y introduit de l'ammoniac jusqu'à une pression d'équilibre à 20° C de 8 atm. On porte alors l'ensemble à 140° C pendant 10 jours. Tous les essais ont été faits en l'absence de sel d'ammonium pour éviter les réactions de pontage. Après 10 jours on ramène l'appareil à température ambiante et on

procède à une décompression lente. La plaque de verre fritté est indispensable sinon l'autoclave est envahi par la mousse.

Le mélange brut obtenu est soumis à une distillation fractionnée et donne pour 100g de résidu total :

46g d'hexaméthylcyclotrisilazane Eb : 73°C sous 15 mm Hg

31g d'octaméthylcyclotétrasilazane Eb = 95°C sous 10 mm Hg

3g d'un liquide légèrement huileux Eb = 140°C sous  $10^{-1}$  mm Hg  
et 20g d'une fraction indistillable sous cette pression.

L'analyse (méthodes analogues à celles employées lors du dosage de l'hexaméthylcyclotrisilazane) du résidu huileux donne les résultats suivants :

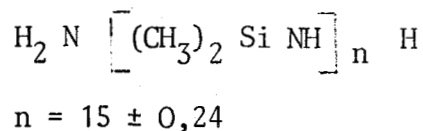
Elément	% en poids	
	théorique pour le motif (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si NH	trouvé
Si	38,37	38,25 38,29
N	19,15	17,98 18,84

Le défaut en azote est à imputer à la formation d'une graisse silicone, gênant l'attaque totale dans la méthode Kjeldahl.

Il faut signaler que la séparation par distillation de ce résidu pose un problème puisque l'élévation de température déplace l'équilibre chaîne-cycle favorisant la formation de ces derniers. Pour pallier ces défauts, nous avons expérimenté et mis au point une chromatographie d'exclusion (ann. III-B) qui a donné des résultats très satisfaisants.

Nous avons déterminé la masse moléculaire moyenne du polydiméthylsilazane par osmométrie (ann. III-C).  $M = 1120 \text{ g} \pm 20 \text{ g}$ .

Nous pouvons donc formuler ce polysilazane :



### III - SYNTHESE DE SILOXAZANES -

Pour préparer un siloxazane linéaire, nous avons envisagé deux méthodes inédites : la première faisait appel à une coammonolyse par l'ammoniac liquide de diméthylchlorosilane et de  $\alpha$ - $\omega$  dichloropolydiméthylsiloxanes  $\text{Cl} - \text{Si} (\text{CH}_3)_2 \left[ \text{O} - \text{Si} (\text{CH}_3)_2 \right]_n - \text{Cl}$  de  $n$  différents et en proportions relatives différentes, la seconde consistant en une action simultanée sur le diméthylchlorosilane de l'eau et de l'ammoniac à  $-60^\circ\text{C}$ , dans le solvant ammoniac. En effet, les données bibliographiques concernant la synthèse de siloxazanes sont rares et concernent essentiellement des dérivés cycliques (6 et 7):

Nous avons choisi la deuxième voie. La réaction est réalisée dans l'appareillage décrit en annexe III. Elle nécessite l'obtention préalable d'ammoniac parfaitement anhydre. Pour ce faire l'ammoniac est précondensé sur du sodium en présence de  $\text{Fe}^{3+}$  qui catalyse la transformation du sodium en son amidure.

L'ammoniac ainsi déshydraté est condensé ( $500 \text{ cm}^3$ ) dans un deuxième réacteur. On y introduit alors à l'aide d'une seringue traversant un septum  $5 \text{ cm}^3$  d'eau. L'adjonction lente de  $50 \text{ cm}^3$  de diméthylchlorosilane provoque la précipitation de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Le mode opératoire devient alors identique à celui décrit précédemment pour les silazanes. En particulier après retour à température ambiante le résidu est repris par du benzène anhydre et  $\text{NH}_4\text{Cl}$  séparé par

filtration. Après élimination par distillation du benzène et de l'hexaméthylcyclotrisilazane du filtrat nous séparons les autres composés à l'aide de la chromatographie par perméation de gel.

On peut déceler sur le chromatogramme l'octaméthylcyclotétrasilazane caractérisé par son volume d'élution (pour un volume de gel déterminé) et un composé huileux que l'on isole après évaporation du solvant sous pression réduite pour éviter tout pontage.

Les résultats analytiques obtenus pour ce dernier composé par des méthodes analogues à celles utilisées pour les silazanes sont les suivants :

Elément	Si	C	N	H
Teneur en g	36,47	32,87	13,70	8,90
pour 100 g de produit brut	36,46	32,78	13,80 15,20	8,60
calculé pour 100 g de produit $\text{Si}_{19}\text{C}_{38}\text{N}_{16}\text{H}_{132}\text{O}_4$	37,80	32,34	15,80	9,40

La masse moléculaire déterminée par osmomètre à tension de vapeur KNAUER (Ann. III-C) est de  $1430 \pm 80$  g.

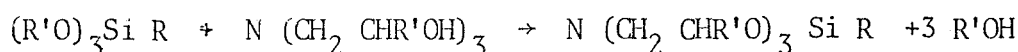
Nous retenons pour notre composé la formule globale la plus probable :  $\text{Si}_{19}\text{C}_{38}\text{N}_{16}\text{H}_{132}\text{O}_4$ , ce qui correspond à une masse moléculaire de 1411 g.



IV - SYNTHESE DE SILATRANES DIVERSEMENT SUBSTITUES ET D'UN AZASILATRANE -

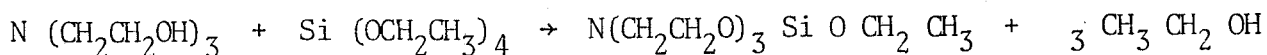
IV.A. SILATRANES N (CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> O)<sub>3</sub> Si R.

Parmi les diverses voies de synthèse possibles et qui sont souvent fonction de la nature du substituant R porté par le silicium, nous avons retenu mais en la modifiant, l'alcoolyse de trialkoxysilanes (R'O)<sub>3</sub> Si R par des trialkanolamines N (CH<sub>2</sub> CHR'OH)<sub>3</sub> :



Les éthoxysilanes ont été retenus car ce sont des produits commerciaux et l'éthanol formé est facilement éliminé. Le groupement R est variable : OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>, H et (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> NH<sub>2</sub>.

Toutes les synthèses sont menées à bien dans un appareillage constitué d'un ballon à col rodé surmonté d'un réfrigérant permettant le reflux et protégé de l'humidité atmosphérique par deux colonnes desséchantes à CaCl<sub>2</sub> et KOH. On introduit par exemple, 14,919g (0,1 mole) de triéthanolamine puis 20,833g (0,1 mole) de tétraéthoxysilane et 0,1g de potasse en poudre dans les 100 ml de xylène contenus dans le ballon. Le mélange est agité, soumis progressivement à reflux que l'on maintient pendant 6 heures. On joint l'une des colonnes à une trompe à vide afin d'éliminer la plus grande part de l'éthanol formé par la réaction :



On laisse refroidir puis on procède à une évaporation sous vide plus poussée pour éliminer les trois quarts du xylène, et à des recristallisations successives dans l'hexane ce qui nous donne des cristaux que l'on sèche sous vide à température ambiante.

Le fluoro-1 silatrane lui est préparé par action de l'acide fluorhydrique sur

l'éthoxy-1 silatrane.

La pureté des silatranes préparés est vérifiée par analyse élémentaire, leurs températures de fusion :

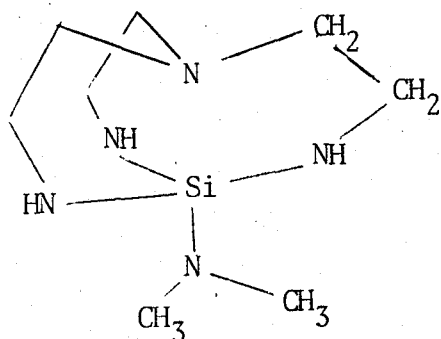
R	:	H	CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>
température	⋮				
de fusion	⋮	252 - 6°C	152° C	102-103°C	87° C

et par dosage acido-basique réalisé dans l'eau en présence de bleu de bromothymol (on procède en retour par dosage du chlorhydrate de silatrane par la soude).

#### IV.B SYNTHESE D'UN AZASILATRANE NOUVEAU.

Nous nous sommes attachés à préparer un azasilatrane nouveau où l'atome de silicium serait entouré de cinq atomes d'azote :

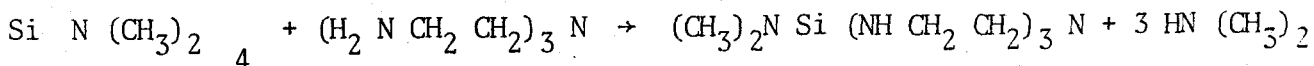
le diméthyl-amino-1 sila-1 tetraaza -2, 5, 8, 9 bicyclo [3.3.3.] un décane.



Ce produit est en effet intéressant du point de vue structural et plus particulièrement au niveau de l'environnement électronique du silicium.

La synthèse est réalisée à partir de té-

tra (diméthyl-amino) silane réagissant sur la tris (diméthylamino) amine :

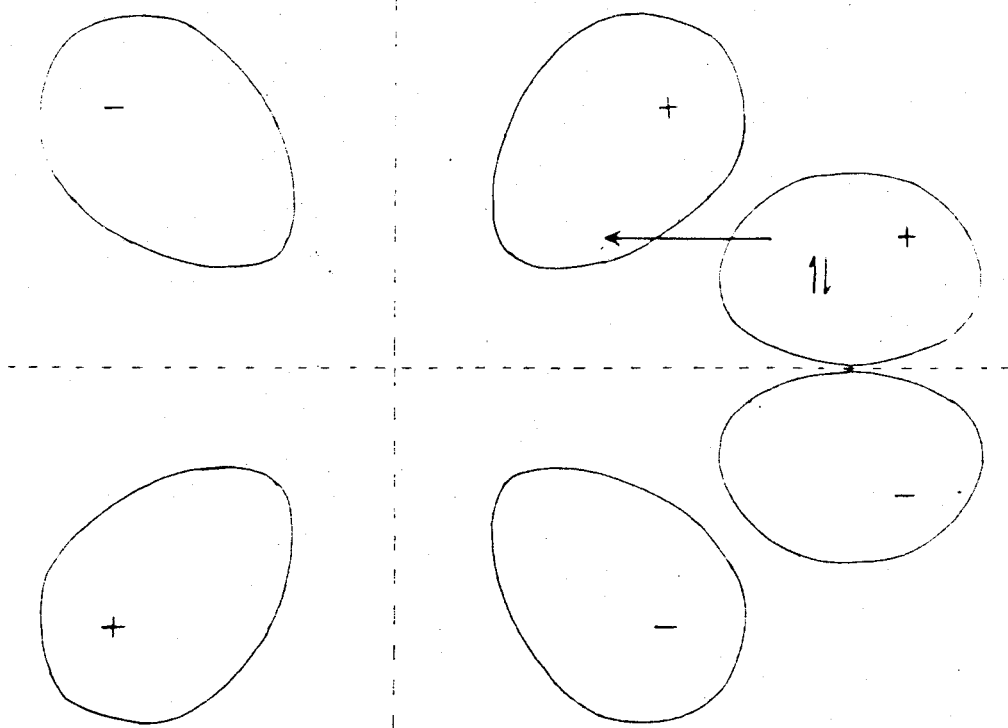


Le protocole est identique à celui décrit pour les silatranes et des recristallisations successives dans l'hexane conduisent à une poudre blanche caractérisée par analyse élémentaire mais le composé est facilement hydrolysable.

## DEUXIEME PARTIE

### MECANISMES DE FORMATION

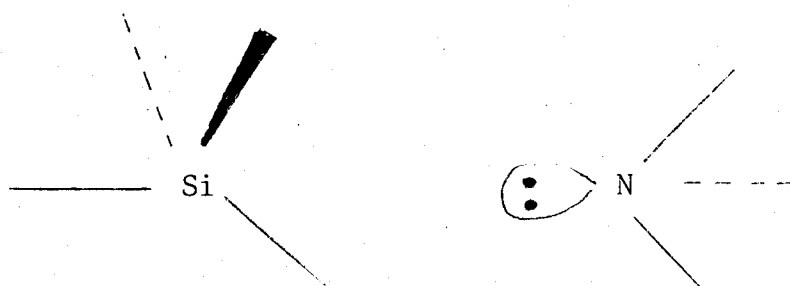
Nous pouvons proposer un mécanisme général de formation de liaisons  $\sigma$  et  $\pi$ , de type  $(p \rightarrow d) \pi$ :



par réactions de substitution nucléophile SN 2.

I.- ACTION DE L'AMMONIAC SUR UN CHLOROSILANE (X = Cl)

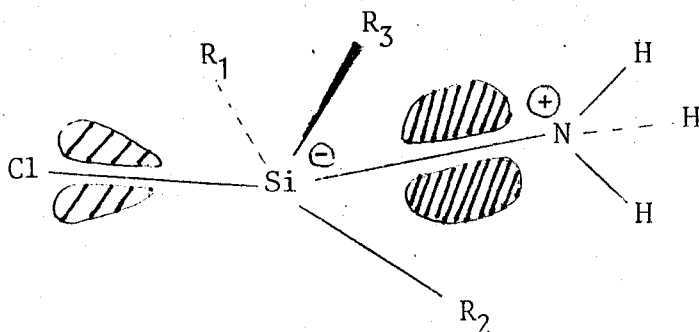
Le mécanisme de cette réaction exothermique est favorisé par la présence d'un doublet facilement polarisable sur l'azote, permettant l'établissement d'une interaction, même à distance :



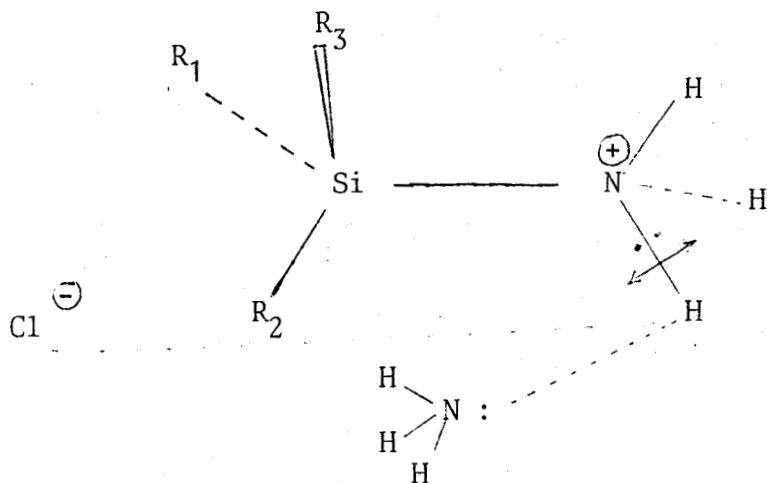
L'ammoniac est une base de Lewis plus forte que le chlore par rapport à l'acide silicium; en effet la densité électronique y est plus importante, localisée en un plus petit volume :

chlore	2 doublets (accessibles sur 3)	en	$4,06 \text{ \AA}^3$
azote	1 doublet	en	$1,44 \text{ \AA}^3$

Ceci conduit à une plus forte densité électronique de type  $\pi$  entre Si et N qu'entre Si et Cl :



par suite le chlore peut beaucoup moins engager des doublets en liaisons (p → d) π avec le silicium car le caractère électrophile de ce dernier est satisfait par l'azote : le chlore devient très électronégatif et la liaison Si - Cl se rompt :



L'étape suivante peut être le départ d'un proton, attiré par  $\text{Cl}^-$ , mais surtout pris en charge par la base  $\text{NH}_3$  car l'azote y est un site basique (au sens de Lewis) plus fort (doublet électronique plus localisé) que l'azote de la silylamine  $\text{Si} - \text{NH}_2$  par rapport à l'acide  $\text{H}^+$ .

Remarquons que du point de vue du chlore, ce dernier est plus stable en tant que  $\text{Cl}^-$  (structure électronique symétrique de gaz rare) qu'engagé avec le silicium en liaison (p → d) π où son affinité électronique importante n'est pas satisfaite.

Ce mécanisme que nous proposons est en accord avec les considérations de L. H. SOMMER (8) pour qui l'action d'un réactif nucléophile sur un composé organosilicié comportant un bon groupement partant tel qu'un chlore, s'effectue selon un mécanisme  $\text{SN}^{-2}$ .



En effet, bien que la liaison Si N possède une énergie suffisante pour résister à la rupture jusqu'au delà de 400° C, les polysilazanes linéaires subissent dès 20° C ou même moins, un réarrangement interne et prennent la forme d'oligosilazanes cycliques (10).

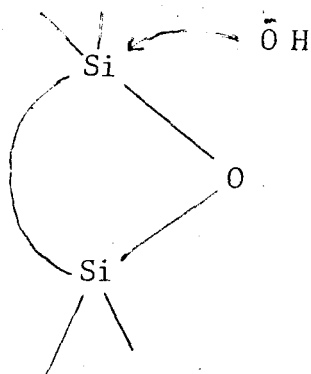
Une conséquence importante de tels réarrangements est l'équilibre entre cycles et longues chaînes de même composition analytique.

De cet équilibre résulte :

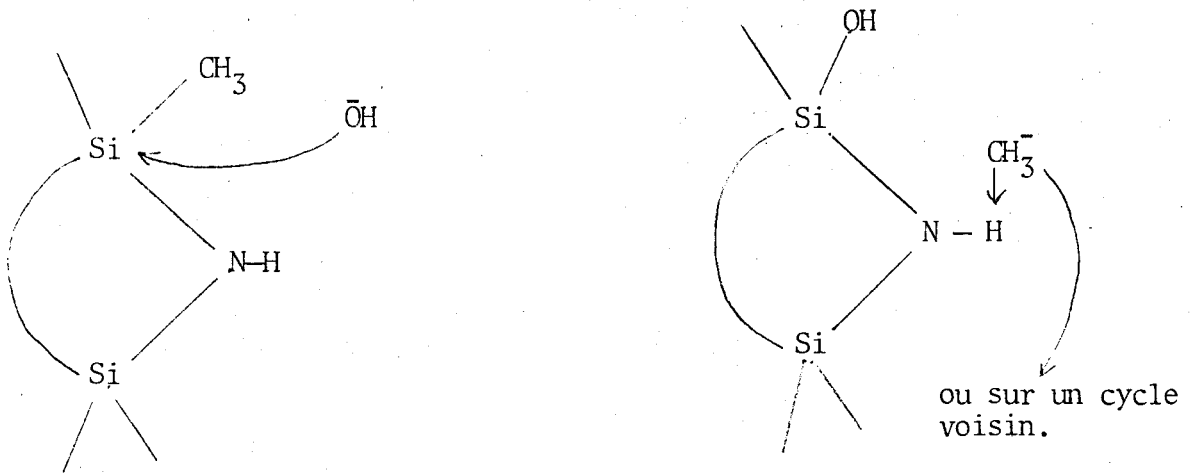
- une difficulté d'obtention de polymères linéaires à partir d'oligomères cycliques
- une tendance de ces polymères, une fois formés, à se dégrader par rupture de liaisons et cyclisation en particulier au cours de traitements thermiques tels qu'en implique la distillation ce qui rend leur séparation par ce procédé très délicate.

A l'opposé des polysiloxanes pour lesquels cette tendance moindre à la cyclisation peut être équilibrée par des traces de potasse, la cyclisation des polysilazanes est irréversible.

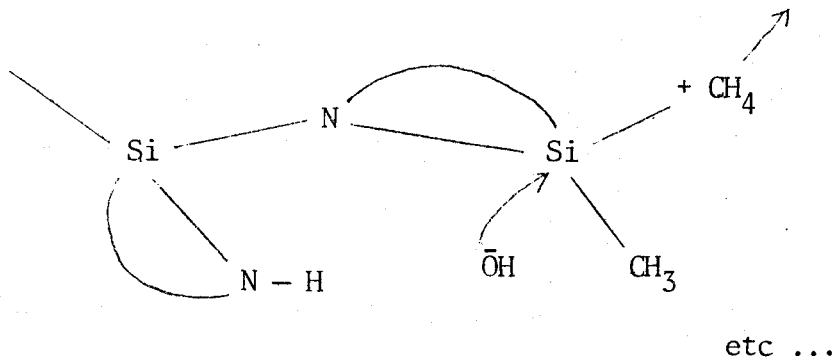
En effet, les polysiloxanes cycliques peuvent être ramenés à la forme linéaire par de faibles quantités de potasse (11). L'ion  $\text{OH}^-$  rompt une liaison Si O et donne naissance à un anion Si  $\text{O}^-$  qui réagit par ouverture de cycle sur une autre liaison Si O, etc... jusqu'à un équilibre thermodynamique  $\rightleftharpoons$  chaîne (où prédominent les chaînes)



Dans le cas de polyméthylcyclosilazanes, cette réaction est impossible, la liaison Si N étant trop forte pour donner un anion Si N<sup>-</sup>. La potasse provoque la formation d'un anion méthyle CH<sub>3</sub><sup>-</sup> qui arrache le proton du groupement NH :



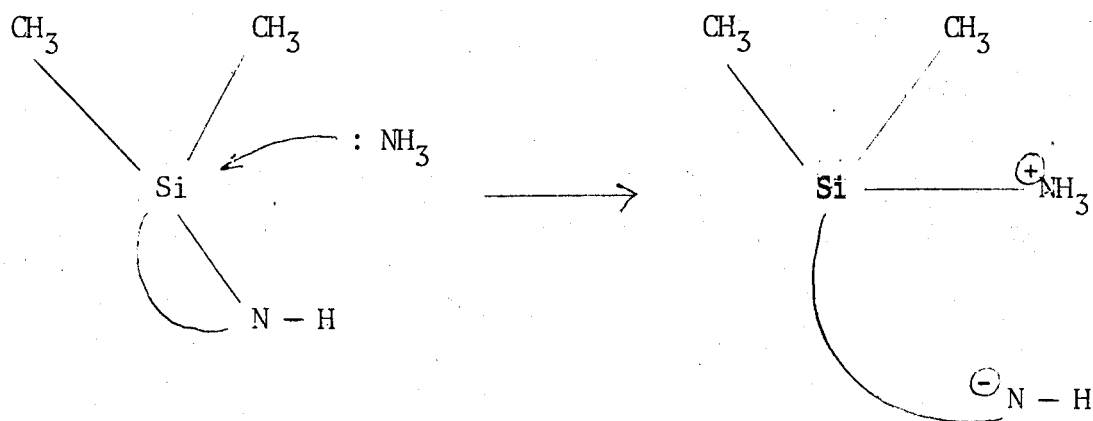
Il en résulte le départ de méthane et le pontage du polymère polycyclique par le silicium (12) vis à vis du cyclosilazane de départ.



Le mécanisme de synthèse du polydiméthylsilazane linéaire qui nous paraît le plus probable serait le suivant :

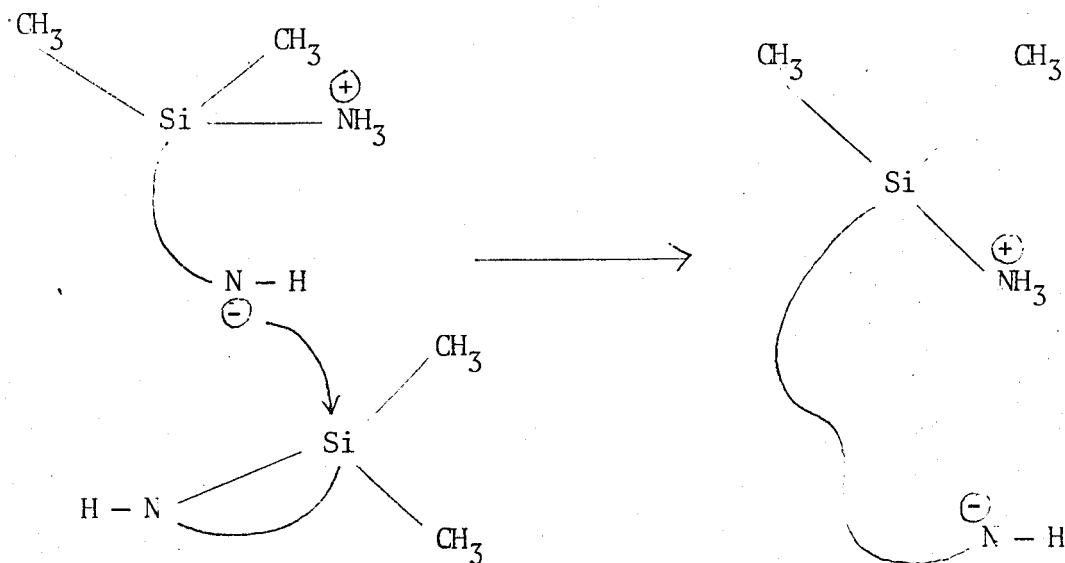
1) Dans une première étape l'atome d'azote d'une molécule d'ammoniac attaque grâce à son doublet libre le silicium, centre électrophile du cyclosilazane :



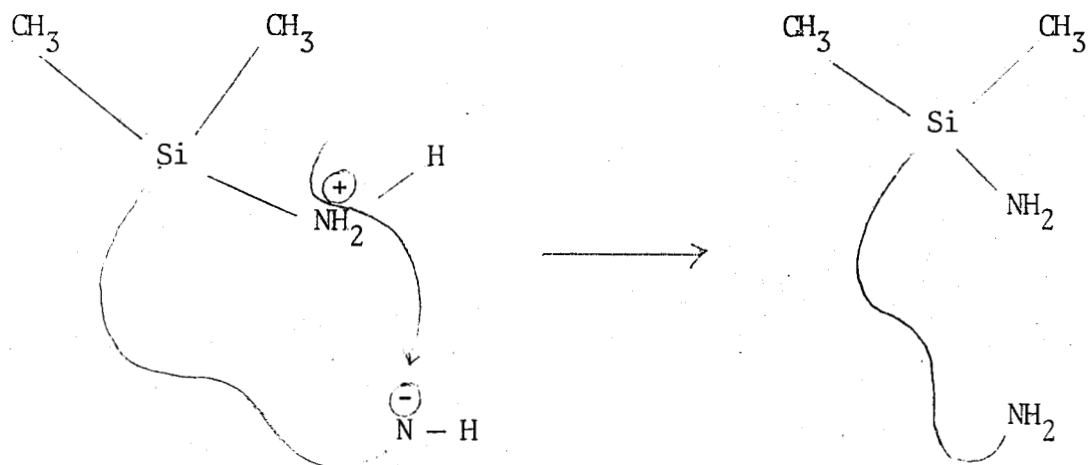


2) Il se crée par rupture de la liaison Si N endocyclique, un centre négatif sur l'atome d'azote voisin.

Ce centre attaque un atome de silicium d'un autre cyclosilazane et ainsi de suite de proche en proche



3) La migration d'un proton sert de réaction de rupture :



4) Le centre négatif  $\text{NH}^-$  peut aussi attaquer un silicium de la chaîne provoquant la formation de cycles, préférentiellement de ceux qui sont thermodynamiquement les plus stables d'où l'obtention de mélanges.

De plus, afin de mieux cerner ces phénomènes d'équilibres cycle  $\rightleftharpoons$  chaîne nous nous sommes livrés à une étude thermique du polydiméthylsilazane.

Après avoir déterminé la température de transition vitreuse suivant la méthode de BRENNAN (13)  $T_g = -31^\circ \text{C}$ , (figure III-a ci-dessous) valeur inférieure à celle de polydiméthylsiloxanes et attribuable à des chaînes très

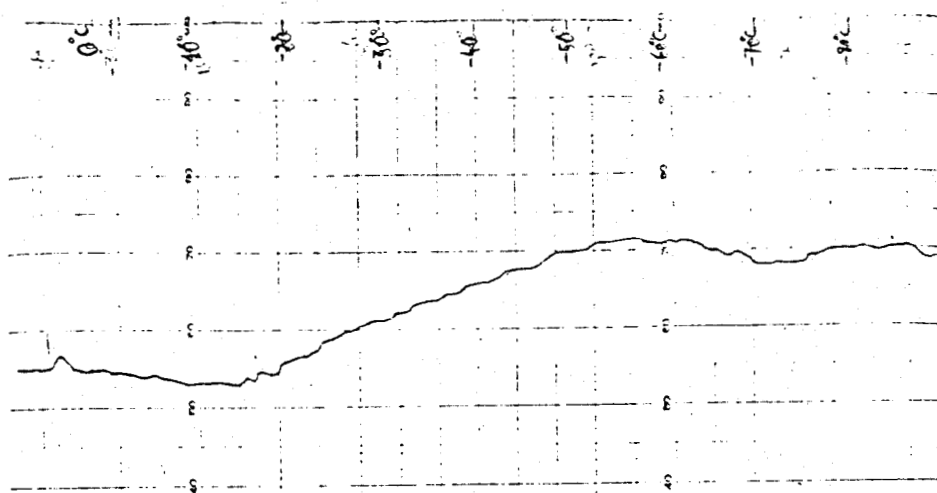


FIGURE III-a

Transition vitreuse du polydiméthylsilazane.

flexibles, nous avons étudié la décomposition thermique :

- En régime dynamique

La courbe ATD (figure III-b) nous permet de déceler deux phénomènes exothermiques :

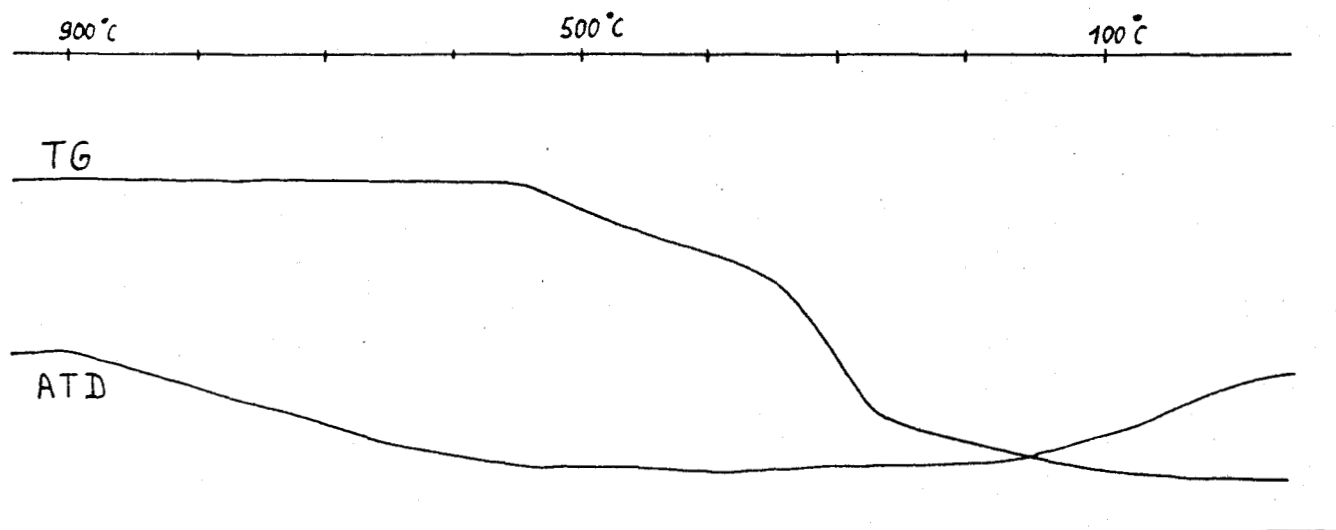


FIGURE III-b

Courbes ATD et T G du polydiméthylsilazane.

Ces phénomènes correspondent à une première perte de masse de 54,6 mg (220°C à 390° C) suivie d'une seconde perte de 22,8 mg (395 - 590° C) pour un échantillon de 104 mg.

- Décomposition isotherme sous vide

Afin de caractériser essentiellement le gaz de début de décomposition, nous avons utilisé le réacteur figure III-c entièrement scellé.

En A nous introduisons le polymère linéaire. Ce dernier est chauffé sous vide (1 mm Hg) à 250° C et la phase volatile est piégée à - 196° C en B.

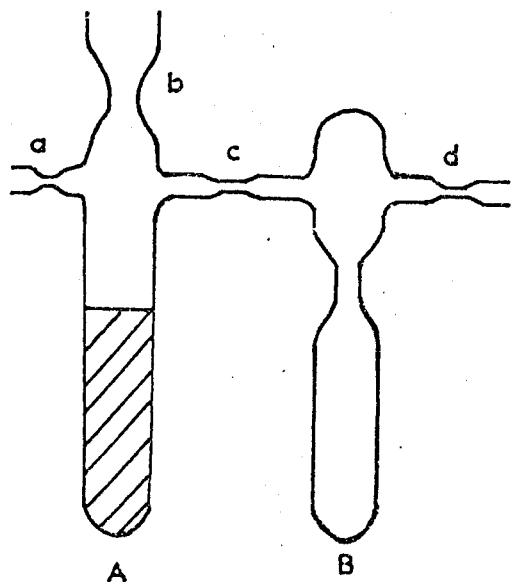


Figure III-c

Au réchauffement la phase séparée en B se présente comme un liquide. Par spectroscopie infra-rouge on identifie aisément l'hexaméthylcyclotrisilazane caractérisé d'autre part à l'aide de son indice de réfraction. Il subsiste un résidu huileux, noirâtre dans la partie A.

Un spectre infra rouge effectué avec cette phase restante nous indique comme le montre la figure III-d la disparition des fréquences dues aux vibrations N-H.

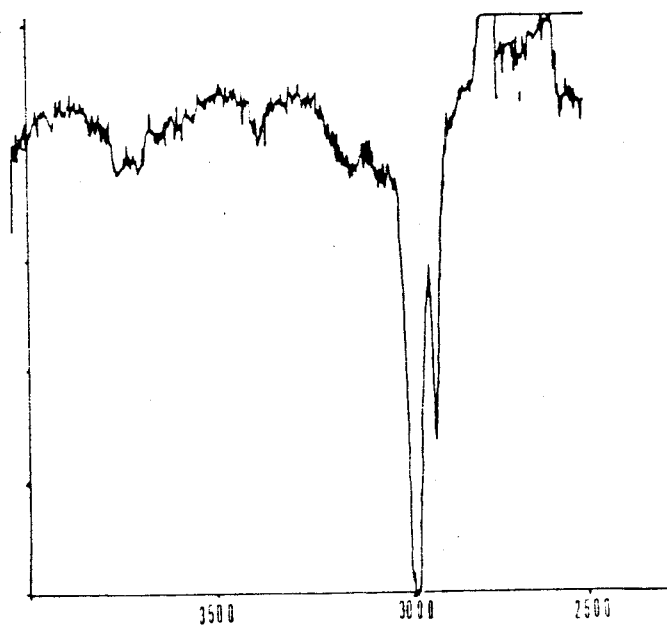
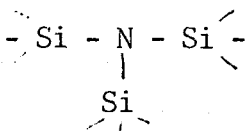


FIGURE III-d

Spectre infra-rouge du résidu huileux.

D'autre part nous observons encore les fréquences dues au pont  $\text{Si} - \text{N}$ . On peut donc admettre que nous sommes en présence de silazane ponté par l'azote :



La même manipulation, faite à  $400^\circ \text{C}$  nous montre qu'en plus de l'hexaméthylcyclotrisilazane liquide, nous obtenons de l'octaméthylcyclotétrasilazane qui cristallise en aiguilles sur les parois froides du piège.

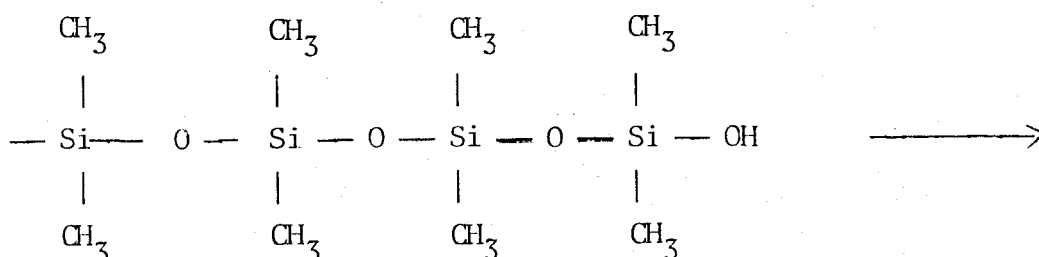
Le spectre infra rouge de ce solide confirme notre observation.

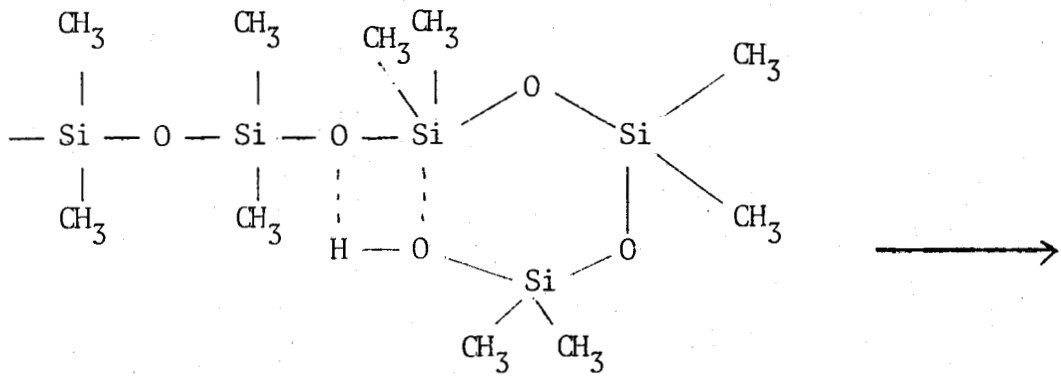
Les résultats précédents confirment que la réaction initiale est une réaction de dépolymérisation. Elle est unique pendant la première perte. Elle peut vraisemblablement s'expliquer par des réarrangements intramoléculaires.

En utilisant la méthode de FREEMAN et CARROLL (14) nous avons déterminé l'énergie d'activation correspondant à la 1ère perte soit 36Kcal par mole. Elle est environ la moitié de l'énergie nécessaire pour couper une liaison  $\text{Si} - \text{N}$  (80 K cal/mole) ou  $\text{Si} - \text{C}$  (76 Kcal mole). La dégradation est donc essentiellement gouvernée par des phénomènes stériques.

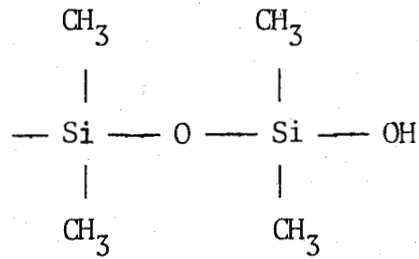
La valeur de 36 Kcal trouvée précédemment est à rapprocher de celle obtenue séparément par K.A. ANDRIANOV et par T. H. THOMAS et COLLABORATEURS soit 40 Kcal/mole pour la décomposition du polydiméthylsiloxane (15 à 17).

Il semble donc en première analyse que rien ne s'oppose à appliquer le mécanisme proposé par ces auteurs soit :

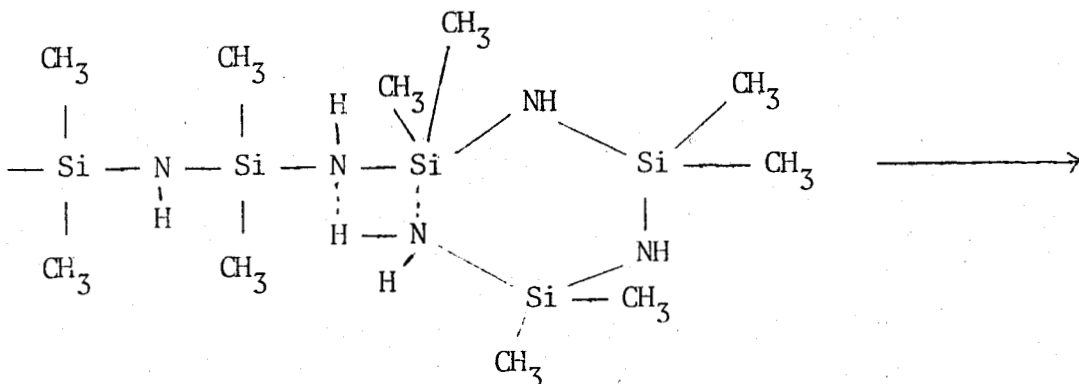
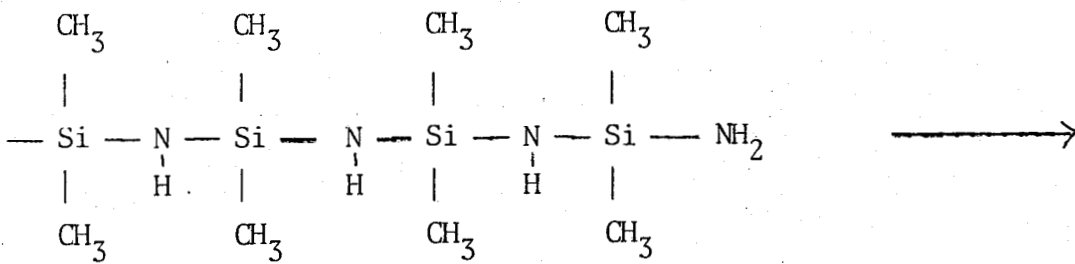


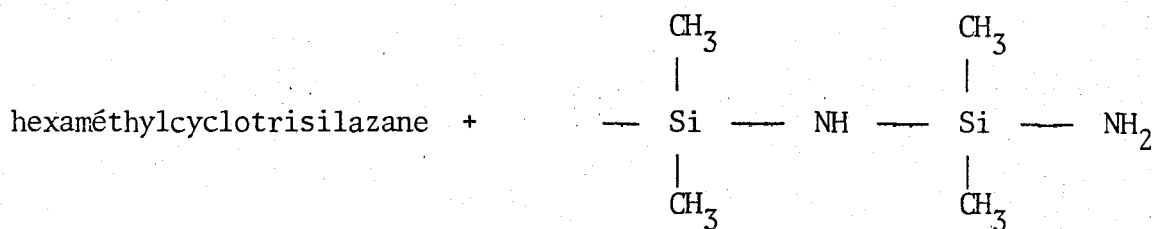


hexaméthylcyclotrisiloxane +



au polydiméthylsilazane ce qui conduit au schéma suivant :

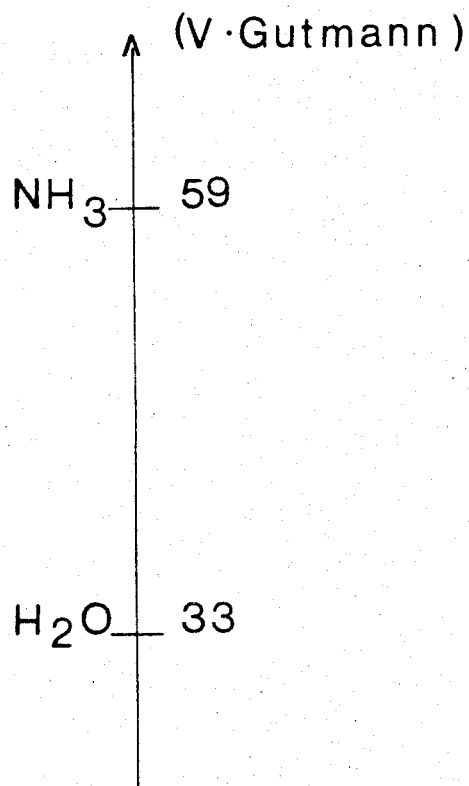
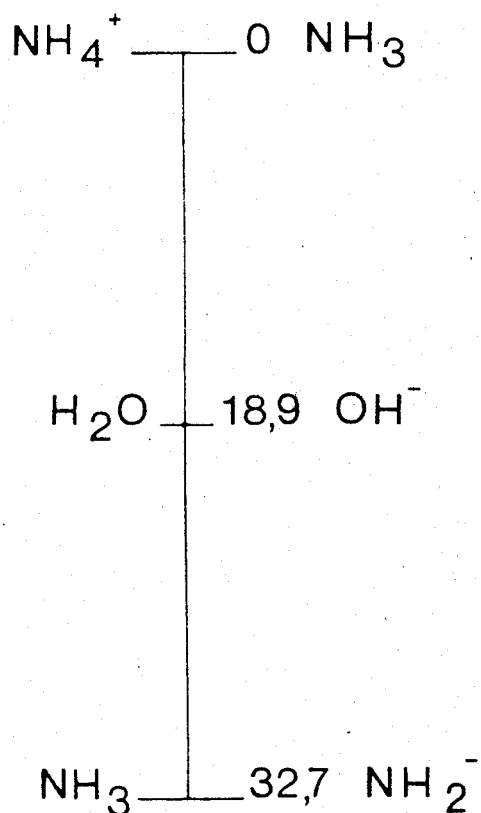




IV - CAS DU POLYDIMETHYLSILOXAZANE -

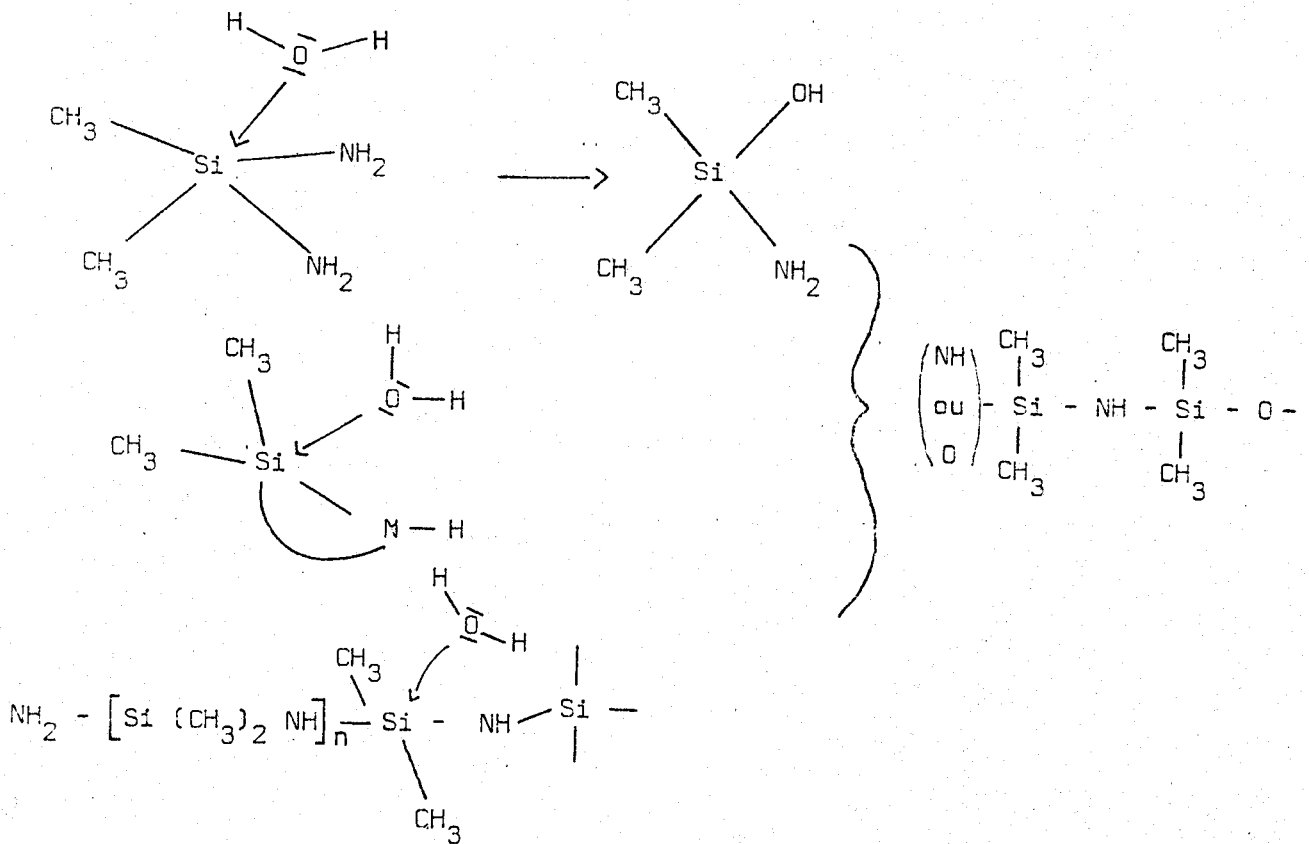
Dans le solvant ammoniac, THIEBAULT (18) a établi que l'eau est un acide faible sur une échelle d'acidité au sens de BRONSTED. Sa forme acide est donc prédominante  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$  (pKa = 18,9) et nous pouvons raisonner avec les concepts de LEWIS où l'eau, grâce aux doublets libres de l'oxygène se révèle être un agent nucléophile.

NOMBRES DONNEURS



L'eau est en contrentation cent fois plus faible que l'ammoniac dans leur binaire et la première étape de réaction est vraisemblablement la formation de silazane par l'intermédiaire de diamines siliciées  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2)_2$ . Ceci est d'autant plus probable que dans l'échelle des nombres donneurs ND de GUTMANN (19) (liés au pouvoir nucléophile), l'ammoniac solvant possède un ND de 59,0, bien plus élevé que celui de l'eau : 33.

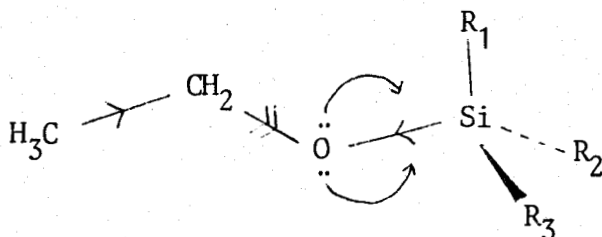
Quand la totalité du dérivé dihalogéné  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  a réagi, l'eau peut attaquer les silazanes et surtout les intermédiaires diamines pour créer des enchaînements de type siloxazanique.



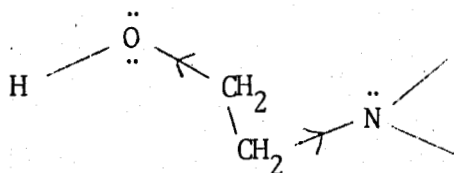


V - FORMATION DE SILATRANES.

Dans le cas où X est  $\text{OC}_2\text{H}_5$  et  $n = 1$  :



dans l'éthoxysilane l'effet -I de l'oxygène au niveau de la liaison Si - O est faible comparativement à O - H ou l'oxygène atomique, d'où une liaison (p → d) π peu importante. Par contre dans la triéthanolamine

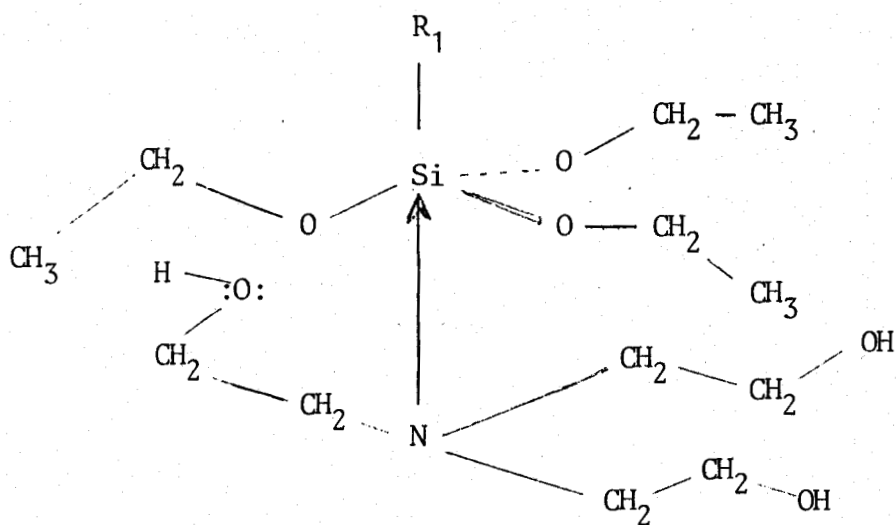


l'oxygène est de peu plus basique, d'où la nécessité de chauffer pour que la réaction  $\text{SN}_2$  s'établisse.

Il est assez surprenant d'observer que contrairement aux produits polymérisés que l'on est en droit d'attendre par la suite de la réaction entre produits polyfonctionnels : triéthoxysilane  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si R}$  et triéthanolamine  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ , on n'obtient qu'un seul composé et à l'état de monomère !

Pour le triéthoxysilane,  $n = 3$  on peut s'attendre à une interaction O - Si (p → d) π plus faible que dans le cas d'un monoéthoxysilane.

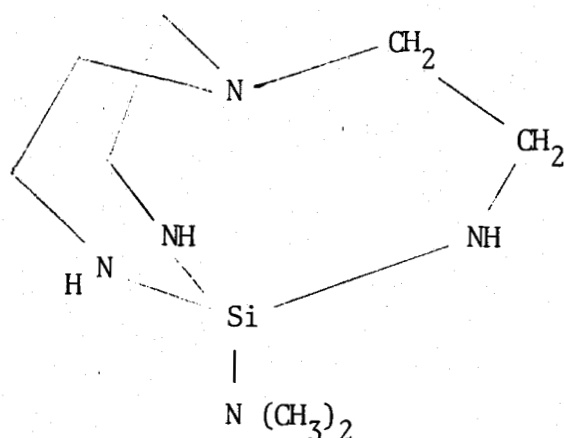
Les orbitales vacantes d du silicium sont donc disponibles pour une interaction avec une base de LEWIS. Dans le classement H S A B l'azote de la triéthanolamine est une base plus dure que ses oxygènes et peut interagir avec le silicium, comme il a été prouvé dans le cas de complexes  $(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$  - amine (20). L'établissement d'une liaison axiale Si - N favorise la réaction d'élimination d'éthanol au niveau de chacun des trois groupements éthoxy.



L'oxygène de la triéthanolamine, plus basique que celui des groupes éthoxysilyl, attaque le silicium et permet l'expulsion d'éthanol . Ceci permet d'expliquer la formation de composés monomères et avec un rendement quasi quantitatif. D'autre part, par suite de l'établissement de chacun des maillons  $O\text{CH}_2\text{CH}_2$ , l'atome d'azote est stériquement repoussé du silicium, sans que l'interaction cesse totalement. Ainsi, la liaison Si N dont nous avons montré l'existence chez les silatranes, proviendrait de la liaison formée au cours de la synthèse.

VI - CAS DE L'AZASILATRANE -

Par analogie avec la synthèse des silatranes, nous avons voulu étudier des structures en cage similaires, en particulier le diméthyl-amino-1 sila-1 tétraaza-2, 5, 8, 9 bicyclo [3.3.3.] un décane où la différence au niveau de la cage réside essentiellement dans la substitution des trois atomes d'oxygène par des groupements NH. La synthèse est menée de façon analogue à celle des silatranes.



L'étape première du mécanisme est certainement également l'établissement d'une liaison entre l'azote central de la tris (diméthylamino)amine, site plus basique que les atomes d'azote terminaux, et le silicium. Afin de détecter la présence d'une liaison Si - N, nous avons mené une étude spectroscopique malheureusement limitée à l'enregistrement des spectres infra-rouge (figure 11 en annexe II-A) car une forte fluorescence n'a pas permis d'obtenir de spectre Raman.

Le tableau suivant regroupe les vibrations détectées ainsi qu'une attribution des principales raies.

192	f		940	F	$\nu$ C N
198	f		1030	F	
204	f		1040	m	
210	f		1070	m	$\nu$ C C
234	m		1150	m	$\delta$ C N C
269	m		1290	m	} balancement
326	f		1320	F	
355	m	,dissymétrique $\nu$ SiN	1360	m	} $\partial$ CH <sub>3</sub>
412	t f		1370	m	
428	t f		1440	F	} cisaillement CH <sub>2</sub>
460	t f		1591		
492	t f				
544	f		2743	F	} $\nu$ CH
558	f		2785	F	
627	f		3300	F , large	$\nu$ NH
725	m				
810	m	} rotation CH <sub>2</sub>			
860	m				
890	m				

TABLEAU III-1

Vibrations infra-rouge du diméthylamino -1 sila -1 tétraaza -2,5,8,9 bicyclo [3.3.3.] un décane. (Poudre polycristalline pastillée dans K Br et le polyéthylène).

L'absorption infra-rouge correspondant à la  $\nu$ SiN a peu varié par rapport aux silatranes. Il semble donc que cette liaison intramoléculaire soit relativement peu sensible aux effets de substituants équatoriaux sur le silicium. Ceci est en parfait accord avec le modèle de silicium en bipyramide trigonale où les interactions sont surtout sensibles entre substituants axiaux. Néanmoins, la raie à  $355\text{ cm}^{-1}$  est nettement dissymétrique et cette observation est certainement à rapprocher de la non-équivalence des cinq atomes d'azote.

## B I B L I O G R A P H I E

- 1 - S. D. BREWER et C. P. HABER  
J. Am. Chem. Soc. (1948), 70, 3888
- 2 - K.A. ANDRIANOV et G. Ya RUMBA  
Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, (1963), 290
- 3 - W. A. BOYER  
US 3 143 514, 4 Août 1964
- 4 - C. KRUGER et E. G. ROCHOW  
J; Polym. Sci., Part A, (1964), 2(7), 3179
- 5 - G. REDL et E. G. ROCHOW  
Amer. Chem. Soc. Org. Coatings Plastics Chem., Preprints  
(1965), 25(2), 316
- 6 - U. WANNAGAT  
Adv. Inorg. Chem. Radiochem. (1964), 6, 225
- 7 - D.P. CRAIG et N.L. PADDOCK  
J. Chem. Soc., (1962) 4118
- 8 - L. H. SOMMER  
Stereochemistry, mechanism and silicon, Mc Graw-Hill,  
New York 1965
- 9 - W. A. PICCOLI, G. G. HABERLAND et R. L. MERKER  
J. Am. Chem. Soc., (1960) 82, 1883
- 10 - B. J. AYLETT  
Organometal. Chem. Rev., (1968), 3(2), 151
- 11 - B. J. AYLETT et M. J. HAKIM  
Chem. Ind., (1965), (38) 1626
- 12 - K. A. ANDRIANOV et G. Ya RUMBA  
Vysokomolekul. Soedin., (1962), 4, 1060
- 13 - W. BRENNAN  
Study n°7. Perkin Elmer Corp., Norwalk, USA, 1973
- 14 - E. S. FREEMAN et B. CARROLL  
J. Phys. Chem., (1958), 62, 394
- 15 - K. A. ANDRIANOV et E. Z. ASNOVICH  
Vysokomol. Soedin., (1960), 2, 136
- 16 - K. A. ANDRIANOV, V. S. PAPKOV, GL. SLONIMSKII  
A. A. ZHDANOV et S.E. YAKUSHINA  
Vysokomol. Soedin., (1969), A, 11(9), 2030

- 17 - TH. THOMAS et T.C. KENDRICK  
J. Polym. Sci, (1969), A-2,7(3), 537
- 18 - A. THIEBAULT  
Thèse, Paris, 24-06-70
- 19 - V. GUTMANN  
Electrochim. Acta, (1976), 21(9), 661
- 20 - A. Ya. DEICH, M. G. VORONKOV et R. A. DEICH  
Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis (1967), 34

-§-§-§-§-§-§-

CHAPITRE IV

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

## QUELQUES CONSEQUENCES DES PROPRIETES SPECIFIQUES DES SILATRANES

La présence de centres donneurs d'électrons (O et / ou N) et d'un atome de silicium dans les silazanes et silatranes conduit comme nous l'avons vu, à des liaisons caractéristiques qui n'ont pas d'analogues en chimie du carbone, ce dernier ne possédant pas d'orbitale d. Comme d'autre part les silatranes présentent de nombreuses propriétés pharmacodynamiques impliquant des cations métalliques, il est apparu très intéressant d'envisager les possibilités éventuelles de complexation de ces cations par les silatranes.

Cette étude se justifie de plus par le fait que de nombreuses molécules mono - ou polycycliques comportant des fonctions éther- oxyde ou amine possèdent l'intéressante propriété de complexer les cations, en particulier alcalins et alcalino-terreux. De telles substances peuvent être d'origine naturelles, comme la valinomycine (polypeptide monocyclique), la nonactine (macrotétrolide), la grisorixine (polyéther polycyclique) mais elles peuvent d'autre part être d'origine synthétique. De nombreux chercheurs essayent en effet de préparer des composés de ce type structurale afin de pouvoir complexer les cations alcalins et alcalino- terreux, cations difficiles à séquestrer.

En 1967, C. J. PEDERSEN (1) synthétisa des polyéthers de type "couronne", monocycliques. Dès 1968, J. M. LEHN (2) prépara des macrobicycles constitués de chaînes d'atomes de carbone et d'oxygène reliées entre elles par des atomes d'azote assurant le déploiement de la structure tridimensionnelle de la molécule.



I - MISE EN EVIDENCE ET CARACTERISATION DU POUVOIR COMPLEXANT DE SILAZANES ET SILATRANES -

I.A. PROPRIETES COMPLEXANTES D'UN COMPOSE MONO-CYCLIQUE OU LE SILICIUM EST TETRACOORDINE : L'OCTAMETHYLCYCLOTETRASILAZANE.

Nous avons étudié la complexation du lithium, sous forme de perchlorate. Ce cation, de faible rayon ionique est susceptible de se disposer au centre de la "couronne" de motifs  $(-\text{Si} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{---} \\ \text{NH} \text{---} \\ \text{CH}_3 \end{array})$ . L'investigation a été réalisée directement par R.M.N. du  $^7\text{Li}$  en deux solvants différents :

- le tétrahydrofurane peu dissociant ( $\epsilon = 7,58$ ) et de nombre donneur de Gutmann moyen (N D = 20,0)
- le carbonate de propylène, plus dissociant ( $\epsilon = 65,0$ ; N D = 15,1)

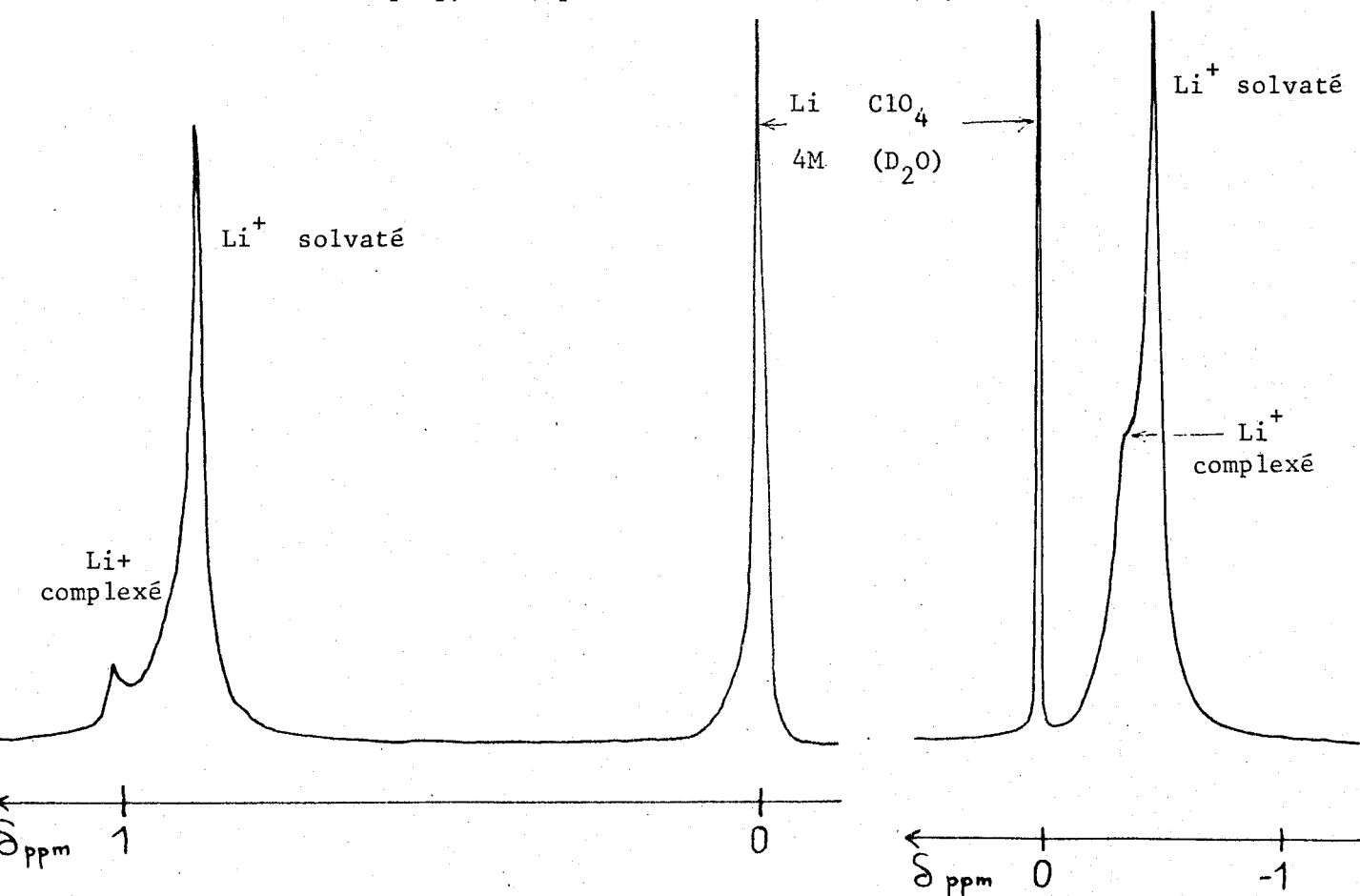


FIGURE IV - Spectre R.M.N.  $^7\text{Li}$  d'une solution d'octaméthylcyclotétrasilazane  
 a) dans le THF contenant  $\text{Li Cl O}_4$   
 b) dans le carbonate de propylène contenant  $\text{Li Cl O}_4$

Les spectres correspondants (figures IV-a et b) permettent l'observation de deux types d'ions lithium (le cation complexé résonnant à fréquence plus élevée que le cation solvaté) et par suite, la mise en évidence d'une interaction  $\text{Li}^+$  - silazane. La différence de glissements chimiques  $^7\text{Li}$  est bien plus faible dans le carbonate de propylène, ce qui indique une complexation moindre dans ce milieu dissociant.

L'étude encourageante n'a pas été poursuivie car les silazanes s'hydrolysent en milieu aqueux et nous cherchons à établir des relations structure-propriétés pour des composés siliciés pharmacodynamiquement actifs.

Il convient d'autre part de signaler les travaux de C. J. OLLIFF (3) en Grande - Bretagne, qui cherche à établir des analogies entre quelques cyclo-méthylsiloxanes et des éthers - couronnes.

#### I.B. POUVOIR COMPLEXANT DE COMPOSES POLYCYCLIQUES OU LE SILICIUM EST PENTACOORDINE : LES SILATRANES.

Cette étude a pu être détaillée puisque les silatranes sont des composés stables en solutions aqueuses. Notre première préoccupation fut d'observer les modifications structurales induites par l'interaction donneur-accepteur des sites riches en électrons (O et N) avec divers cations.

##### I.B.1. ETUDE CONDUCTIMETRIQUE .

Nous avons retenu l'éthoxy-1 silatrane, composé le plus soluble dans l'eau (jusque  $2,2 \cdot 10^{-2}$  M) et l'étude a porté sur les cations alcalins.

En suivant la conductance de solutions aqueuses de éthoxy-1 silatrane en fonction du rapport  $[\text{M}^+]/[\text{Silatrane}]$ , pour divers cations alcalins  $\text{M}^+$  (figure IV-c), on observe pour tous les cations un net changement de pente au rapport 1/1.

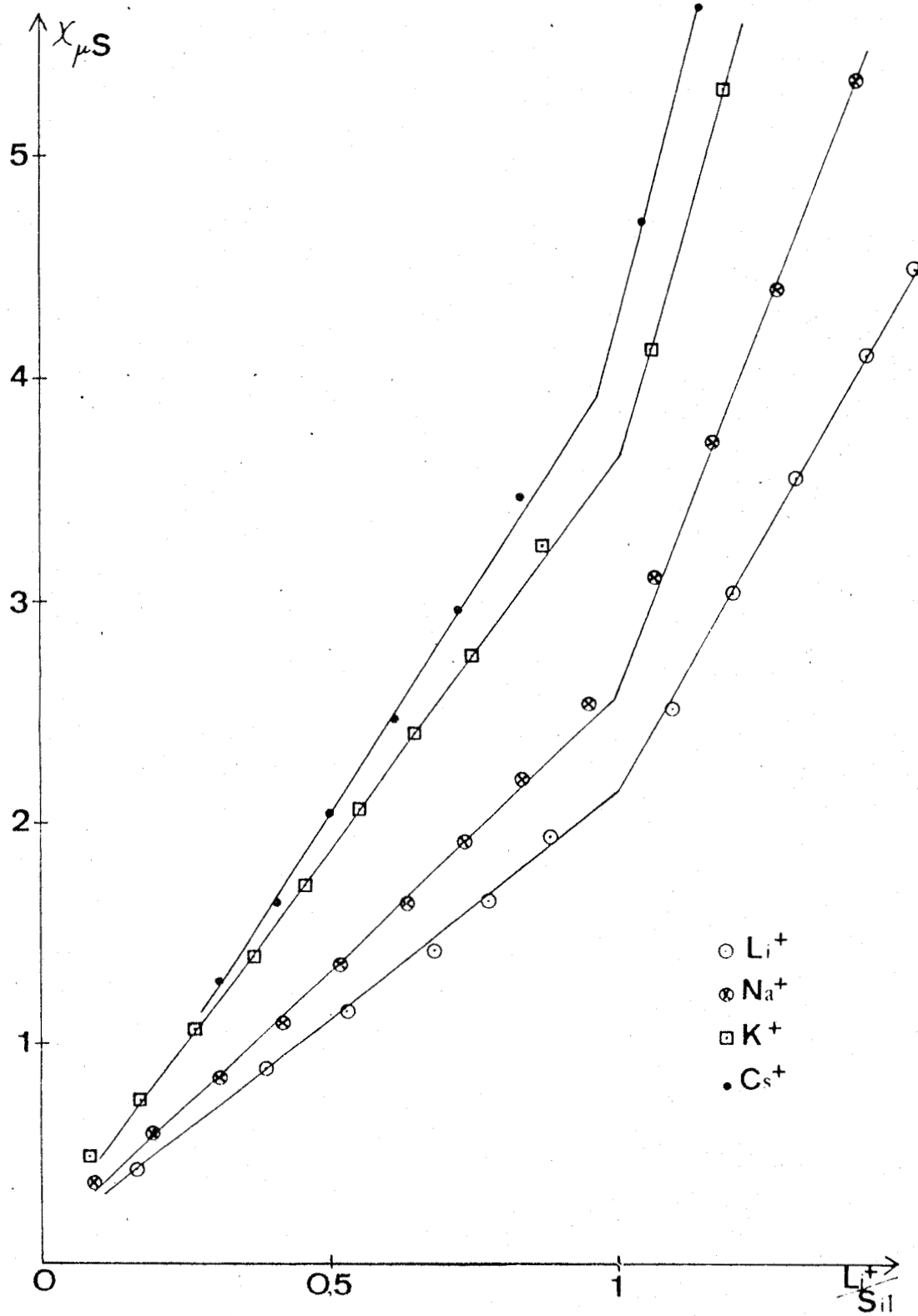
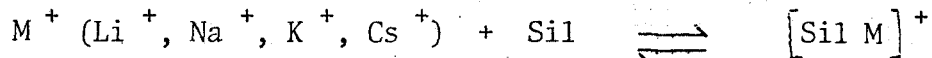


FIGURE IV-c . Conductance de solutions aqueuses de silatrane en fonction du rapport  $[M^+] / [Silatrane]$  .



Ceci indique l'égalité des coefficients stoechiométriques pour le complexe  $[\text{Sil. M}]^+$  :



Comme l'effet conductimétrique est plus net avec le cation lithium, ce cation est retenu pour la suite de l'étude ne serait-ce que par la possibilité de l'observer relativement facilement en R.M.N.

### I.B.2. ETUDE QUALITATIVE PAR R.M.N. $^7\text{Li}$ ET SPECTROMETRIE INFRA-ROUGE

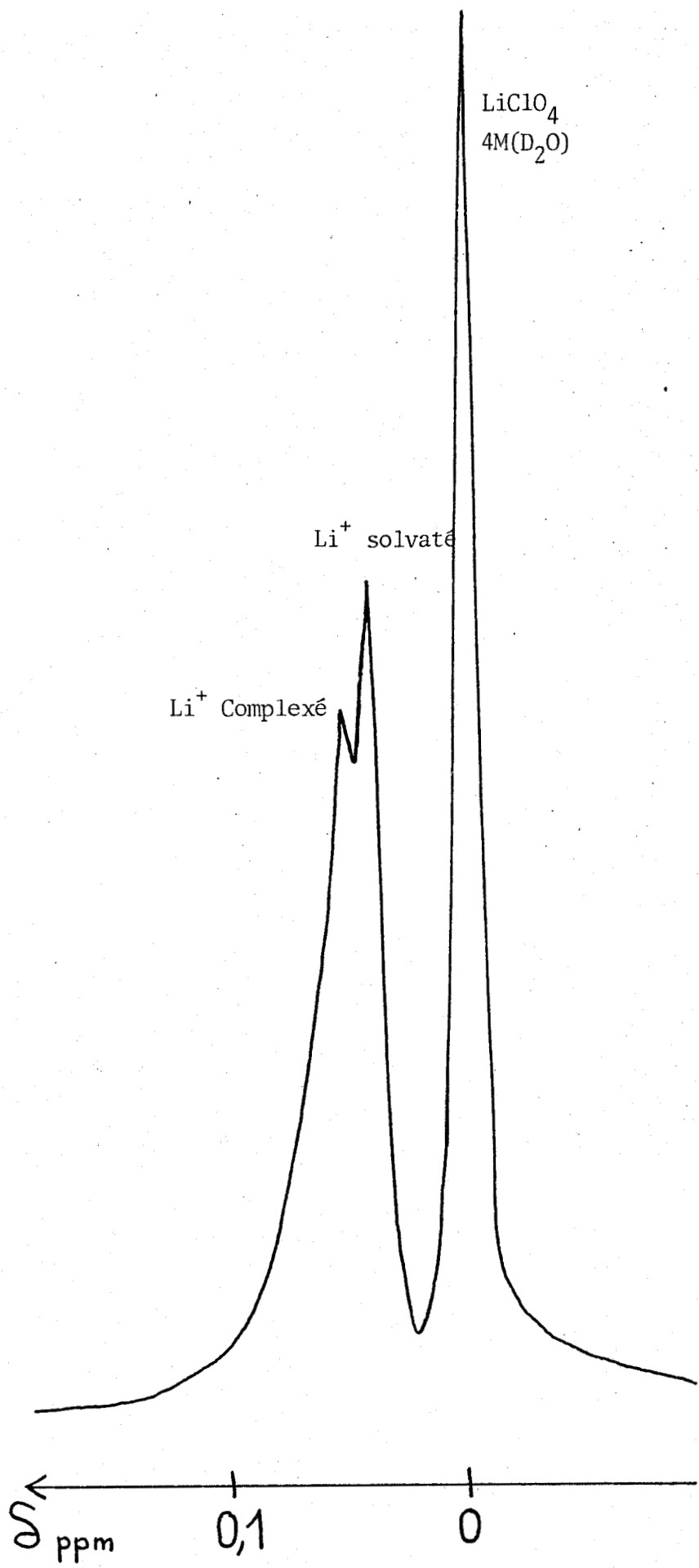
Nous avons vu précédemment que la R.M.N. du  $^7\text{Li}$  (et des cations alcalins en général) est un moyen très utile pour l'étude des phénomènes de solvation et de complexation. Le spectre R.M.N.  $^7\text{Li}$  d'une solution aqueuse de perchlorate de lithium et d'éthoxy-1 silatrane (figure IV-d) contient, en plus du pic correspondant à la référence en tube capillaire coaxial, deux pics correspondant à deux environnements immédiats différents de l'ion lithium. Il est établi que la complexation de l'ion  $\text{Li}^+$  s'accompagne d'un déplacement paramagnétique de la résonance  $^7\text{Li}$ ; ceci permet l'attribution des pics :

cation solvaté : + 0,044 ppm

cation complexé : + 0,056 ppm.

Pour détecter une éventuelle compétition entre les molécules de solvant et celles de silatrane vis à vis des cations lithium, et par suite, voir comment la partie éventuellement non complexée du cation est "dissimulée" aux contre-ions et molécules de solvant, nous avons étudié des solutions dans l'acétonitrile dont la constante diélectrique est 37,5 et le nombre donneur de GUTMANN 14,1 tandis que pour l'eau ces grandeurs sont 80 et 33 respectivement.

Le spectre R.M.N.  $^7\text{Li}$  d'une solution de  $\text{LiClO}_4$  et silatrane dans l'acétonitrile met aussi en évidence deux types d'ions  $\text{Li}^+$  :



BUS  
LILLE

FIGURE IV-d Spectre R.M.N.  $^7\text{Li}$  d'une solution aqueuse de perchlorate de lithium et d'éthoxy-1 silatrane.

à - 2,814 ppm : ion complexé

- 2,852 ppm : ion solvaté .

Une étude par spectrométrie infra-rouge en solution a ensuite été entreprise. Le spectre IR d'une solution de sel de lithium dans l'acétonitrile contient :

- une bande large vers  $400\text{ cm}^{-1}$  due à la vibration de valence Li ---- N de l'acétonitrile couplée à la déformation de l'angle CCN
- une autre vers  $380\text{ cm}^{-1}$  et due à l'acétonitrile elle-même. (Figure IV-e)

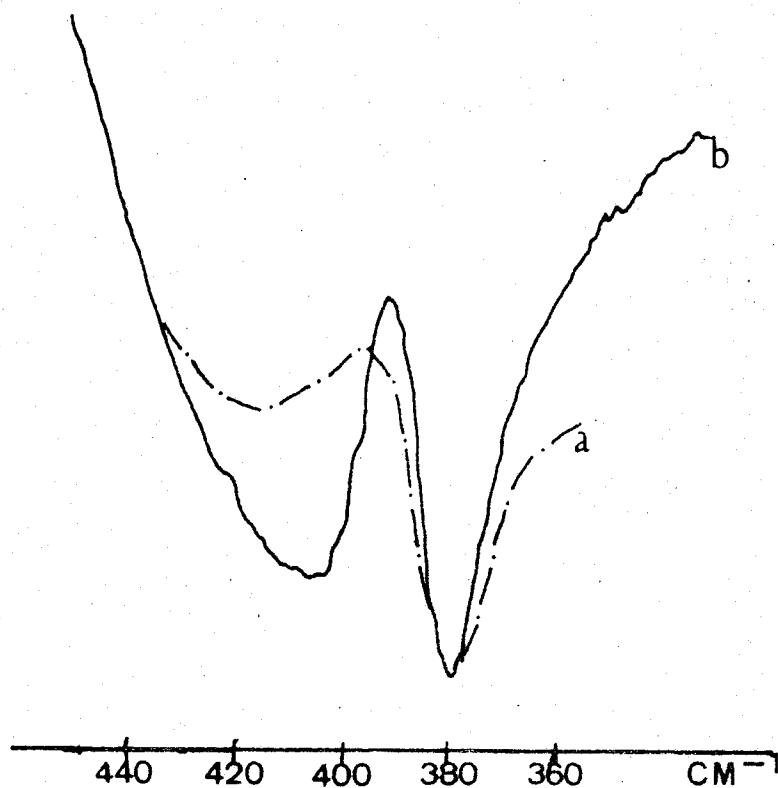


FIGURE IV-e

Spectre infra-rouge d'une solution de perchlorate de lithium

A. avec silatrane

B. sans silatrane

L'addition de silatrane à cette solution diminue l'intensité de la première; cette observation prouve une solvatation bien moindre des ions lithium, complexés par le silatrane et est bien en accord avec l'hypothèse d'une compétition entre le solvant et le ligand. Un autre argument en faveur de cette compétition est fourni par la variabilité des glissements chimiques  $^7\text{Li}$  des cations complexés suivant le solvant (figures IV-a et b); ceci confirme bien que les ions lithium complexés par les silatranes ne sont pas complètement isolés du solvant. Ils ne peuvent que se trouver dans l'un des secteurs angulaires de la cage silatrane.

### I.B.3. ETUDE PAR R.M.N. $^{13}\text{C}$ DU MODE INTERACTION .

Pour préciser davantage l'interaction et déterminer le ou lesquels des atomes donneurs contribue à l'effet complexant, nous avons réalisé une étude par R.M.N.  $^{13}\text{C}$  de solutions aqueuses de silatrane avec et sans ions  $\text{Li}^+$ . Cette technique spectroscopique a été mise en oeuvre car les glissements chimiques  $^{13}\text{C}$  d'atomes de carbone engagés dans des groupements éther - oxyde de polyéthers cycliques sont très sensibles aux changements conformationnels des ligands sous l'effet de la complexation (4). Elle révèle (figure IV-f) une interaction significative entre les ions lithium et les atomes d'oxygène car les glissements chimiques des atomes de carbone voisins se déplacent vers les champs faibles, l'atome de carbone du groupement méthyle gardant une résonance constante à 17,784 ppm/TMS.

La variation de glissement chimique est faible : quelques dixièmes de ppm, mais significative et tend à indiquer une constante de complexation relativement faible en milieu aqueux.

Le mode d'interaction étant ainsi établi, le fait que les silatranes complexent les cations alcalins comme nous l'avons prouvé par conductimétrie, montre bien que la complexation s'effectue quelle soit la taille du cation.

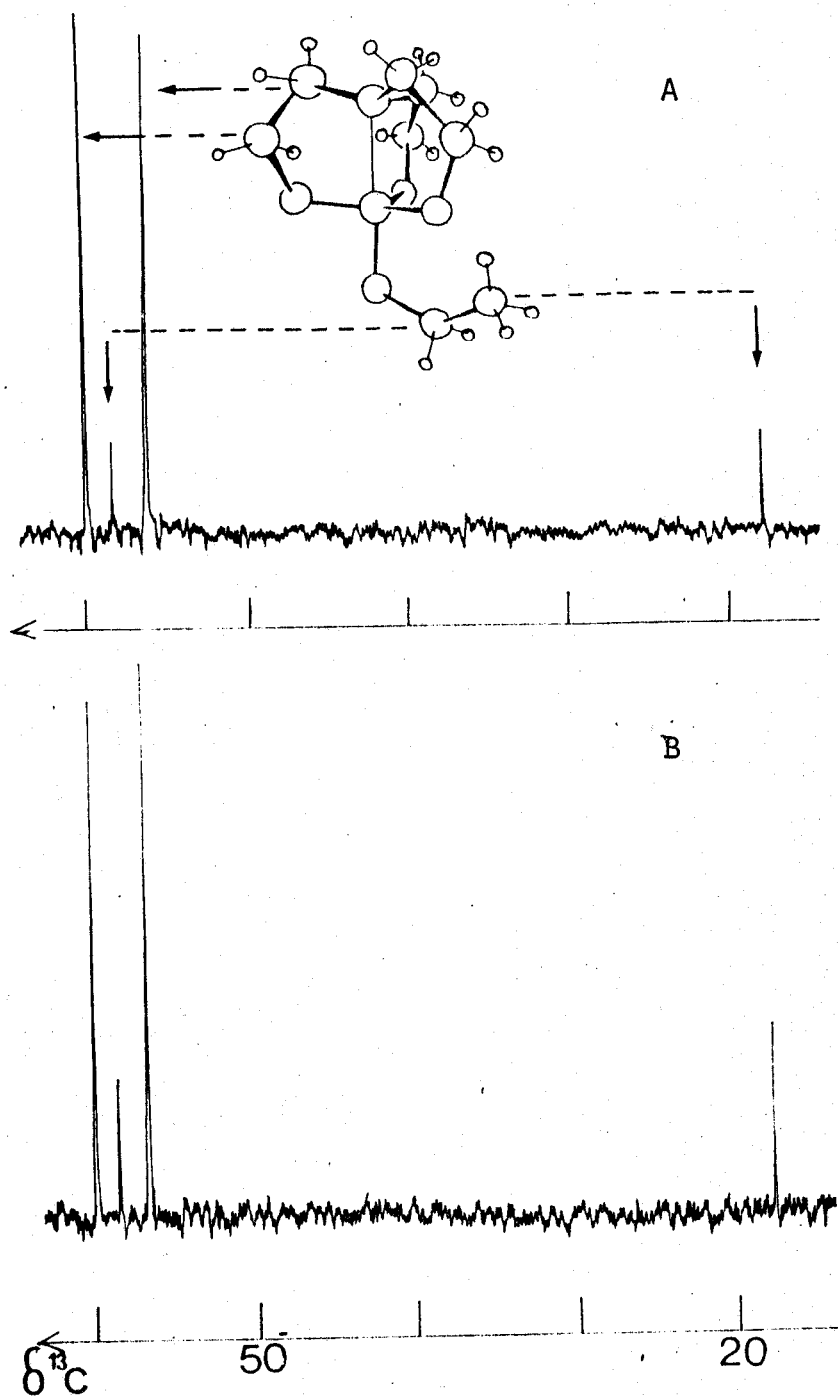


FIGURE IV-f

Spectres R.M.N.  $^{13}\text{C}$  de solutions aqueuses d'éthoxy-1 silatrane

A. sans ions lithium

B. avec lithium





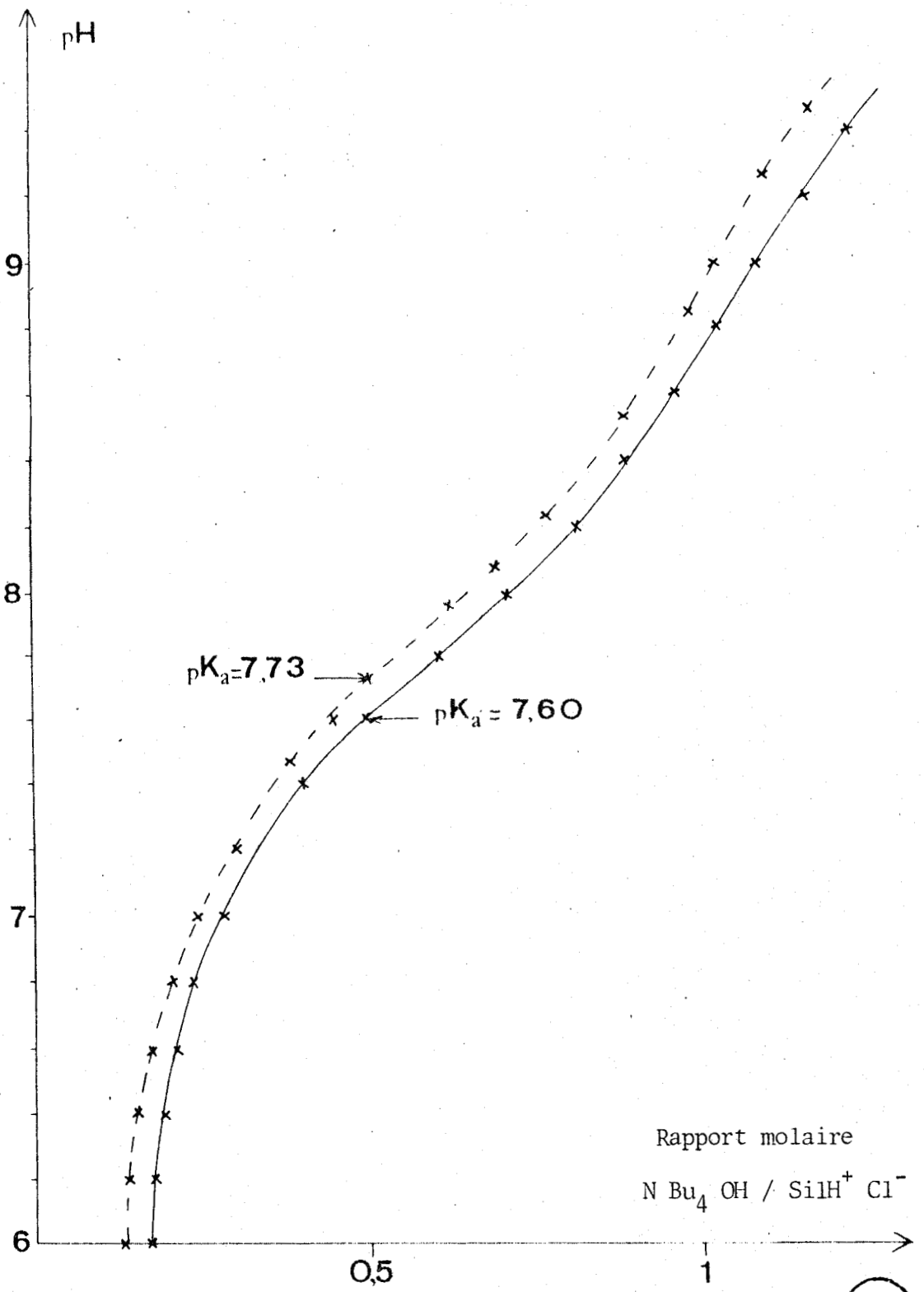


TABLEAU IV - g

Courbes de dosage pH métrique de l'éthoxy -1 silatrane

— en présence de  $Li^+$

--- sans  $Li^+$



Cependant les temps d'attente nécessaires pour obtenir des valeurs stables de la conductance sont d'autant plus longs que le cation est plus gros.

#### I.B.4. DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE STABILITE DU COMPLEXE.

Une approche de cette constante de stabilité  $K_s$  a été réalisée par la méthode de SCHWARZENBACH (5). Puisque le silatrane comporte une fonction amine tertiaire, sa solution aqueuse est basique et l'ajout d'un cation complexable à une telle solution en diminue le pH, la variation  $\Delta\text{pH}$  étant d'autant plus grande que le complexe formé est plus stable. L'analyse de courbes de dosages pH-métriques (figure IV-g) d'une solution aqueuse de chlorhydrate de silatrane par l'hydroxyde de tétrabutylammonium à force ionique maintenue constante à 0,1 conduit à une estimation de  $K_s$  aux environs de 6. Il doit être cependant dit que par suite d'incertitudes inhérentes à cette méthode,  $K_s$  obtenue n'est qu'un ordre de grandeur.

#### I.B.5. DISCUSSION.

La localisation du cation dans un secteur angulaire de la molécule n'est qu'une hypothèse, certes confortée par la solvation partielle de l'ion lithium et les résultats R.M.N.  $^{13}\text{C}$  mais la proportion 1/1 (silatrane/cation) peut être respectée sur plusieurs modèles :

- ou les molécules de silatrane restent isolées en solution, chacune ne complexant qu'un seul ion lithium, les deux autres sites de complexation étant désactivés par suite de la restructuration orbitalaire entraînée par la complexation dissymétrique. Ce réarrangement orbitalaire doit être variable selon la nature du substituant porté par le silicium car ainsi que l'indiquent les spectres R.M.N.  $^{29}\text{Si}$  de l'hydro-1 et de l'aminopropyl -1 silatranes,

l'écran électronique autour du silicium du premier diminue ( $\delta^{29}\text{Si}$  sans  $\text{Li}^+$  : - 83,5 ppm/TMS, avec  $\text{Li}^+$  : - 76,80 ppm/TMS) alors qu'il augmente pour le second ( $\delta^{29}\text{Si}$  sans  $\text{Li}^+$  : - 65,82 ppm/TMS, avec  $\text{Li}^+$  : - 66,77 ppm/TMS).

- ou les molécules de silatrane s'associent en microdomaines, chaque lithium étant situé entre deux secteurs angulaires de deux silatranes voisins. Sur la figure IV-h sont présentées diverses associations supramoléculaires, les silatranes étant vus selon l'axe de leur liaison Si - N.

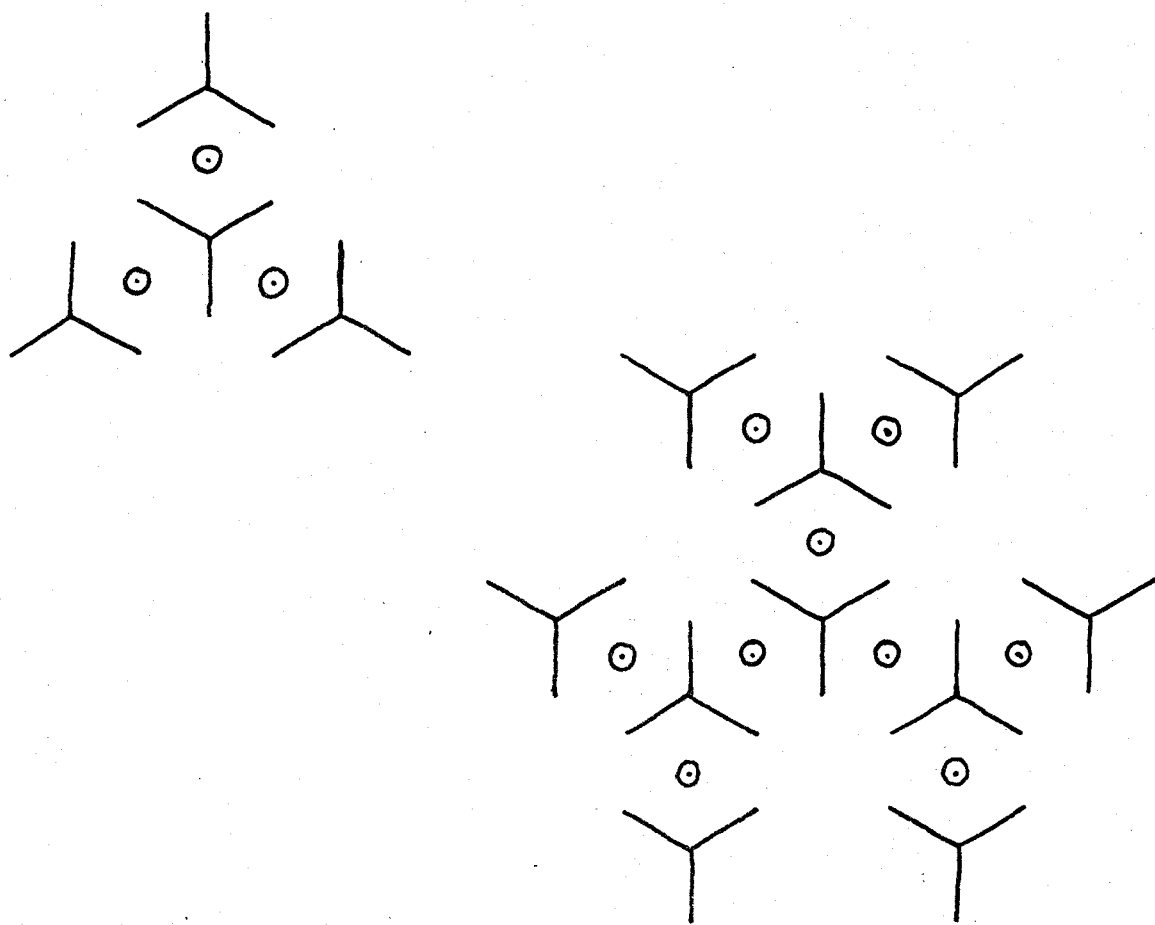
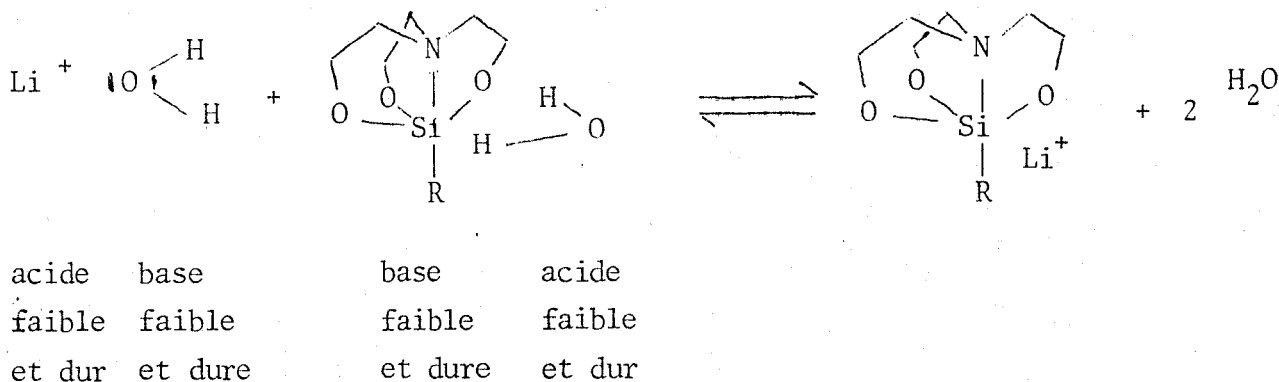


FIGURE IV-h

Associations supramoléculaires simples entre molécules de silatrane ( $\lambda$ )  
et cations ( $\odot$ )

Si la proportion 1/1 n'est pas respectée pour le premier microdomaine elle l'est presque (9/10) pour le second et l'on imagine sans peine que pour des associations plus étendues le rapport  $\text{Li}^+$ /silatrane tend vers 1. D'autre part dans les vides non occupés par les cations, des molécules de solvant peuvent se placer et peut-être ainsi jouer sur l'écran électronique des ions lithium. Malheureusement les données R.M.N. <sup>29</sup>Si mettant en évidence une différence de comportement d'écran selon le substituant R porté par le silicium, ne permettent pas pour l'instant de choisir entre ces modèles car dans l'hypothèse de microdomaines la taille de R doit modifier leurs dispositions.

Le fait que la complexation puisse s'établir même en solutions aqueuses peut s'expliquer selon la théorie de R.G. PEARSON (6) par le fait que  $\text{Li}^+$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sont tous deux acides faibles et durs, que le silatrane et l'eau sont tous deux bases faibles et dures :



et que l'association par liaisons hydrogène de l'acide faible et dur  $\text{H}_2\text{O}$  avec la base faible et dure  $\text{H}_2\text{O}$  favorise la complexation des ions lithium par le silatrane.

## II - INCIDENCE DU POUVOIR COMPLEXANT DES SILATRANES SUR CERTAINES DE LEURS PROPRIETES PHARMACODYNAMIQUES.

L'extérieur de la structure des silatranes est de nature lipophile comme les actines par exemple, antibiotiques macrocycliques neutres qui s'insèrent dans les membranes biologiques et facilitent le transport d'ions métalliques ( $K^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ba^{2+}$ ) d'un milieu aqueux à une autre par formation d'un complexe diffusant facilement (7,8)

D'autre part, les silatranes en complexant les cations alcalins doivent perturber le métabolisme cellulaire, ne serait-ce qu'au niveau des enzymes à sites allostériques.

### II.A. ACTION SUR LE TISSU CONJONCTIF.

Dans le cas du tissu conjonctif, principalement constitué de mucopolysaccharides anioniques, toute modification de leurs interactions avec  $Na^+$  ou  $K^+$  sera fortement ressentie. Or le silicium, dont la présence naturelle dans la plupart des tissus humains et animaux est établie (9) se rencontre surtout dans le tissu conjonctif et plus particulièrement au niveau des glycosaminoglycane (10) qui jouent un rôle important dans la formation des fibrilles de collagène. VORONKOV consécutivement à l'observation que les silatranes accélèrent la guérison de plaies, brûlures, blessures (11), a émis l'hypothèse que la proportion de silicium dans le tissu conjonctif en conditionne l'organisation et la résistance. Mais cet auteur ne disposait de notre observation du pouvoir complexant des silatranes vis à vis des cations alcalins, propriété qui est certainement à rapprocher du fait clinique.

Une étude récente de l'activité physiologique de trois silatranes : 1- méthyl, 1- éthoxy et 1- chlorométhyl par SIMKHOVICH et al. (12) au niveau de la synthèse du collagène a permis la mise en évidence d'un effet stimulant

pour ces composés en ce qui concerne la synthèse protéique totale du tissu cartilagineux d'embryons de poulet. Les auteurs ont ensuite réalisé une approche plus fine en observant les modifications de synthèse du collagène, principal biopolymère du tissu conjonctif, par les variations en hydroxyproline liée (incorporée) aux protéines et marquée au  $^{14}\text{C}$ . Cet acide aminé est en effet essentiellement présent dans le collagène. Les trois silatranes étudiés se sont révélés posséder des effets stimulants sur la synthèse du collagène; ces effets sont variables selon leur concentration et le temps d'incubation. et maxima pour des préparations  $3 \cdot 10^{-3}$  M incubées 180 mn. (60 mn d'incubation entre le tissu et le silatrane seuls, puis introduction de la proline marquée  $^{14}\text{C}$  et maintenue au contact pendant 120 mn).

Les auteurs précédents étaient amenés à conclure que les composés ne présentaient pas d'effet significatif sur l'activité de la prolyl-hydroxylase du collagène mais que l'effet global devait être dû à une modification des synthèses et organites cellulaires impliqués dans la synthèse protéique.

Au vu de ces résultats, il est apparu intéressant d'étudier l'effet d'un silatrane : l'hydro-1 silatrane sur la synthèse protéique au moyen d'un test d'investigation au niveau de cellules humaines en culture.

Nous rejoignons ici le domaine de la toxicologie car la synthèse d'ARN et la synthèse protéique qui en découle peut être considérée comme l'un des meilleurs marqueurs de la viabilité cellulaire. En effet l'étude de l'action de diverses substances toxiques sur celle-ci permet de révéler une action toxique sur la cellule humaine bien avant la mort même de celle-ci, par une rapidité de réponse exceptionnelle pour un matériel biologique. Avant de succomber à l'action d'un toxique, une cellule est d'abord malade et on peut s'attendre à ce que la mesure des activités de synthèse cellulaire permet non seulement de déceler les premiers symptômes, mais également de le faire très peu

de temps après la mise en contact de la cellule avec le toxique.

Bien que la vie cellulaire ne s'identifie pas à l'homme tout entier, la prise en considération de plusieurs systèmes enzymatiques permet de s'en rapprocher. C'est ce que font la plupart des équipes mettant en oeuvre des tests de cytotoxicité.

La technique retenue (13) consiste à incuber pendant 20 heures les cellules Hela S3 dans un milieu de culture contenant du hydro-1 silatrane aux concentrations suivantes :  $2 \cdot 10^{-5}$ ,  $10^{-6}$  et  $10^{-7}$  M. Nous procédons ensuite à une numération cellulaire et exprimons les résultats en pourcentage de croissance par rapport à une culture témoin sans silatrane :

$\left[ \begin{array}{c} \text{Hydro-1} \\ \text{silatrane} \end{array} \right]$ M	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$
% de croissance cellulaire	176,8	160,4	110,2

L'établissement d'un palier nous laisse à penser que l'étape limitante dans l'expression de cette propriété pharmacodynamique est la diffusion cellulaire.

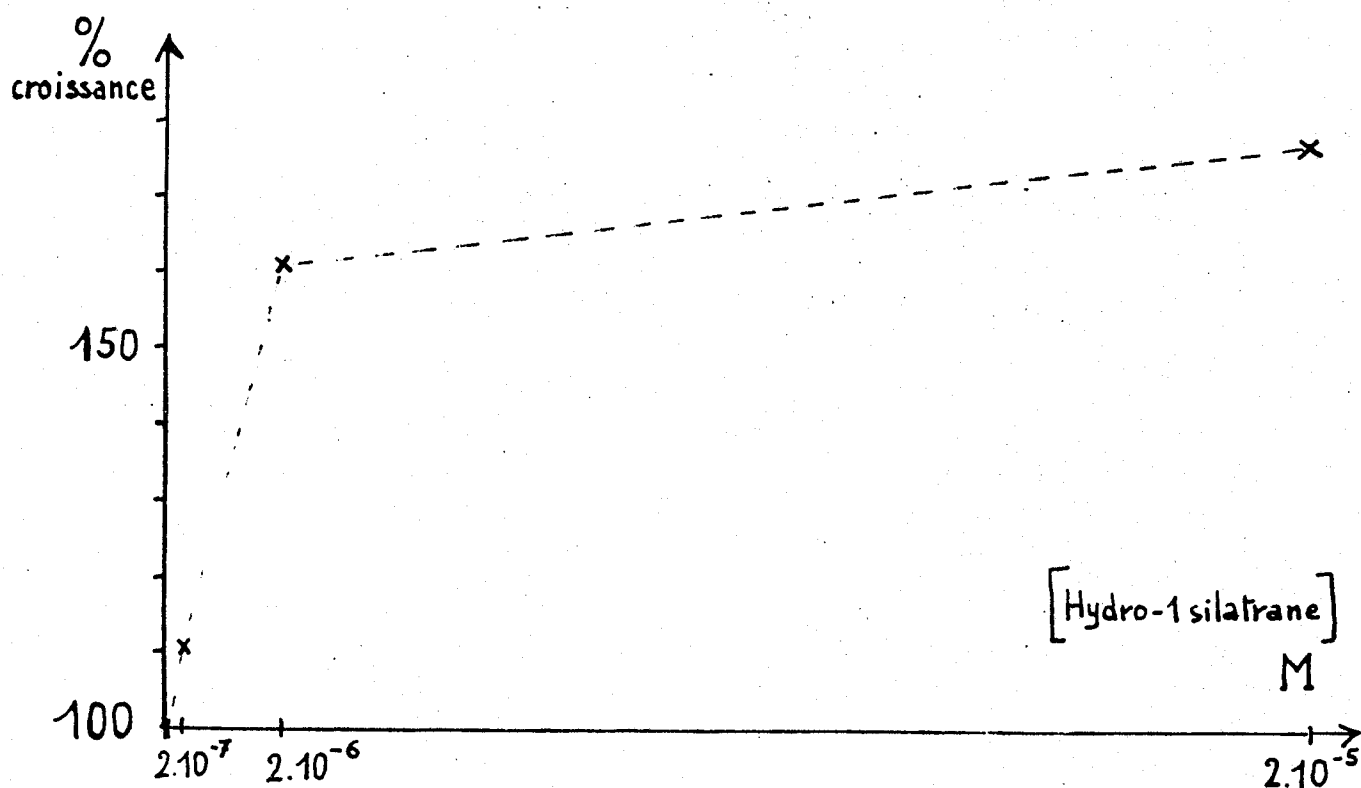


FIGURE IV-i

Effet de différentes concentrations en hydro-1 silatrane sur la croissance des cellules Hela S 3.





II.B. TOXICITE.

La toxicité des silatranes est très variable selon la nature du substituant R (11) :

R	DL <sub>50</sub> pour la souris blanche mg/kg	:	R	DL <sub>50</sub> pour la souris blanche mg/kg
CH <sub>3</sub>	3 000	:	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	190
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	{ 2 800 3000	:	H	100
		:	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,3

Cependant jusqu'à présent aucune théorie ne permettait d'expliquer une telle variabilité. M. G. VORONKOV proposait de l'attribuer à des facteurs stériques, suite à une comparaison aux DL<sub>50</sub> d'un phosphatranne N (CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> O)<sub>3</sub> P S (260 mg/kg) et d'azaadamantanes (quelques mg/kg). Dans le cadre d'une étude ultérieure prenant en compte la pentacoordination du silicium et le pouvoir complexant des silatranes vis à vis de cations métalliques il doit être possible de mieux cerner cette toxicité, ne serait-ce qu'au niveau des transferts membranaires afin de déterminer sous quelle forme moléculaire agissent les silatranes.

Signalons une application de cette toxicité : le para-chlorophenyl -1 silatrane est commercialisé aux Etats - Unis sous la marque R S - 150 (14) comme raticide.

## B I B L I O G R A P H I E

- 1 - C. J. PEDERSEN et H. K. FRENSDORFF  
Angew. Chem. Int. Ed. (1972), 11, 16
- 2 - J. M. LEHN  
Struct. Bonding (1973), 16, 1  
Pure Appl. Chem. (1977), 49, 857
- 3 - C. J. OLLIFF et P. LADBROOK  
Bioelectrochem. Bioenerg. (1979), 6 (1), 105
- 4 - E. GRAFF et J.M. LEHN  
J; Am. Chem. Soc. (1976), 98, 6403
- 5 - G. SCHWARZENBACH  
Helv. Chim. Act. (1950), 33, 947
- 6 - R. G. PEARSON  
J. Chem. Educ. (1968), 45 (9), 581  
45(10), 643
- 7 - S. N. GRAVEN, H. A. LARDY et S. ESTRADA-O  
Biochemistry (1967), 6, 365
- 8 - B. C. PRESSMAN  
Fed. Proc., Fed. Amer. Soc. Exp. Biol. (1968), 27, 1283
- 9 - M. G. VORONKOV, G. I. ZELCAN et E. Ya. LUKEVITS  
Silicon and Life, Riga (1971)
- 10 - K. SCHWARZ  
Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. (1973), 70, 1608
- 11 - M. G. VORONKOV  
Top. Curr. Chem. (1979), 84, 78
- 12 - Z. SIMKHOVICH, E. Ya LUKEVITS, G. I. ZELCAN, T. V. ZAMARAEVA et V. I. MAZUROV  
Biokhim. (1977), 42 (6), 1128
- 13 - D. PLICHON, I. CAZENAVE, C. DANGLLOT et R. VILAGINES  
J. Fr. Hydrol. (1976), 7 (1), 19
- 14 - C. B. BEITER, M. SCHWARCZ et G. GRABTREE  
Soap Chem. Spec. (1970), 46, 38

CONCLUSION

-S-S-S-S-S-S-S-S-

Les silatranes sont des composés à structure cage qui avant ce travail n'avaient essentiellement fait l'objet que de recherches très appliquées dans le domaine clinique. Les données radiocristallographiques avaient déjà permis de supposer une interaction entre les atomes axiaux de silicium et d'azote. Il nous a donc semblé indispensable d'étudier cette interaction afin de mieux expliquer les propriétés pharmacodynamiques des silatranes. Deux voies ont été suivies : la spectrométrie de vibration moléculaire et la résonance magnétique multinucléaire.

Le problème théorique auquel nous avons été immédiatement confrontés a été celui de la coordinence du silicium d'autant que les données radiocristallographiques laissaient subsister une ambiguïté quant à cette coordinence. Nous avons donc dans un premier temps et à partir des études des différentes orbitales possibles selon la géométrie du silicium, examiné les différents types de liaisons envisageables entre le silicium et l'azote et bien entendu entre le silicium et l'oxygène. Après avoir envisagé la tétracoordinence et la pentacoordinence du silicium, nous avons montré que cette dernière est certainement la plus probable, ce qui laisse présager une liaison Si - N de type  $\sigma$ .

L'existence de cette liaison put ensuite être prouvée grâce à l'étude structurale menée à l'aide des spectrométries de vibration moléculaire (infra-rouge et Raman) et de la résonance magnétique multinucléaire  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  et  $^{29}\text{Si}$ . A cet effet, il nous a été indispensable non seulement d'ordonner les quelques données bibliographiques existantes, mais également afin de préciser les deux types de modèle de coordinence, de mener des études nouvelles sur des composés nouveaux et non cristallisés : les polydiméthyl-silazane et -siloxazane.

Le type d'interaction Si - N par couplage  $\pi$  ou liaison  $\sigma$  a été précisé par un canal a priori des modes normaux de vibration de la cage tricyclique et par l'établissement de corrélations entre écrans électroniques et paramètres physico-chimiques. Nous avons pu déterminer la zone de fréquences ( $350 \text{ cm}^{-1}$ ) correspondant à la vibration d'élongation de valence Si - N. Les corrélations ont montré que cette liaison est non seulement de type  $\sigma$  mais modulable du point de vue de son énergie et de sa longueur selon le substituant porté par le silicium. De ce fait, on peut jouer sur la densité électronique de cette liaison axiale qui se comporterait comme un zwitterion à polarité variable. On peut prévoir des interactions ION - SILATRANE, ce qui nous a laissé présager la possibilité de réactions de complexation, jamais mise en évidence avant ce travail, dues en particulier à la topologie de cette structure d'accueil et pouvant expliquer son utilisation clinique.

D'autre part, dans le mécanisme de synthèse des silatranes que nous proposons, l'établissement de la liaison Si - N entre deux produits trifonctionnels : alcoxysilane et triéthanolamine, serait la première étape d'une réaction ne conduisant qu'à des composés monomères sans que l'on puisse mettre en évidence une quelconque polymérisation. La liaison Si - N dans les silatranes serait ainsi rémanente de celle établie lors de la synthèse au cours de laquelle le silicium tétracoordiné passerait grâce à une réaction d'addition à un état pentacoordiné caractéristique des silatranes. Le fait que cette liaison se retrouve dans un azasilatrane nouveau que nous avons synthétisé et étudié, montre la généralisation du mode réactionnel.

Le pouvoir complexant de l'octaméthylcyclotétrasilazane, composé monocyclique où le silicium est tétracoordiné et de l'éthoxy-1 silatrane,

composé polycyclique du silicium pentacoordiné a ensuite été étudié. Si le premier complexe bien les ions lithium en milieu organique, il est facilement hydrolysé. Le second composé, stable en milieu aqueux et pharmacodynamiquement actif, permet la formation de complexes stables avec les métaux alcalins. L'étude conductimétrique a montré l'existence de complexes stoechiométriques silatrane - cation alcalin. Les techniques spectroscopiques infra-rouge et R.M.N.  $^7\text{Li}$  et  $^{13}\text{C}$  ont permis de proposer une hypothèse structurale concernant la localisation du cation qui reste néanmoins partiellement sensible aux effets de solvant, nous laissant supposer la possibilité d'associations supramoléculaires. Le pouvoir complexant des silatranes est certes faible en milieu aqueux mais l'extérieur de leur structure est lipophile et doit ainsi présenter une certaine affinité pour les membranes biologiques. Il est donc apparu intéressant de relier ce caractère complexant à certaines propriétés pharmacodynamiques. Le fait clinique que certains silatranes accélèrent la régénération du tissu conjonctif et qu'ils stimulent la croissance de cellules épithéliales humaines maintenues en culture sont certainement à rapprocher de la complexation des ions sodium et potassium. La grande variabilité de leur toxicité selon le substituant silicié rejoint notre conclusion sur la forte variation de polarité de la liaison Si - N en fonction de ce substituant.

La chimie des silatranes nous semble encore très prometteuse tant au point de vue théorique qu'appliqué, ne serait-ce que dans le domaine pharmaceutique. Il serait souhaitable que des parallèles puissent également être établis pour d'autres atranes, ce qui permettrait de mieux préciser l'importance de l'identité silicium dans les propriétés spécifiques des silatranes. Toute une nouvelle chimie pourrait donc se développer avec en application la mise au point de nouvelles séries d'agents complexants.



A N N E X E I.

FONCTIONS D'ONDE DU

CARBONE, DE L'AZOTE, DE L'OXYGENE

ET DU SILICIUM UTILISEES.

CARBONE : orbitale  $sp^3$ 

Fonction d'onde :

$$\psi = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{\sqrt{2^5 \pi}} \left( \frac{3,22}{0,529} \right)^{3/2} \left( 2 - \frac{3,22}{0,529} r \right) e^{-\frac{3,22}{1,058} r} + \sqrt{\frac{3}{2^5 \pi}} \left( \frac{3,14}{0,529} \right)^{5/2} \cdot r \cdot e^{-\frac{3,14}{1,058} r} \cdot \cos \theta \right]$$

$$\psi = 0,7477 (2 - 6,08 \cdot r) e^{-3,04 \cdot r} + 7,389 \cdot r \cdot e^{-2,964 \cdot r} \cdot \cos \theta$$

AZOTE : orbitale  $sp^3$ 

Fonction d'onde :

$$\psi = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{\sqrt{2^5 \pi}} \left( \frac{3,85}{0,529} \right)^{3/2} \left( 2 - \frac{3,85}{0,529} r \right) e^{-\frac{3,85}{1,058} r} + \sqrt{\frac{3}{2^5 \pi}} \left( \frac{3,83}{0,529} \right)^{5/2} \cdot r \cdot e^{-\frac{3,83}{1,058} r} \cdot \cos \theta \right]$$

$$\psi = 0,978 (2 - 7,273 \cdot r) e^{-3,636 \cdot r} + 12,214 \cdot r \cdot e^{-3,624 \cdot r} \cdot \cos \theta$$



OXYGENE : orbitale  $sp^3$ 

Fonction d'onde :

$$\psi = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{\sqrt{2^5 \cdot \pi}} \left( \frac{4,49}{0,529} \right)^{3/2} \left( 2 - \frac{4,49}{0,529} r \right) e^{-\frac{4,49}{1,058} \cdot r} + \sqrt{\frac{3}{2^5 \cdot \pi}} \left( \frac{4,45}{0,529} \right)^{5/2} \cdot r \cdot e^{-\frac{4,45}{1,058} \cdot r} \cdot \cos \theta \right]$$

$$\psi = 1,234 (2 - 8,49 \cdot r) e^{-4,245 \cdot r} + 17,759 \cdot r \cdot e^{-4,209 \cdot r} \cdot \cos \theta$$

SILICIUM : orbitale  $sp^3$ 

Fonction d'onde :

$$\psi = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{\sqrt{39 \cdot \pi}} \left( \frac{3,27}{0,529} \right)^{3/2} \left( 27 - 18 \frac{3,27 \cdot r}{0,529} + 2 \frac{3,27^2}{0,529^2} \cdot r^2 \right) e^{-\frac{3,27}{1,587} \cdot r} + \sqrt{\frac{2}{3^7 \cdot \pi}} \left( \frac{2,86}{0,529} \right)^{5/2} \left( 6 - \frac{2,86}{0,529} r \right) \cdot r \cdot e^{-\frac{2,86}{1,587} \cdot r} \cdot \cos \theta \right]$$

$$\psi = 0,694 (27 - 111,226 \cdot r + 76,365 \cdot r^2) e^{-2,06 \cdot r} + 0,622 (6 - 5,4 \cdot r) \cdot r \cdot e^{-1,8 \cdot r} \cdot \cos \theta$$

orbitale 3 d z<sup>2</sup>

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot 3^9 \cdot \pi}} \left( \frac{2,04}{0,529} \right)^{7/2} \cdot r^2 \cdot e^{-\frac{2,04}{1,587} r} \cdot (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$\psi = 0,32 \cdot r^2 \cdot e^{-1,285 \cdot r} \cdot (3 \cos^2 \theta - 1)$$

orbitale 3 d x z (y z)

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{3^8 \cdot \pi}} \left( \frac{2,04}{0,529} \right)^{7/2} \cdot r^2 \cdot e^{-\frac{2,04}{1,587} r} \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot \cos \varphi$$

$$\psi = 1,108 \cdot r^2 \cdot e^{-1,285 \cdot r} \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot \cos \varphi$$

orbitale 3 d x y

$$\psi = 0,554 \cdot r^2 \cdot e^{-1,285 \cdot r} \cdot \sin^2 \theta \cdot \sin 2\varphi$$

orbitale 3 d x<sup>2</sup> - y<sup>2</sup>

$$\psi = 0,554 \cdot r^2 \cdot e^{-1,285 \cdot r} \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos 2\varphi$$



orbitale d s p<sup>3</sup>

$$\psi = \frac{1}{5} \left[ \frac{1}{\sqrt{39 \cdot \pi}} \left( \frac{3,27}{0,529} \right)^{3/2} \left( 27 - 18 \frac{3,27 \cdot r}{0,529} + 2 \cdot \frac{3,27^2}{0,529^2} r^2 \right) e^{-\frac{3,27}{1,587} \cdot r} + \sqrt{\frac{2}{3^7 \cdot \pi}} \left( \frac{2,86}{0,529} \right)^{5/2} \left( 6 - \frac{2,86}{0,529} \cdot r \right) r \cdot e^{-\frac{2,86}{1,587} \cdot r} \cdot \cos \theta + \frac{1}{\sqrt{2\pi \cdot 3^9}} \left( \frac{2,04}{0,529} \right)^{7/2} \cdot r^2 \cdot e^{-\frac{2,04}{1,587} \cdot r} \cdot (3 \cos^2 \theta - 1) \right]$$

$$\psi = 0,621 (27 - 111,226 r + 76,365 r^2) e^{-2,06 r} + 0,622 (6 - 5,4 r) \cdot r \cdot e^{-1,8r} \cdot \cos \theta + 0,32 \cdot r \cdot e^{-1,285 \cdot r} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

## A N N E X E II

DONNEES NECESSAIRES A L'ETUDE SPECTROSCOPIQUE

- A. SPECTRES INFRA - ROUGE ET RAMAN
- B. SPECTRES R. M. N.
- C. TABLEAUX DE FREQUENCES ET DE GLISSEMENTS CHIMIQUES
- D. CALCUL DES CHARGES PARTIELLES



## ANNEXE II - A

## SPECTRES INFRA-ROUGE ET RAMAN

En ce qui concerne les silazanes :

- les spectres infra-rouge sont réalisés sur des spectromètres PERKIN ELMER 457 et 621. L'échantillonnage est soit une suspension dans le nujol soit une solution dans  $\text{CCl}_4$  ou encore un film obtenu après évaporation d'une solution saturée dans ce solvant.
- les spectres Raman sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre CODERG/T/800 équipé d'un laser à argon ionisé ( $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ ).

Pour les silatranes :

- les spectres infra-rouge sont obtenus sur un spectromètre BRUKER IFS à transformée de Fourier. Les silatranes à l'état de poudre polycristalline sont pastillés dans KBr ou du polyéthylène.
- les spectres Raman sont réalisés sur spectromètre DILOR RT 30 à triple monochromateur équipé d'un laser à argon ionisé Spectra Physics.



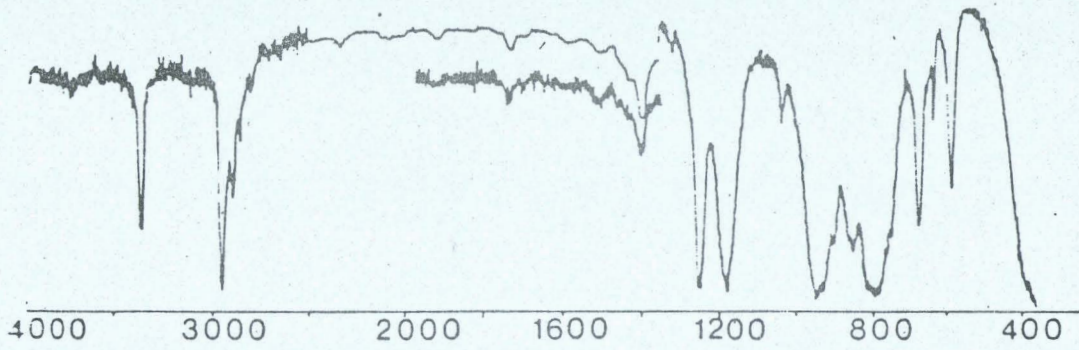


FIGURE 1 - Spectre IR Octamethylcyclotetrasilazane

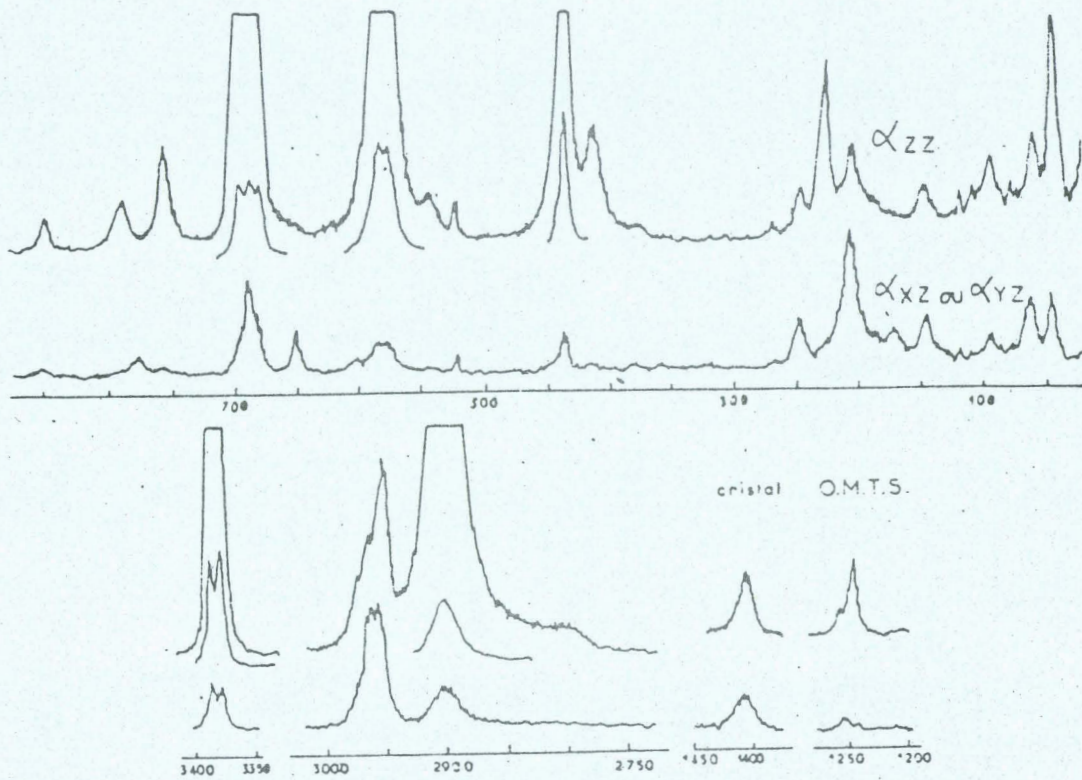


FIGURE 2 - SPECTRE RAMAN D'UN MONOCRISTAL D'OCTAMETHYLCYCLOTETRASILAZANE



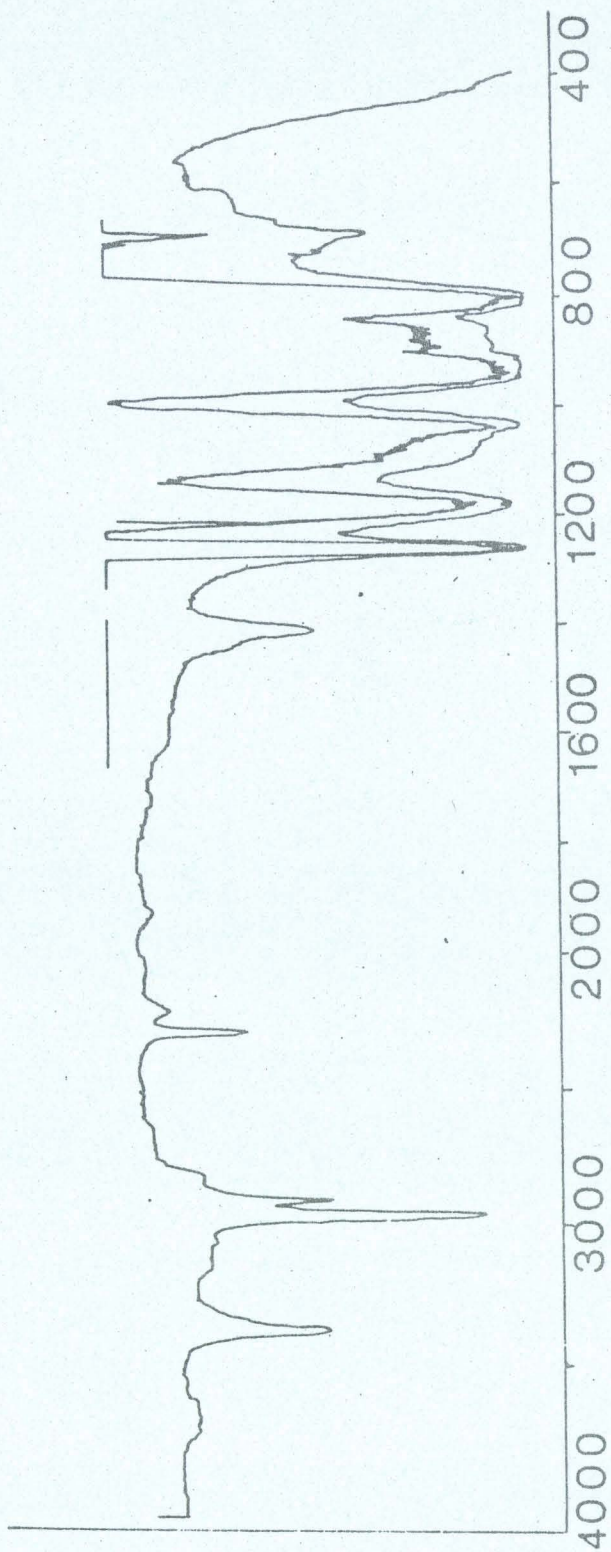


FIGURE 3 - Spectre IR Polydiméthylsilazane



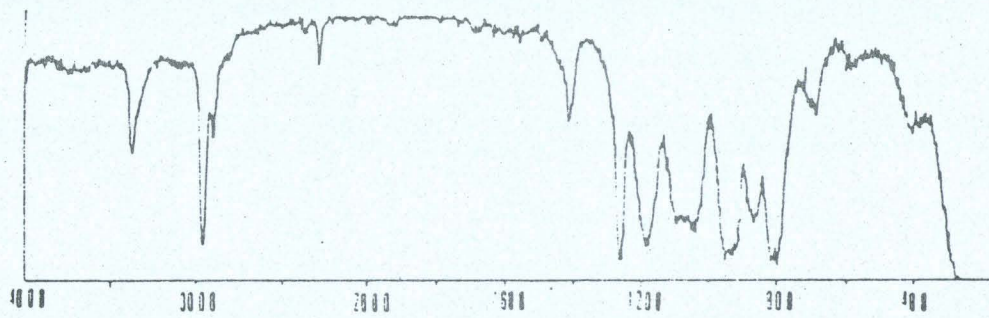


FIGURE 4 - SPECTRE IR POLYDIMETHYLSILOXAZANE

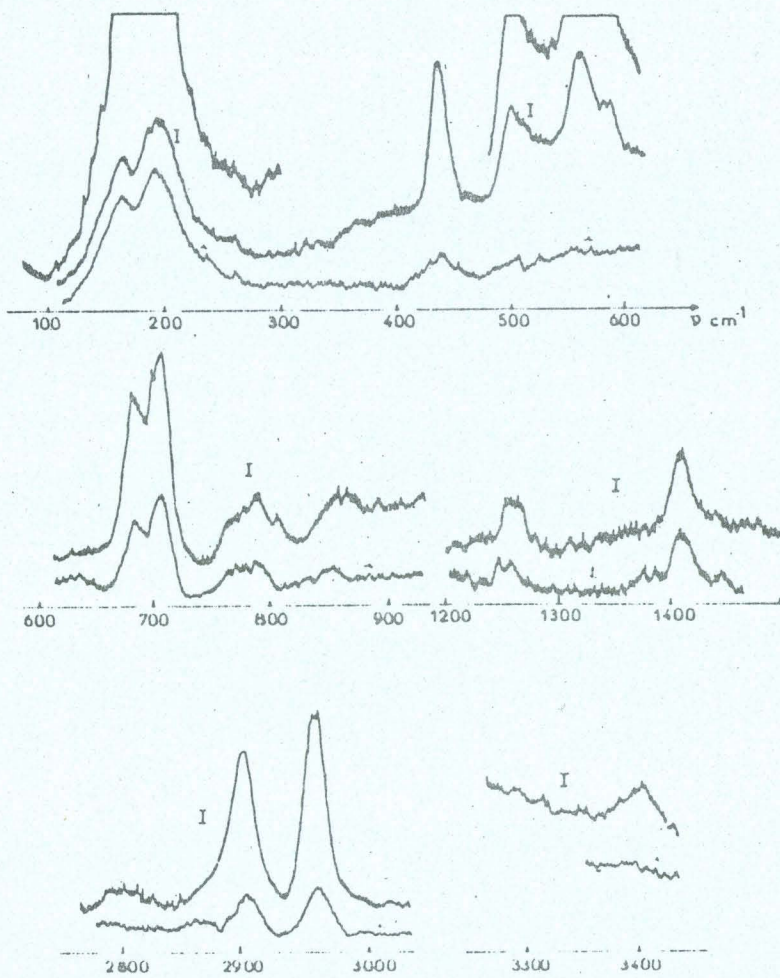


FIGURE 5-Spectre Raman Polydimethylsiloxazane





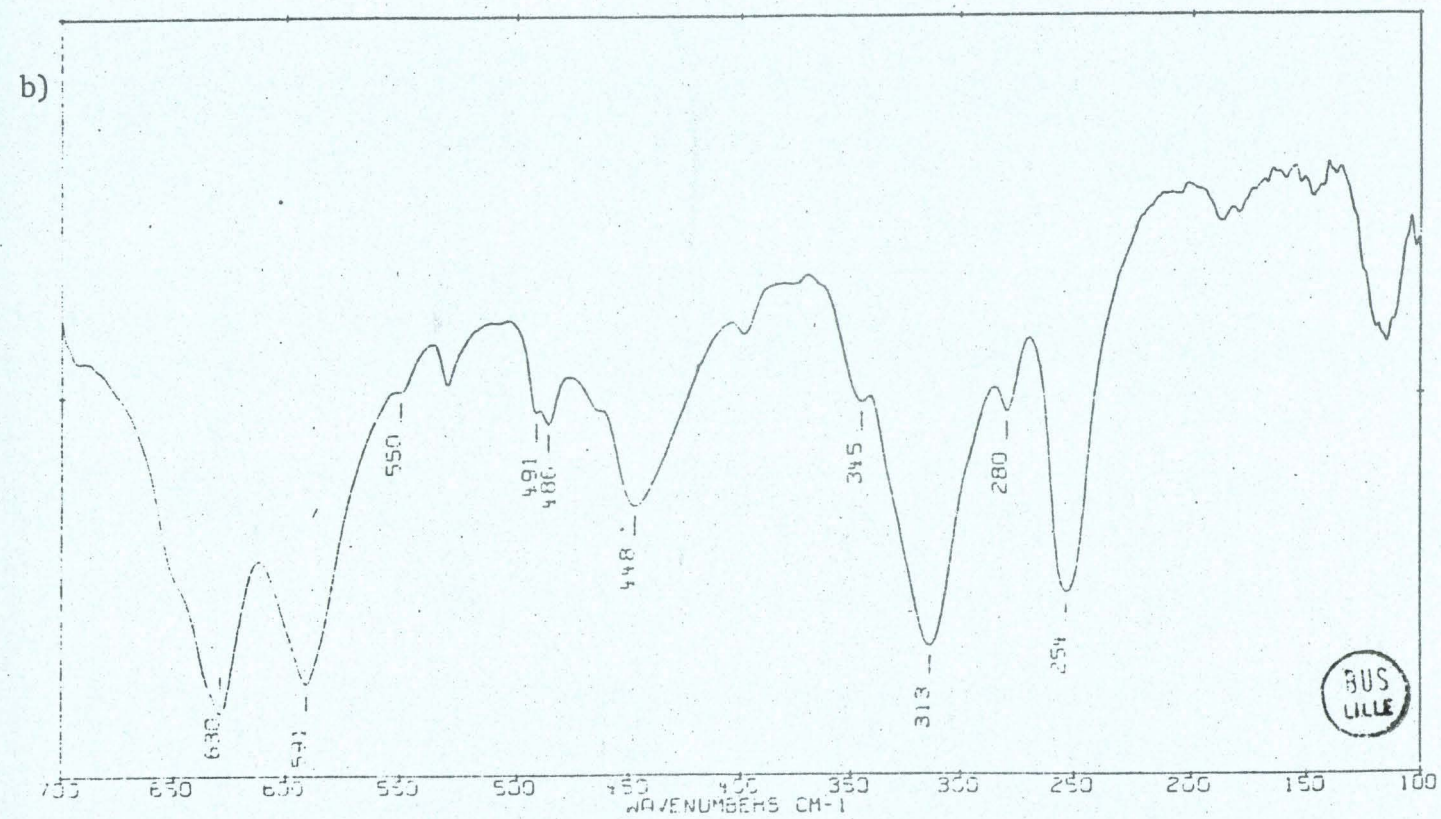
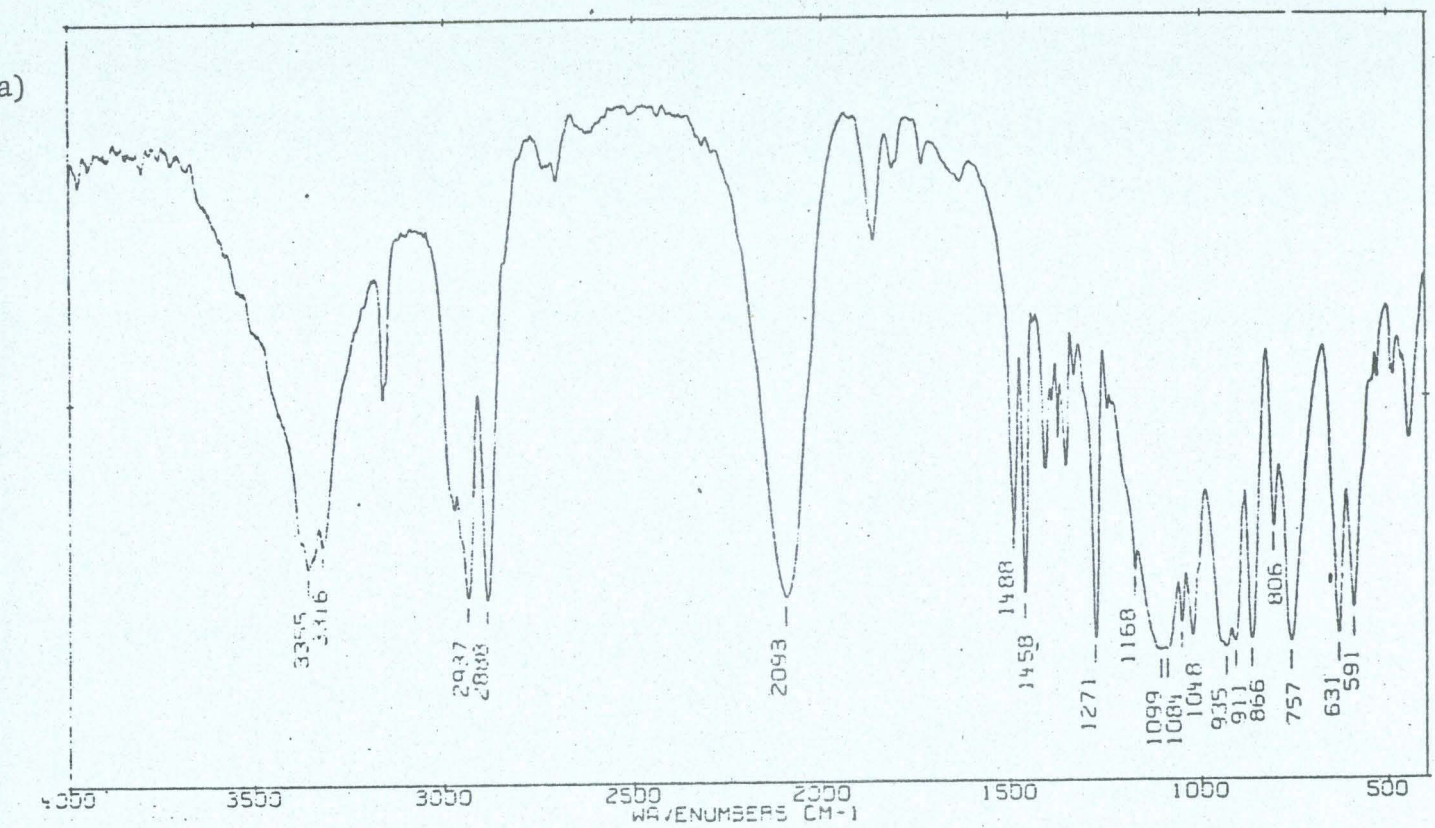


FIGURE 6 - SPECTRES IR DE L'HYROD-1 SILATRANE EN POUDRE POLYCRISTALLINE  
PASTILLEE DANS (a) Kbr (b) du polyéthylène



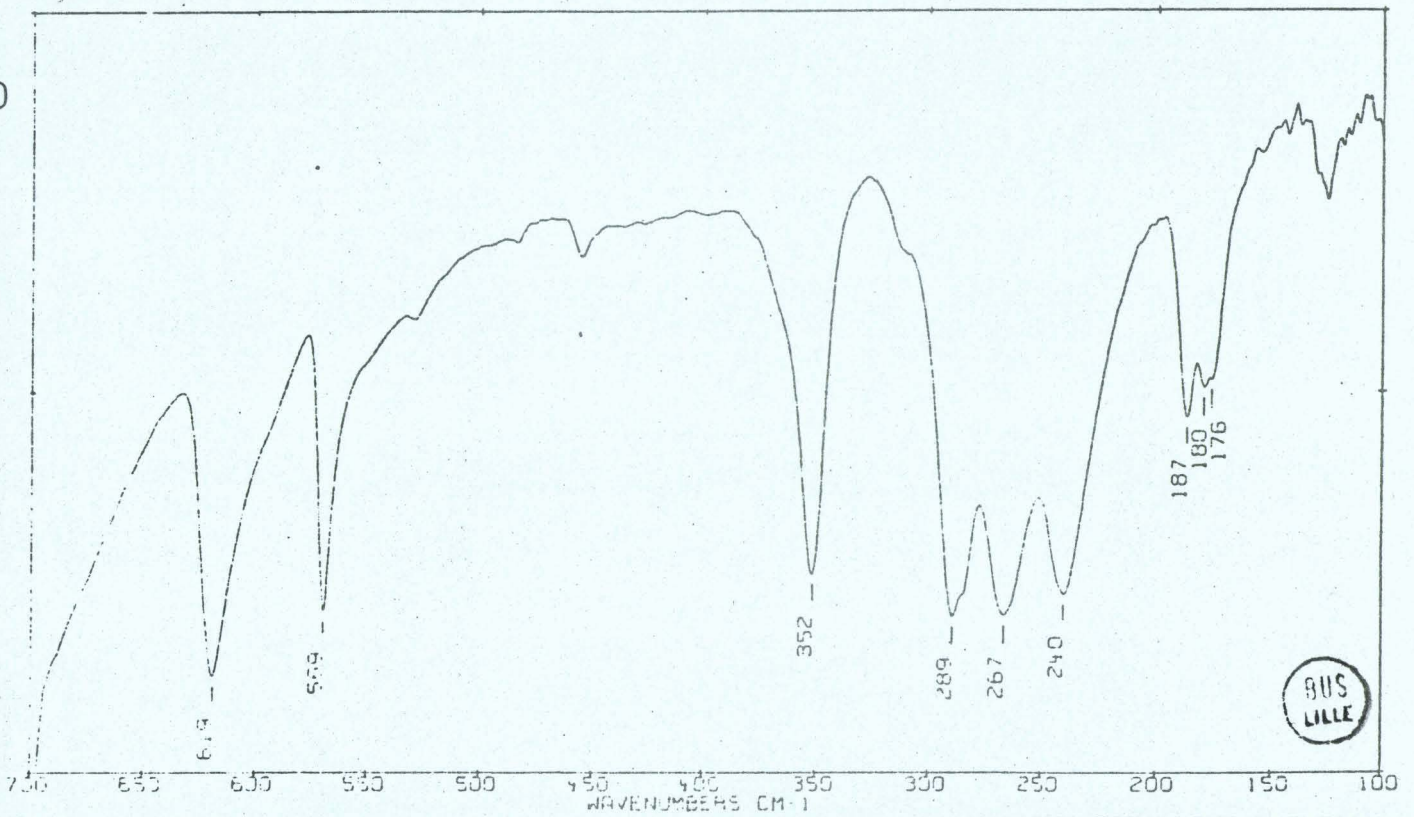
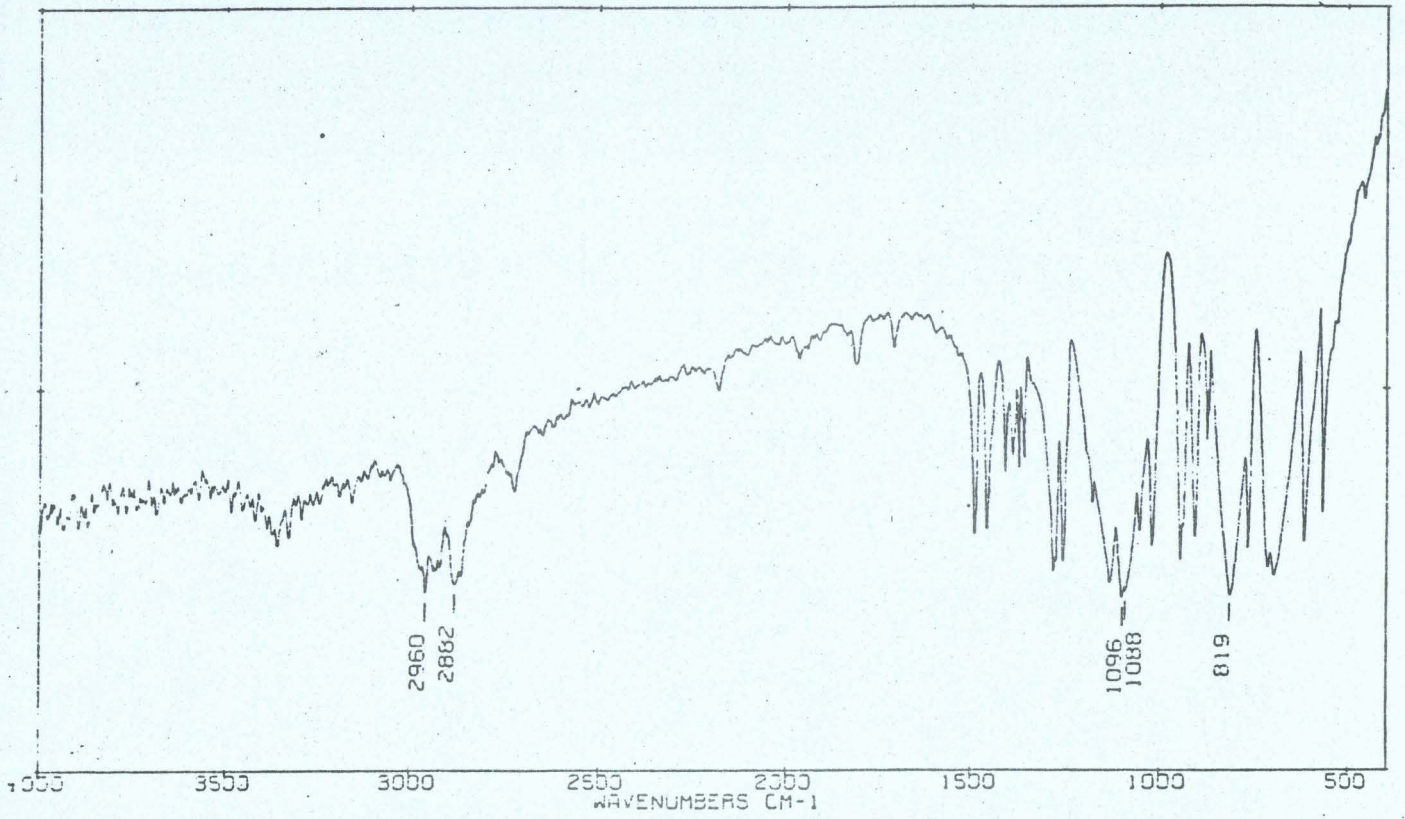


FIGURE 7 - SPECTRES IR DU METHYL-1 SILATRANE EN POUVRE POLYCRISTALLINE PASTILLEE  
DANS (a) Kbr (b) du polyéthylène



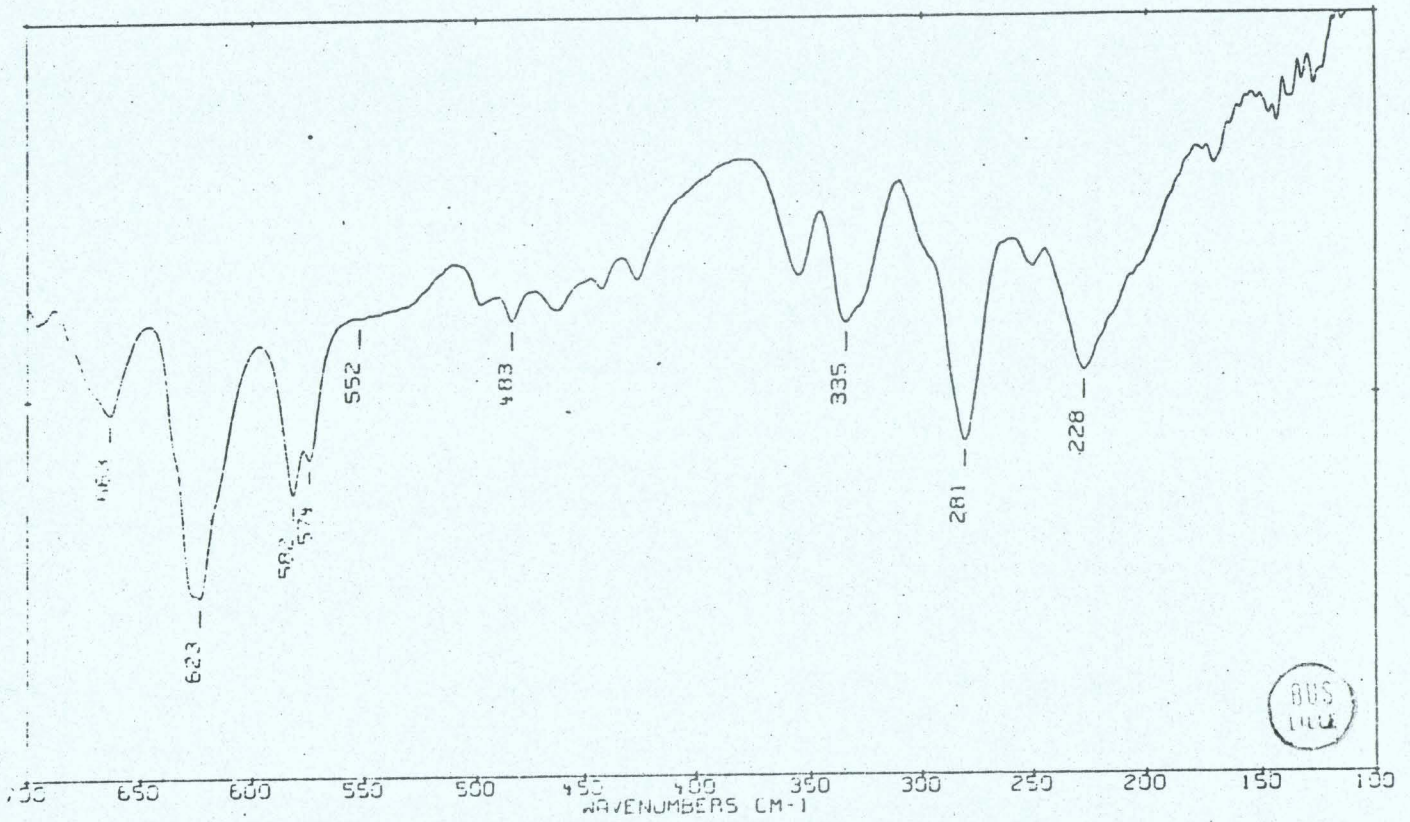
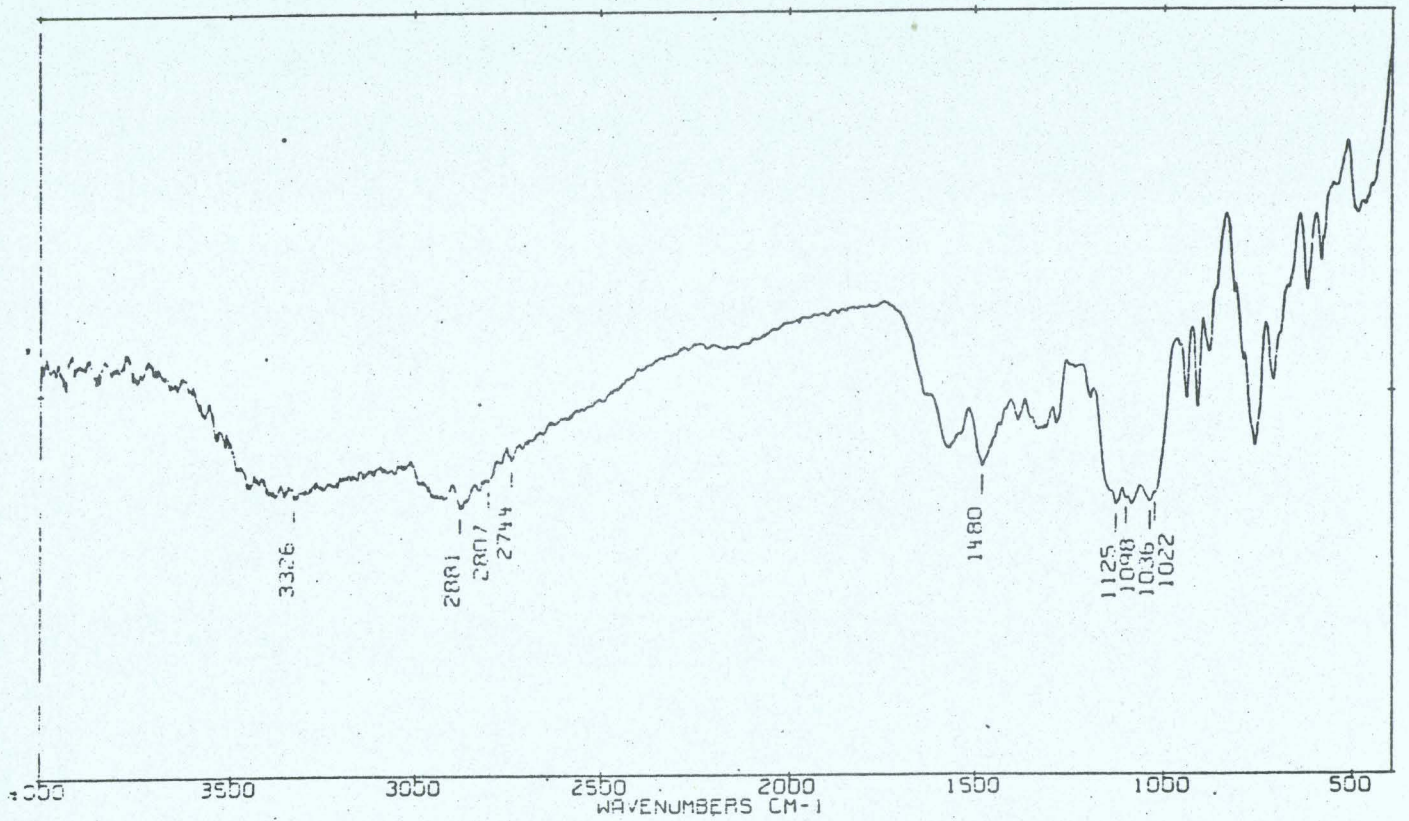


FIGURE 8 - SPECTRES IR DE L'AMINOPROPYL-1 SILATRANE EN POUDRE POLYCRISTALLINE PASTILLEE DANS (a) Kbr (b) polyéthylène



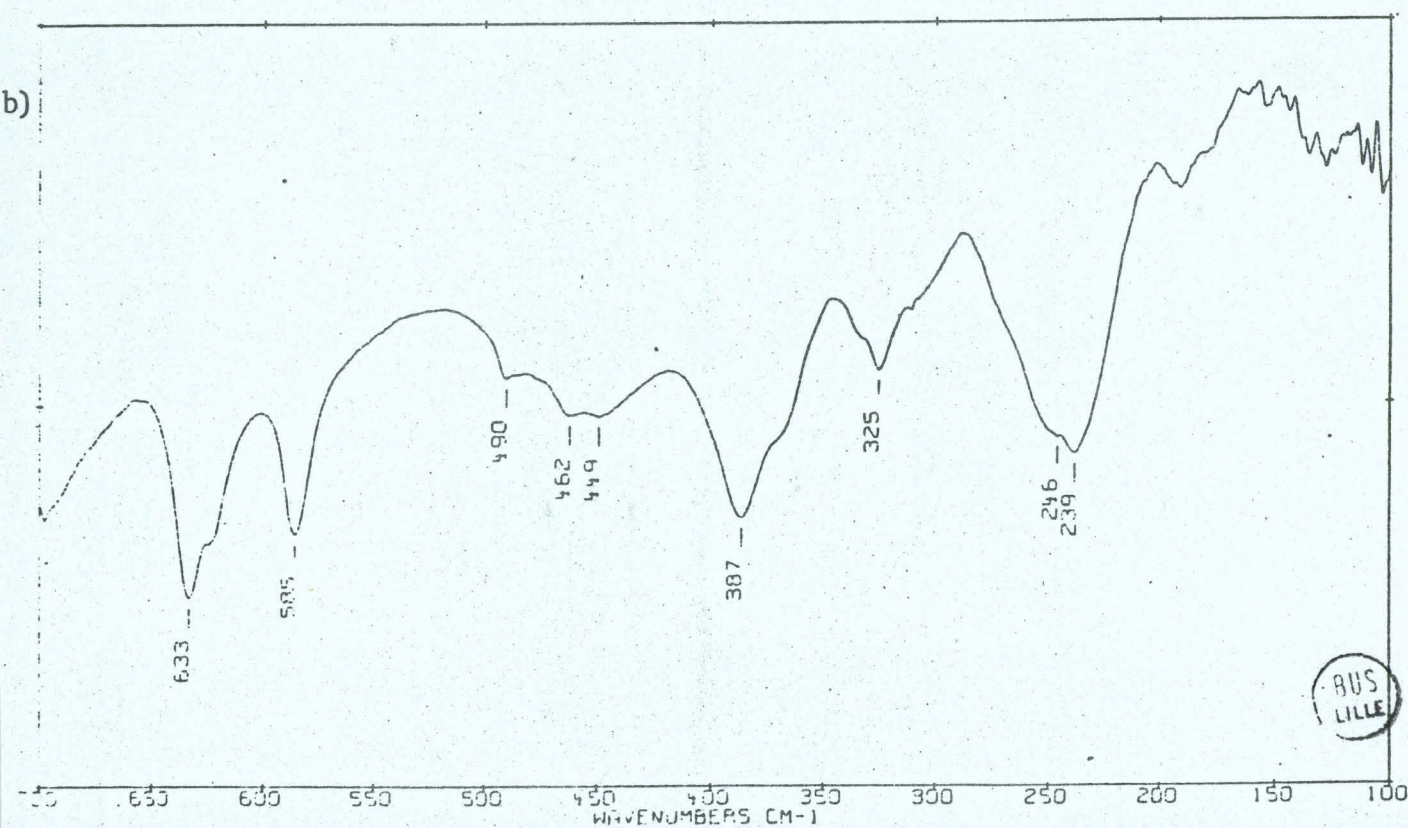
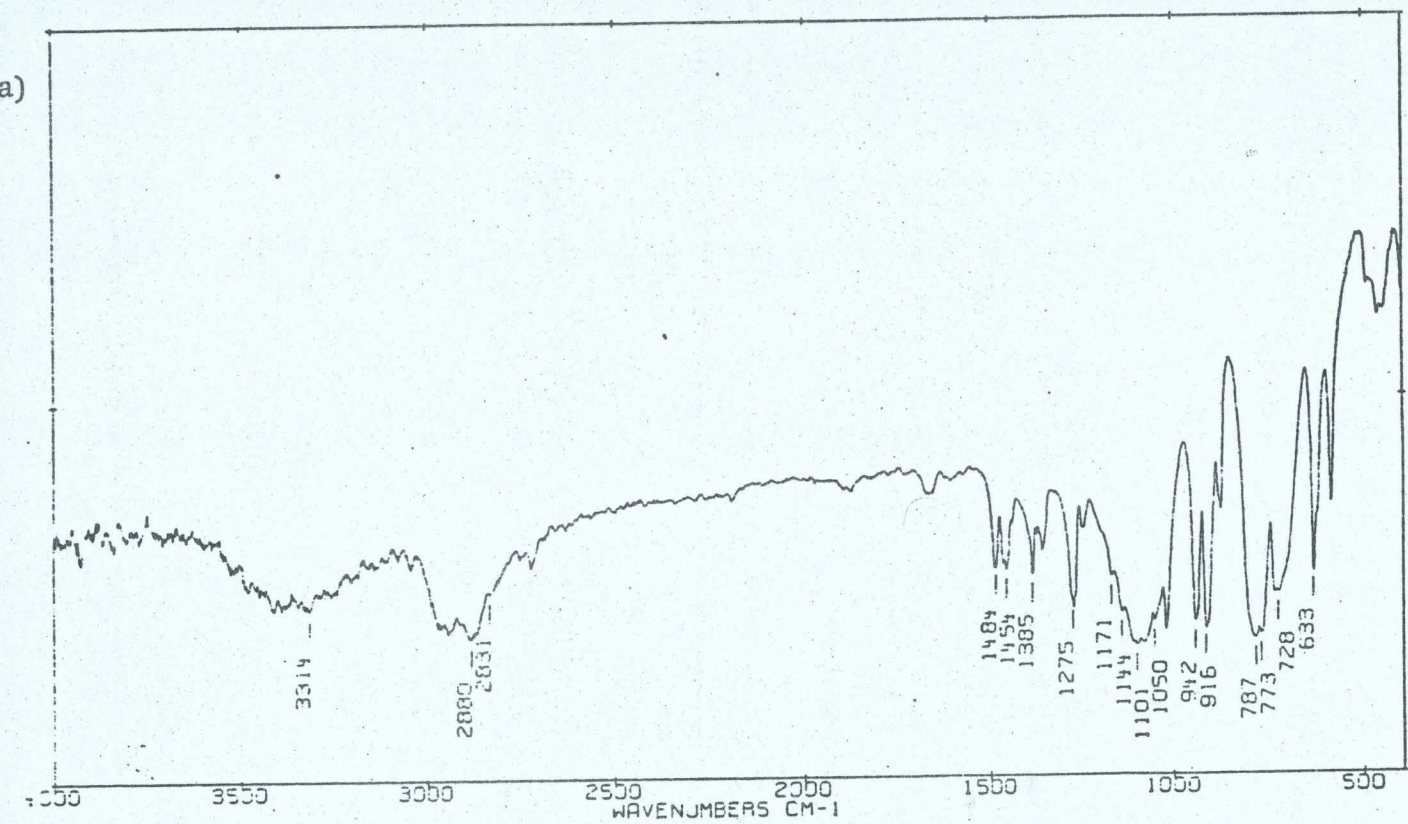


FIGURE 9 - SPECTRES IR DE L'ETHOXY-1 SILATRANE EN POUDRE [ POLYCRISTALLINE PASTILLEE  
 DANS (a) Kbr (b) du polyéthylène

BUS  
LILLE



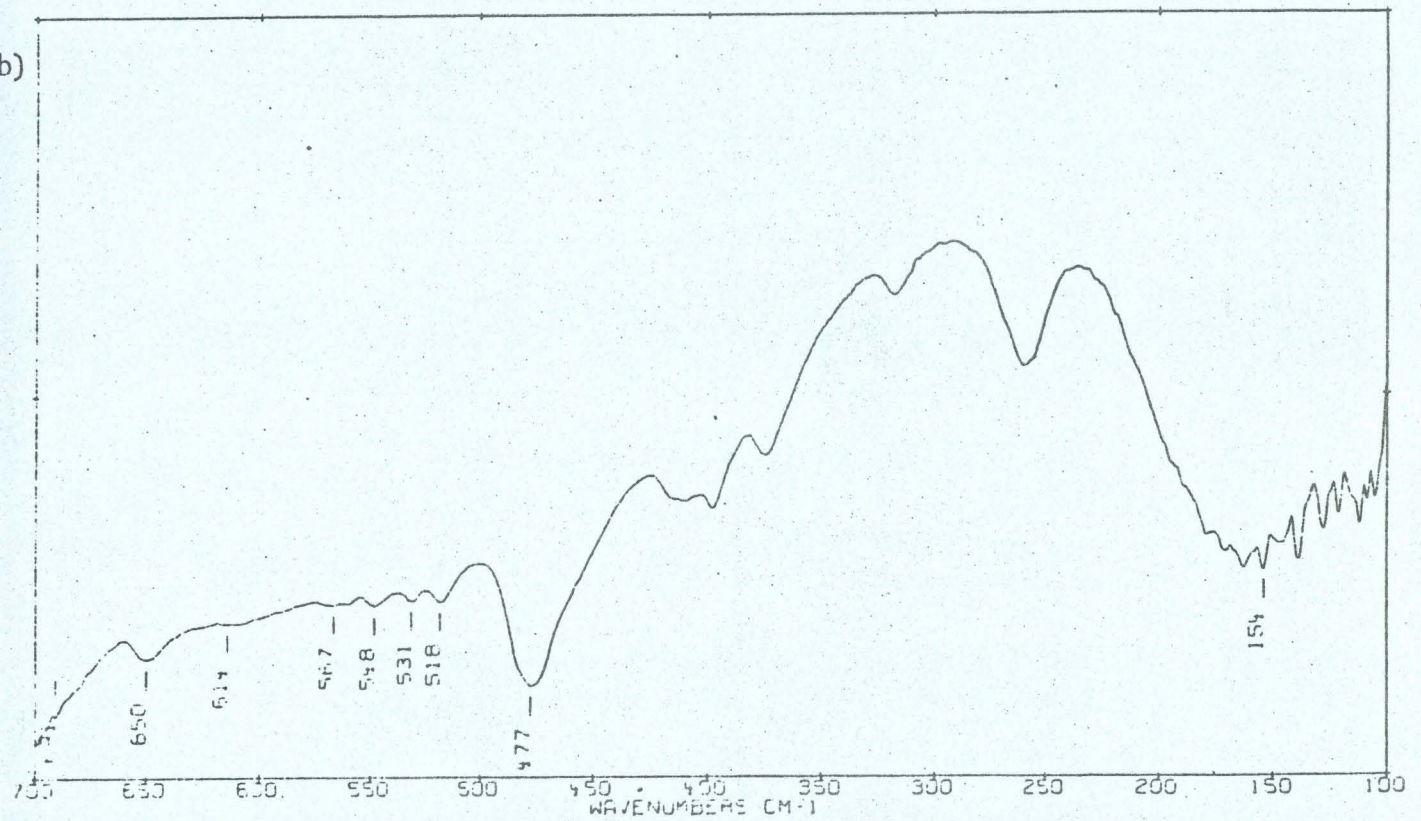
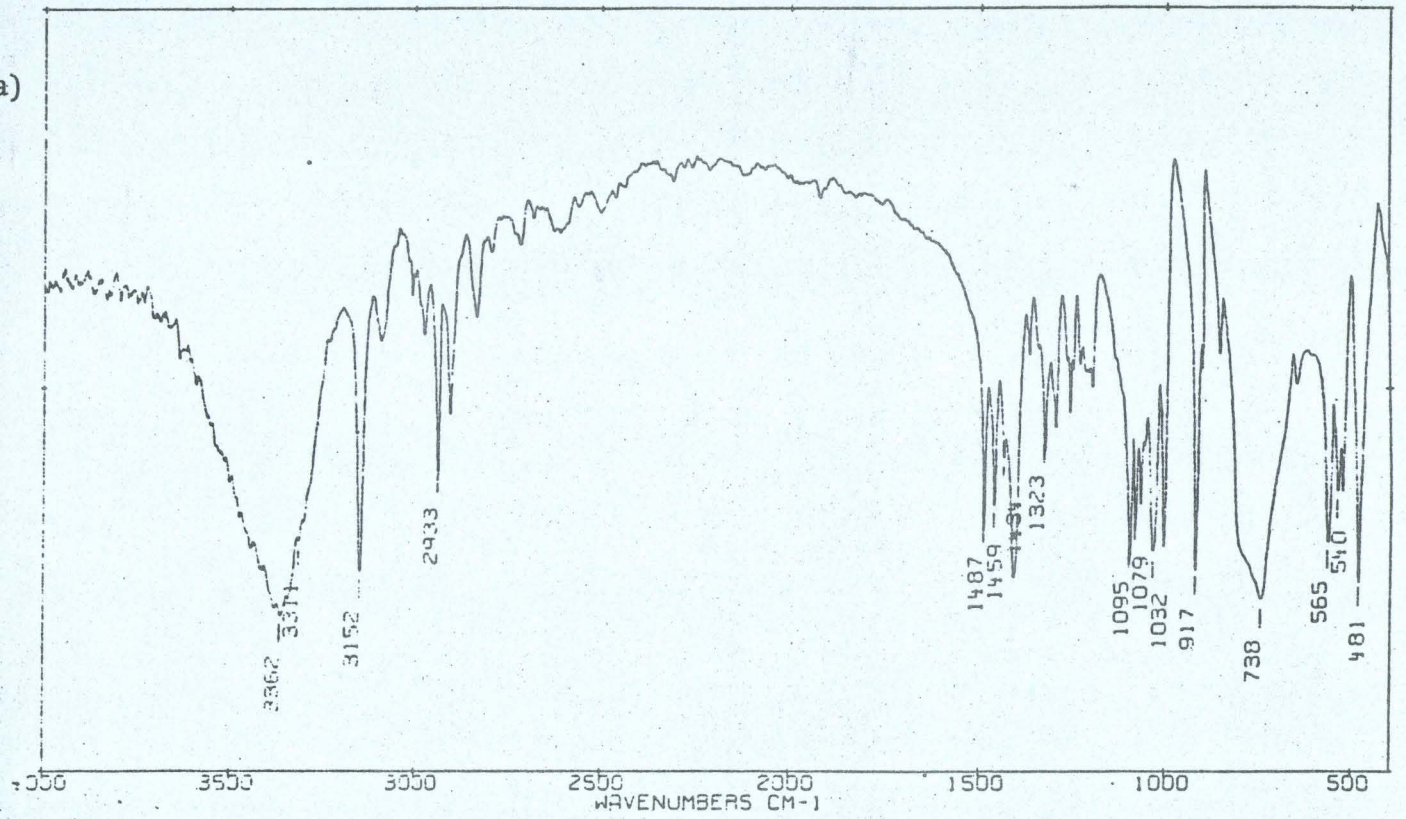


FIGURE 10 - SPECTRES IR DU FLURO-1 SILATRANE EN POUFRE POLYCRISTALLINE  
PASTILLEE DANS (a) Kbr (b) du polyéthylène





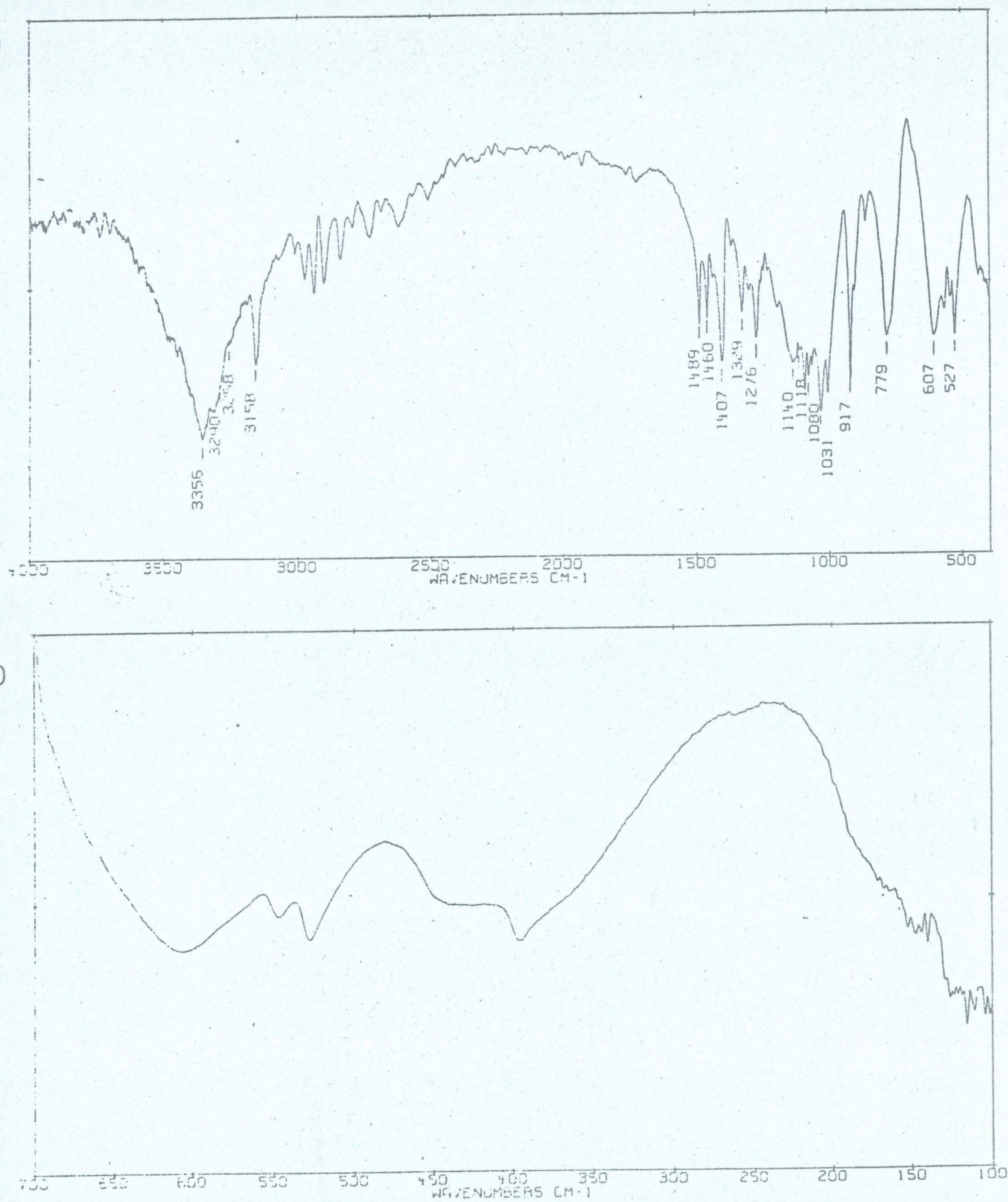


FIGURE 11 - SPECTRES IR DU CHLORHYDRATE DE METHYL-1 SILATRANE EN POUVRE  
POLYCRISTALLINE PASTILLEE DANS (a) Kbr (b) polyéthylène.

BUS  
LILLE



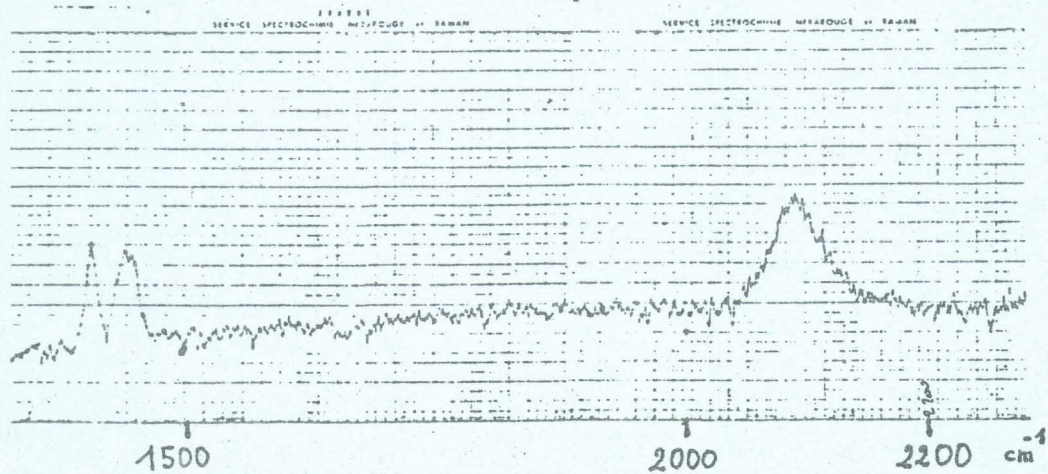
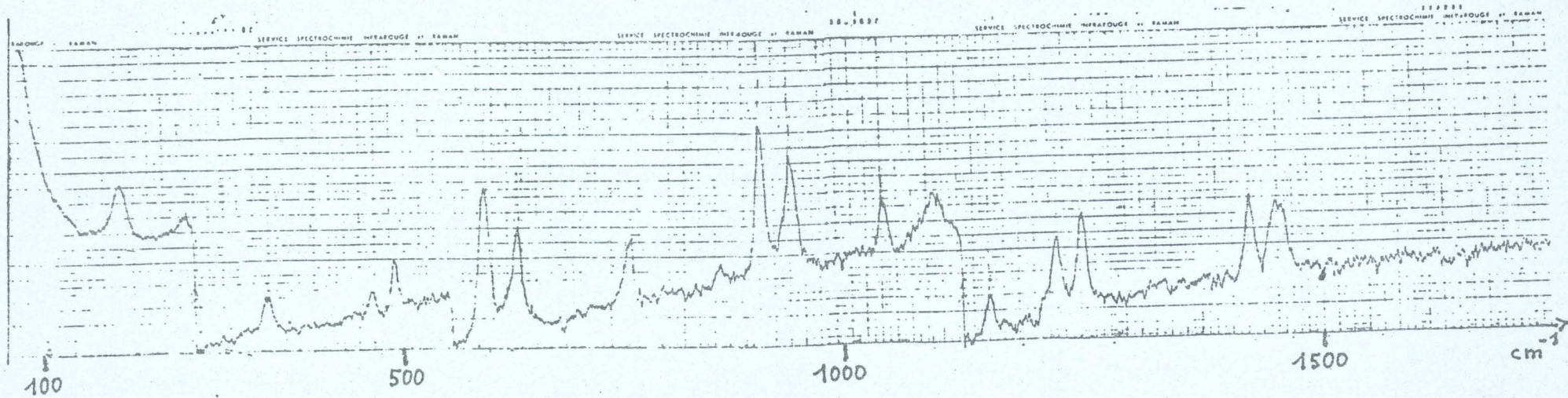


FIGURE 12 - SPECTRE RAMAN DE L'HYDRO-1 SILATRANE EN Poudre POLYCRISTALLINE.





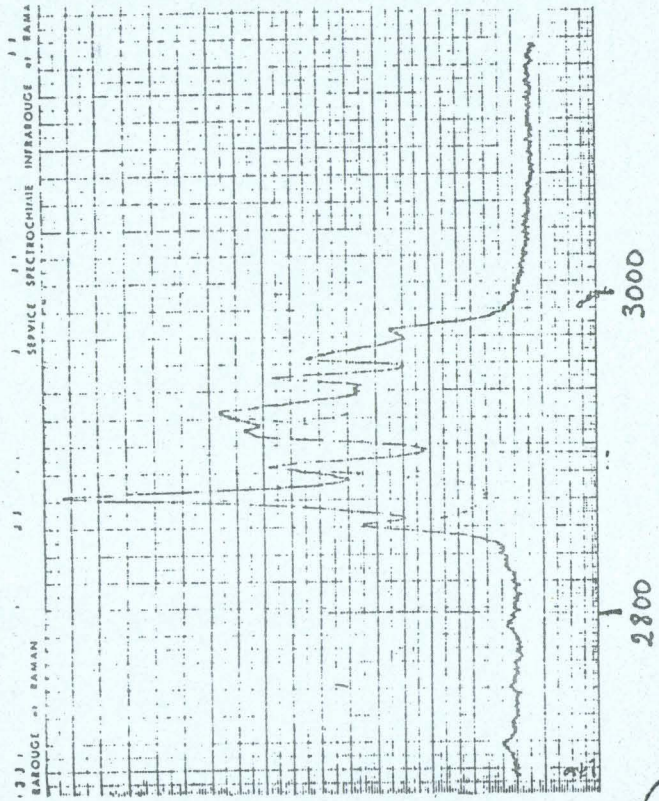
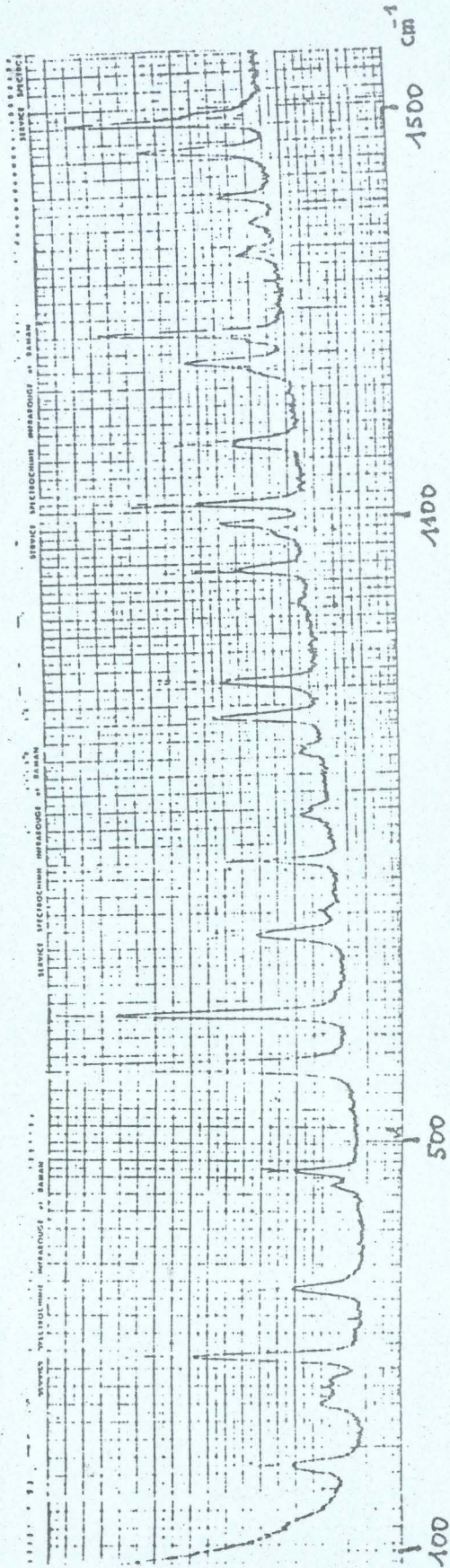


FIGURE 13 - SPECTRE RAMAN DU METHYL-1 SILATRANE EN Poudre POLYCRISTALLINE.

BUS LILLE



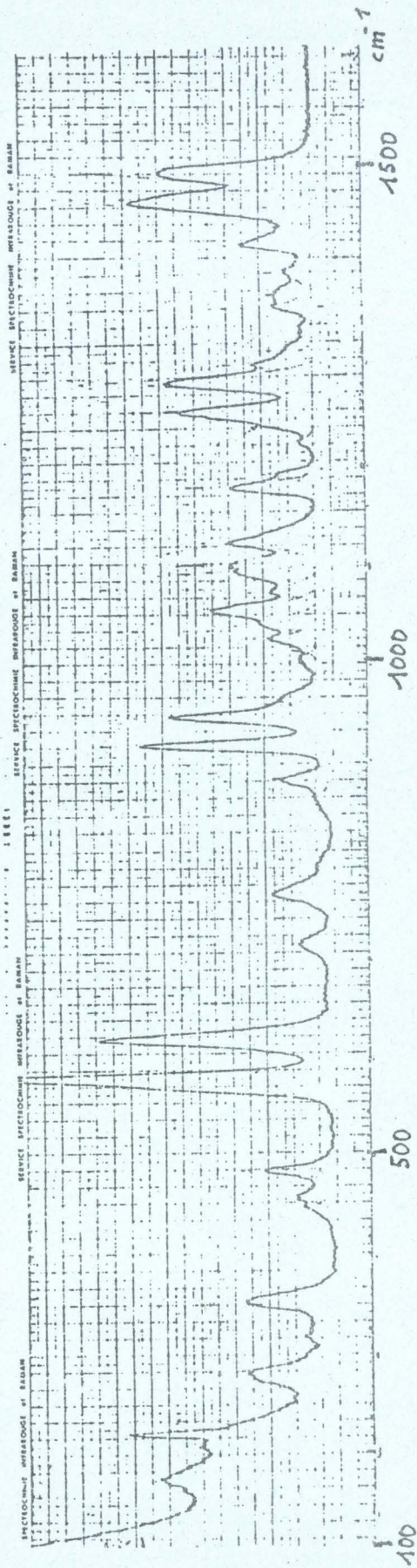
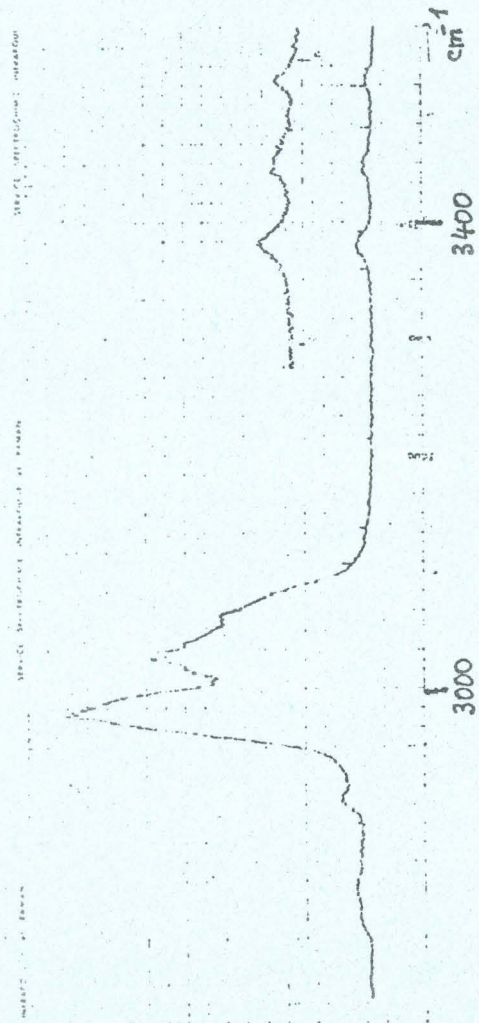


FIGURE 14 - SPECTRE RAMAN DE L'AMINOPROPYL-1 SILATRANE EN POUDRE POLYCRISTALLINE.



BUS  
LILLE



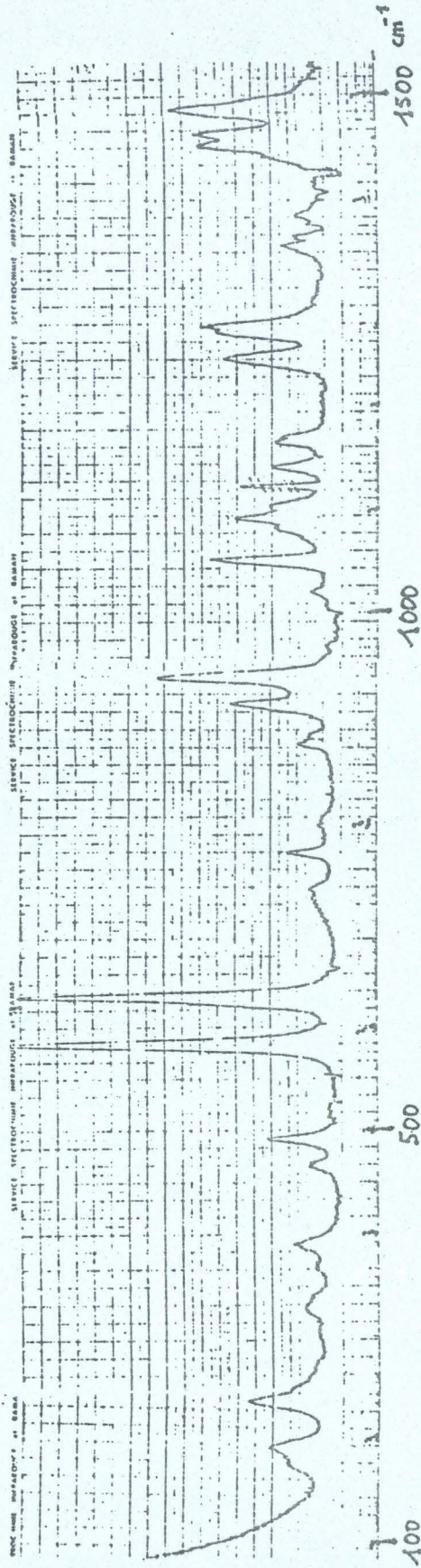


FIGURE 15 - SPECTRE RAMAN DE L'ETHOXY-1 SILATRANE EN POUDRE POLYCRISTALLINE.





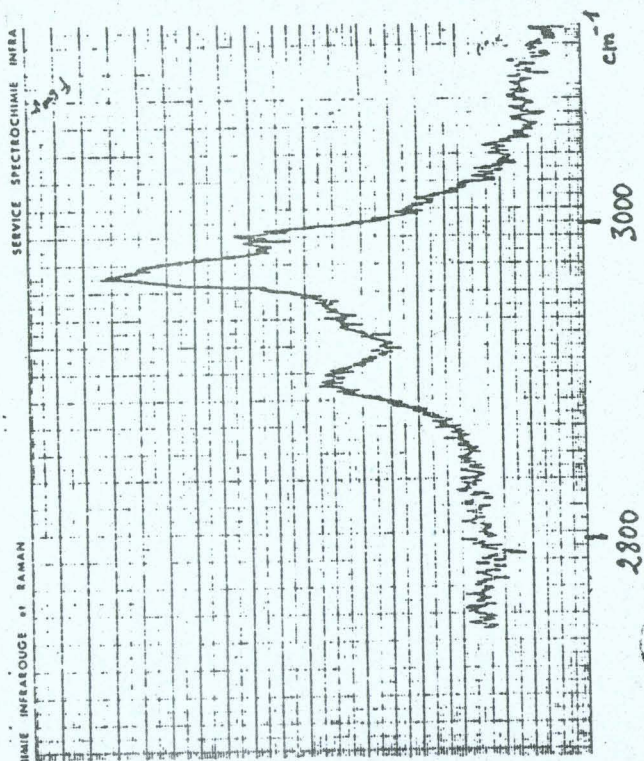
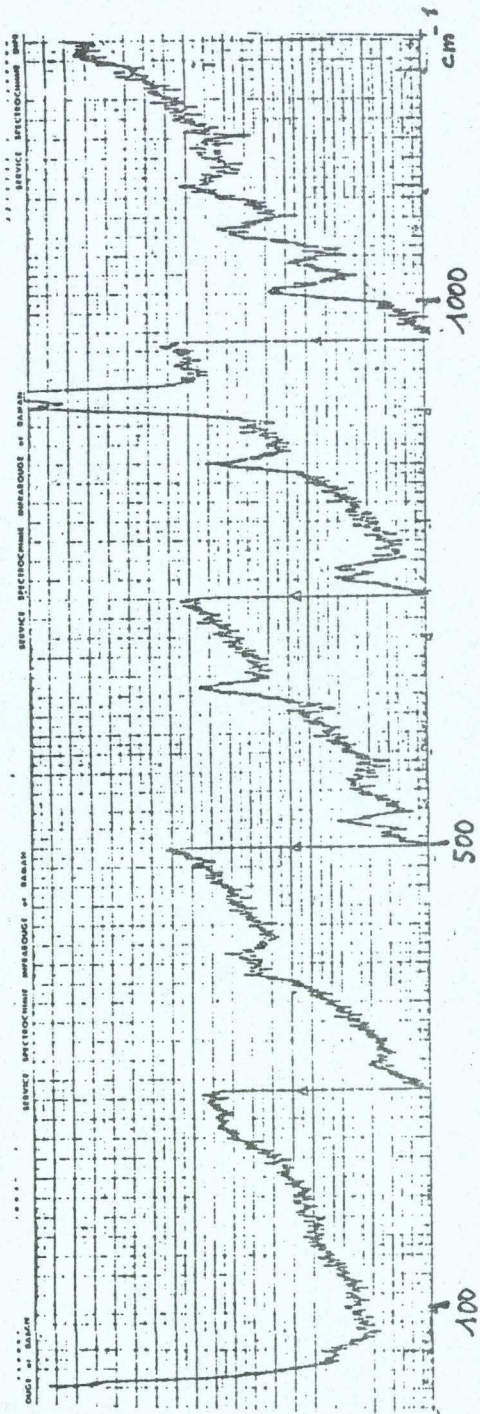


FIGURE 16 - SPECTRE RAMAN DU FLUORO-1 SILATRANE  
EN POUVRE POLYCRISTALLINE.





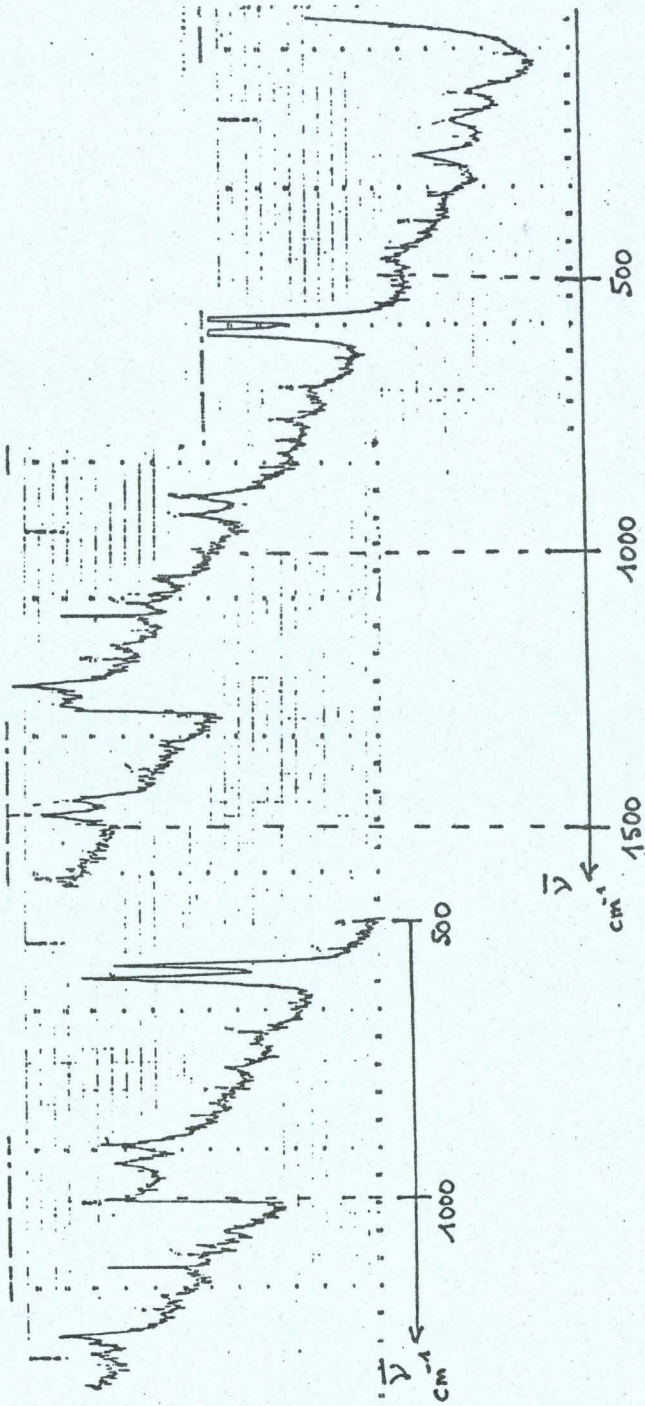


FIGURE 17 - SPECTRE RAMAN DU METHYL-1 SILATRANE FONDU. (155° C)





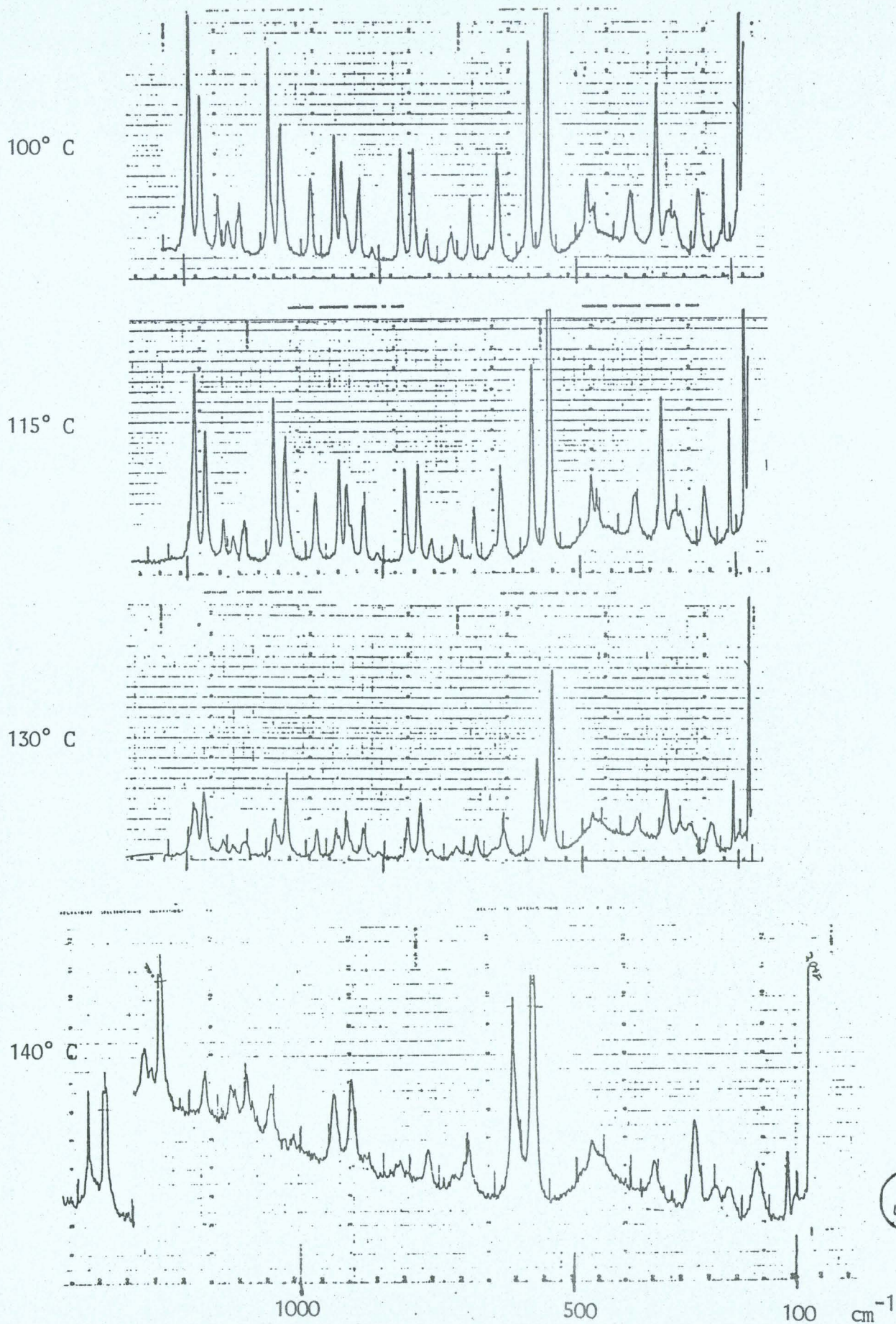


FIGURE 18 - SPECTRES RAMAN DU METHYL-1 SILATRANE A  
DIFFERENTES TEMPERATURES.

BUS  
LILLE



## ANNEXE II - B

## SPECTRES R. M. N.

Les spectres R.M.N.  $^1\text{H}$  des silazanes ont été réalisés en onde continue sur les spectromètres VARIAN A 60 équipé d'un électro-aimant produisant un champ de 14,092 kG et VARIAN XL 100 possédant un électro-aimant à champ de 23,487 kG. Les échantillons sont dissous dans le benzène et les glissements chimiques sont mesurés par rapport au tétraméthylsilane (TMS).

Les spectres  $^{13}\text{C}$  sont obtenus à 25,18 MHz sur le modèle VARIAN XL 100 -12 équipé pour la transformée de Fourier. Les échantillons sont en solution dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ou  $\text{CDCl}_3$  dans les tubes de 5 mm de diamètre; la résolution est alors de 0,3 Hz et la sensibilité 70 : 1 (rapport signal/bruit). La référence des glissements chimiques  $^{13}\text{C}$  est le pic du TMS.

Les spectres  $^{26}\text{Si}$ ,  $^{15}\text{N}$  sont produits sur le spectromètre de haute résolution par transformée de Fourier BRUKER WH 90 à 17,88, 9,12 MHz respectivement. Cet appareil muni d'un champ magnétique nominal de 21,15 kG et d'un électro-aimant de 15" et 3 cm d'entrefer possède un calculateur incorporé pour le traitement des données; sa capacité de mémoire va jusqu'à 16 K (dont 8 K spectres). Les échantillons sont dissous dans  $\text{CDCl}_3$ . La référence choisie pour la R.M.N.  $^{29}\text{Si}$  est le TMS puisque ce composé présente un temps de relaxation longitudinal relativement court (19 s) et un effet Overhauser nucléaire pratiquement nul à la température d'échantillonnage.

Pour la réalisation des spectres  $^{15}\text{N}$  nous avons dû étudier les produits purs, les conditions de sensibilités et d'abondance naturelle le nécessitant. La référence externe est un tube  $\text{H}^{15}\text{NO}^3$ .

Les spectres R.M.N.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  et  $^{15}\text{N}$  des silatranes ont



été réalisés dans des conditions semblables sur spectromètres BRUKER WP 60 et WP 80.

### Découplage hétéronucléaire

Les méthodes de double résonance sont fréquemment utilisées pour faciliter l'interprétation de spectres complexes. Ces méthodes impliquent la mise en oeuvre d'une seconde radiofréquence pour irradier la position de résonance d'un noyau ou d'un groupe de noyaux, de façon à simplifier les pics de résonance de noyaux qui leur sont couplés.

Ainsi l'enregistrement automatique des spectres  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  et  $^{29}\text{Si}$  découplés totalement du proton nous fournit les glissements chimiques précis. L'autre apport du découplage hétéronucléaire est la modification d'intensité de signal due à l'effet Overhauser nucléaire. La présence du second champ de radiofréquences induit en effet des modifications de la distribution des populations sur les niveaux d'énergie de spin par rapport à la répartition de Boltzmann.

On définit le facteur d'accroissement par effet Overhauser  $\eta = \frac{I - I_0}{I_0}$ . Le spectre réalisé ( $^{29}\text{Si}$  par exemple) par une irradiation en créneau inversé ("gated inverse decoupling") des protons est découplé des protons mais dépourvu des modifications d'intensité par effet Overhauser nucléaire et d'intensité  $I_0$ . La comparaison au spectre découplé normal d'intensité  $I$  nous fournit  $\eta$ .

### Technique "Gated inverse Decoupling"

#### Découplage par irradiation en créneau inversé.

Nous avons utilisé cette technique afin de pouvoir comparer les

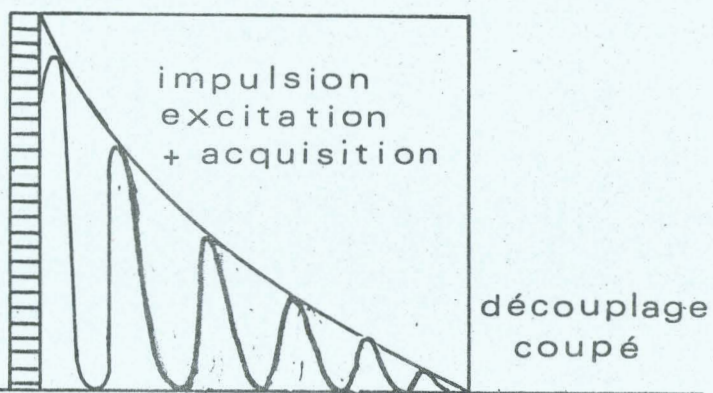


intensités de pics du spectre  $^{29}\text{Si}$  du polydiméthylsiloxazane. En effet en utilisation de routine la spectroscopie du  $^{29}\text{Si}$  ne permet pas d'effectuer des mesures quantitatives d'une part parce que l'effet Overhauser nucléaire est différent pour chaque silicium, d'où une variation d'intensité d'un silicium à l'autre, d'autre part parce que le temps d'attente entre chaque impulsion ne permet pas à la magnétisation longitudinale de chaque silicium de la molécule de retrouver sa position d'équilibre avant l'impulsion suivante.

La séquence d'impulsion lors d'une expérience quantitative sera donc de la forme :

découplage  
mis

t = temps pour rétablir  
les conditions initiales  
de magnétisation



Le découpleur hétéronucléaire est mis en route juste avant l'acquisition de manière à obtenir un spectre découplé qui facilitera l'intégration des pics. Le temps d'attente annule le NOE qui se développe durant l'acquisition et continue après l'arrêt du découpleur.

Le NOE ne dépendant que du mécanisme de relaxation dipôle-dipôle, on montre qu'il est maximum à :

$$\eta = \frac{\gamma \text{ irradié}}{2\gamma \text{ observé}}$$

où  $\gamma$  sont les rapports gyromagnétiques des noyaux considérés. Le moment magnétique du  $^{29}\text{Si}$  par exemple étant de signe opposé à son moment angulaire de



spin, le facteur  $\eta$  maximum est négatif :  $\eta_{\max}^{29\text{Si} - 1\text{H}} = -2,517$ ; l'effet Overhauser amène donc une diminution d'intensité et suivant la participation de la relaxation dipôle-dipôle aux processus de relaxation spin-réseau, le signal peut être annulé ou inversé (figure II- $\alpha$ )

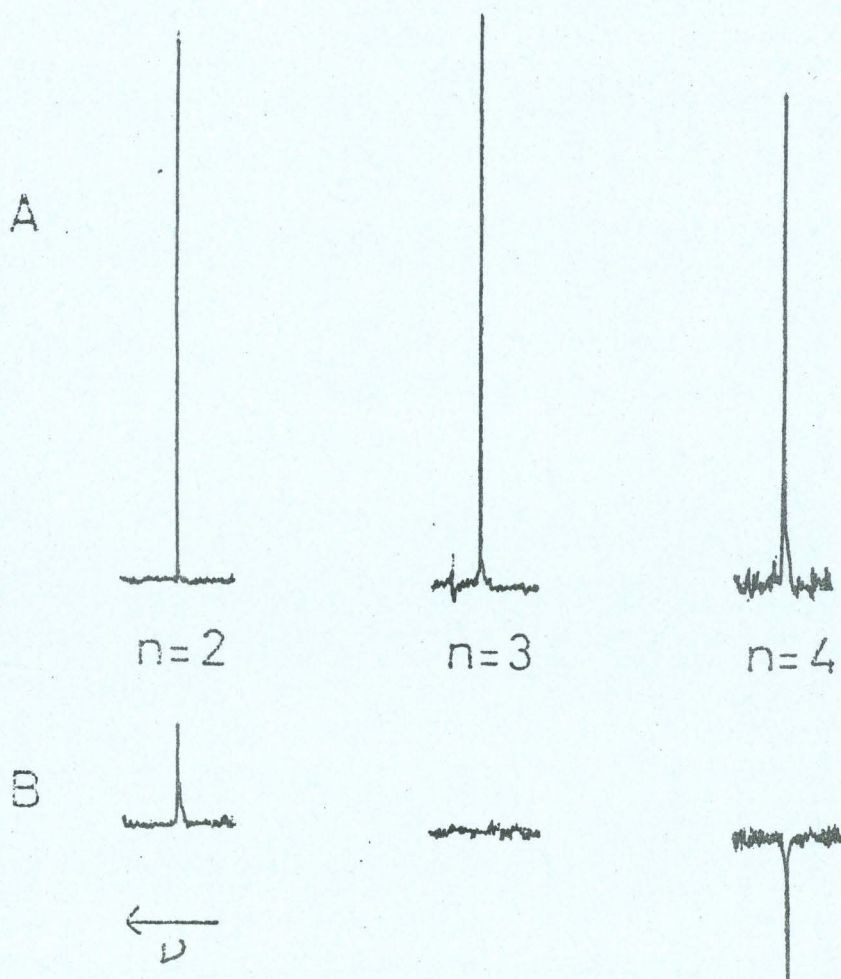


FIGURE II -  $\alpha$  SPECTRES  $^{29}\text{Si}$  DES METHYLETHOXY-SILANES  
 $\text{Me}_{4-n}\text{Si}(\text{OEt})_n$ .

A - DECOUPLE MAIS SANS NOE      B - DECOUPLE AVEC NOE

Notons l'intérêt de la technique de l'irradiation en créneau pour la détection des signaux presque nuls.

Un autre moyen d'éliminer ou de diminuer fortement le NOE est de modifier les processus de relaxation autre que celui dû à l'interaction dipôle-dipôle par addition d'une substance paramagnétique : soit en faisant buller de l'oxygène dans l'échantillon (figure II-β),

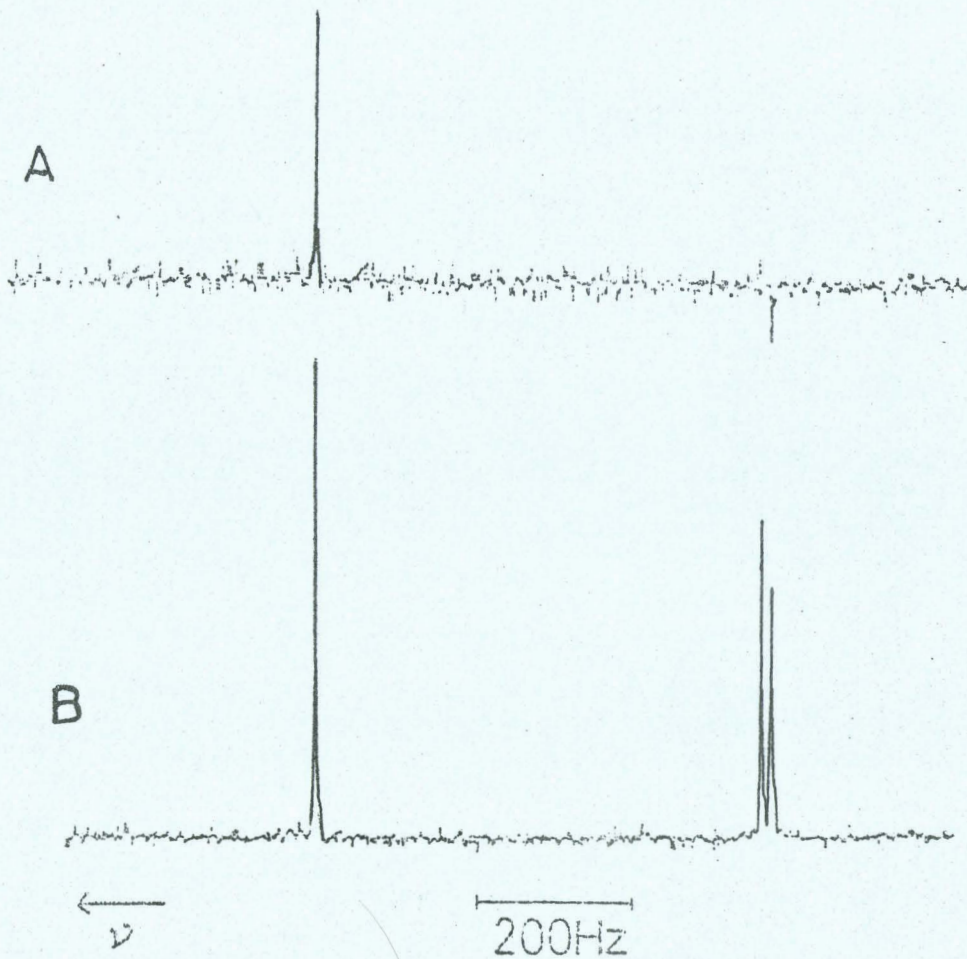


FIGURE II-β SPECTRE DECOUPLE  $^{29}\text{Si} - |^1\text{H}|$  DE  $\text{M}'\text{D}'_4\text{M}'$ .

A - SANS PRECAUTION

B - APRES BARBOTAGE D'OXYGENE.





soit plutôt en ajoutant un sel paramagnétique tel  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  (figure II- $\gamma$ )

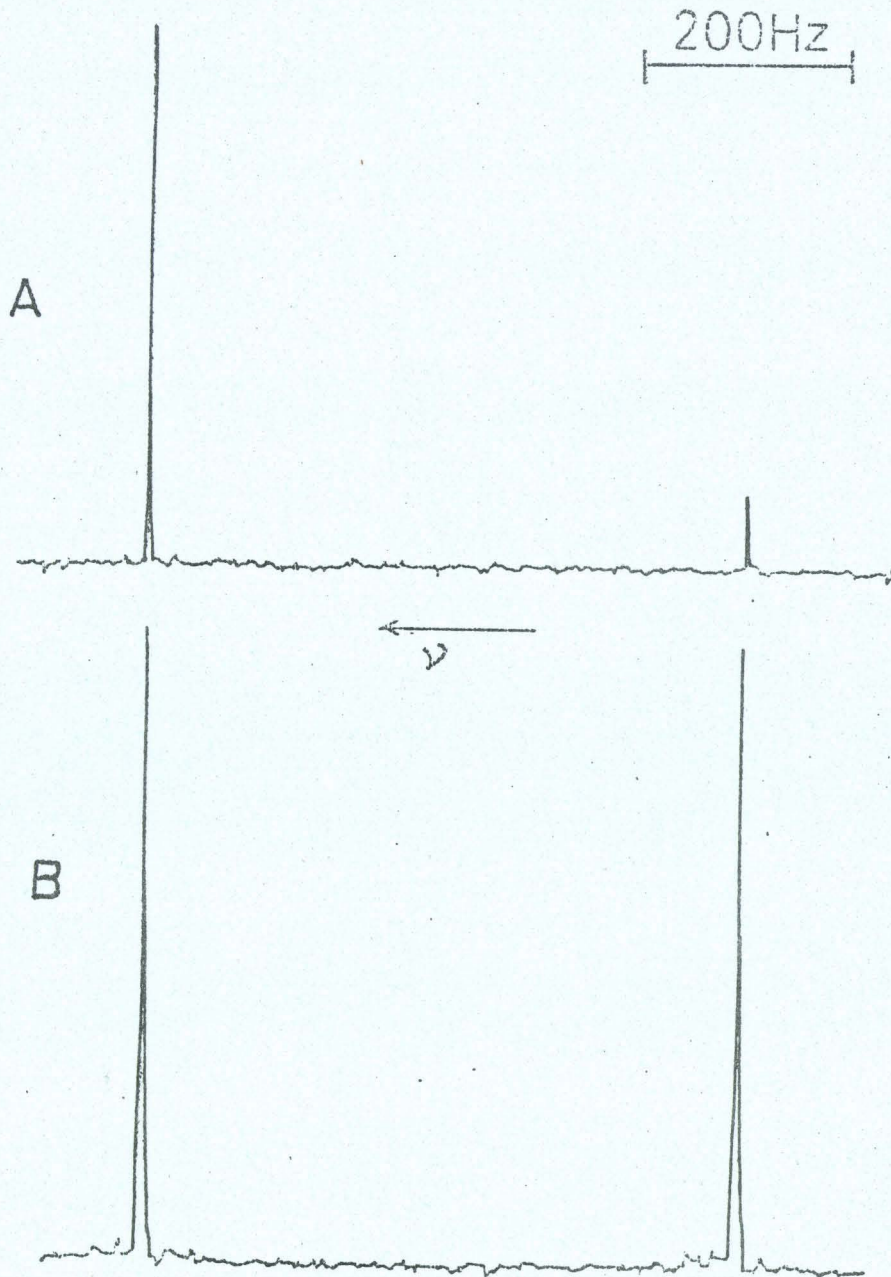
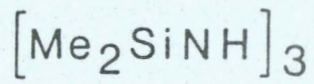


FIGURE II -  $\gamma$  SPECTRES  $^{29}\text{Si} - |^1\text{H}|$  D'UN MELANGE DE  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$   
ET  $(\text{Me}_2\text{SiO})_4$  AVEC DES CONCENTRATIONS EGALES D'ATOMES  
DES DEUX ESPECES.

A - LIQUIDE PUR.

B - SOLUTION DANS  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  PLUS 0,04 M  $\text{Cr}(\text{acac})_3$

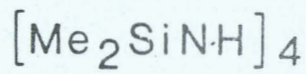
a)



4,2 ppm

TMS

b)

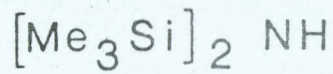


TMS

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

3,41 ppm

c)



2,71 ppm

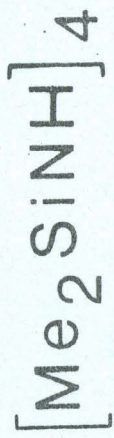
TMS

FIGURE 19 - SPECTRES R.M.N. <sup>13</sup>C

- a) de l'hexaméthylcyclotrisilazane  
 b) de l'octaméthylcyclotétrasilazane  
 c) de l'hexaméthyldisilazane



Spectre  $^{29}\text{Si}$



TMS

-8,4 ppm



FIGURE 20 - SPECTRE R.M.N.  $^{29}\text{Si}$  DE L'OCTAMETHYLCYCLOTETRASILAZANE.



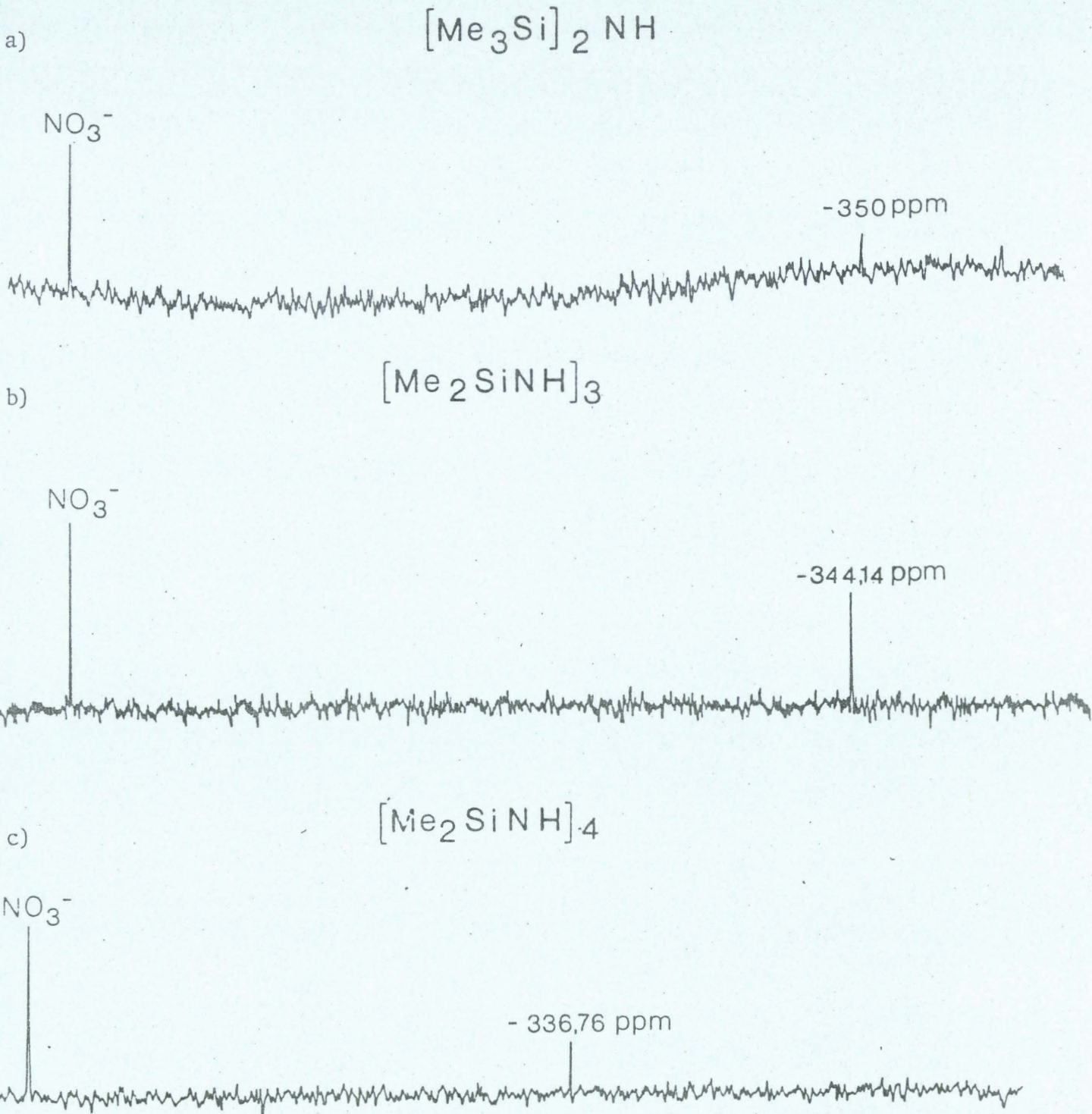


FIGURE 21 - SPECTRES R.M.N. <sup>15</sup>N

- a) de l'hexaméthylsilazane  
 b) de l'hexaméthylcyclotrisilazane  
 c) de l'octaméthylcyclotétrasilazane.



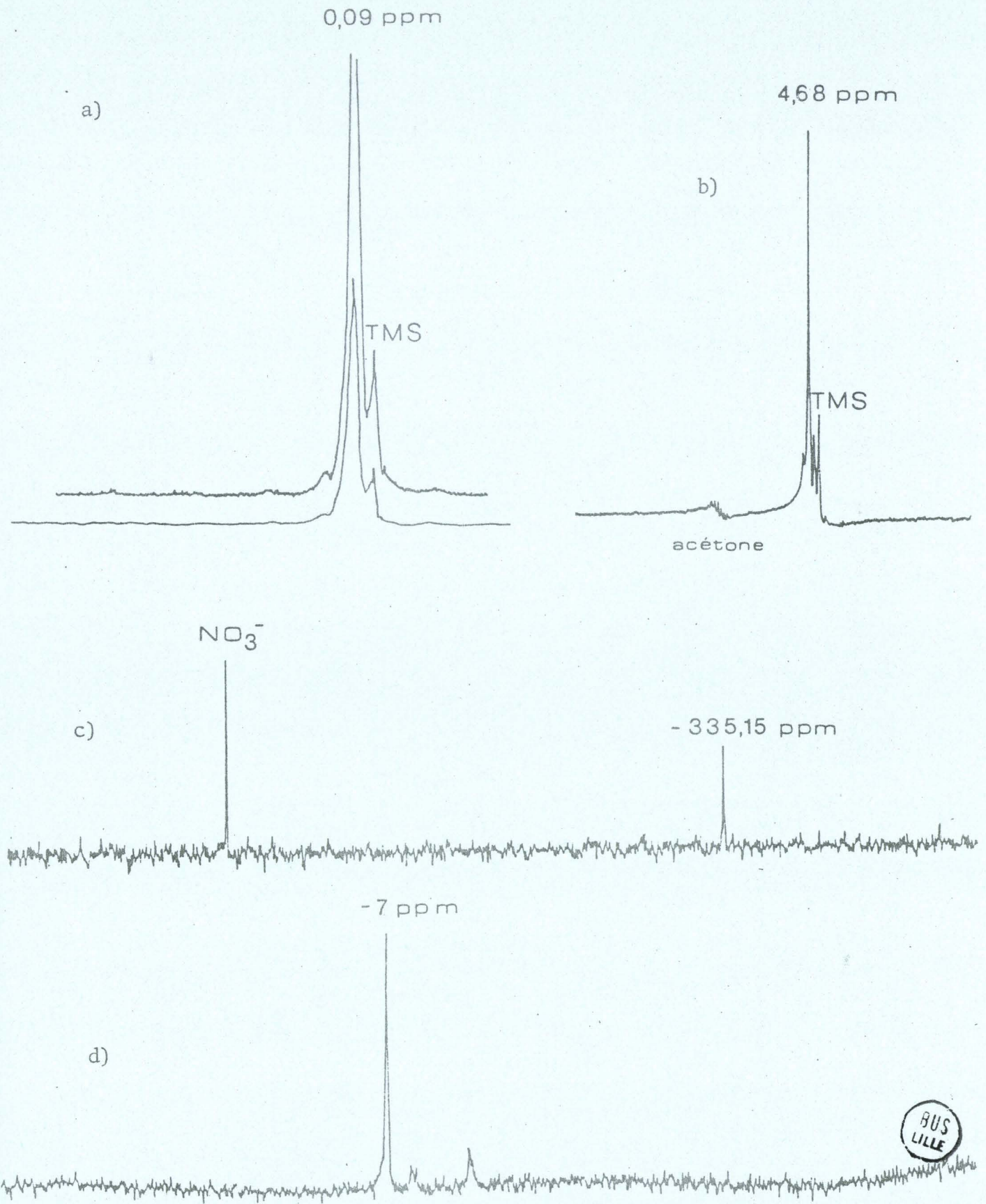


FIGURE 22 - SPECTRES R.M.N. DU POLYDIMETHYLSILAZANE : a)  $^1\text{H}$  b)  $^{13}\text{C}$   
c)  $^{15}\text{N}$  d)  $^{29}\text{Si}$



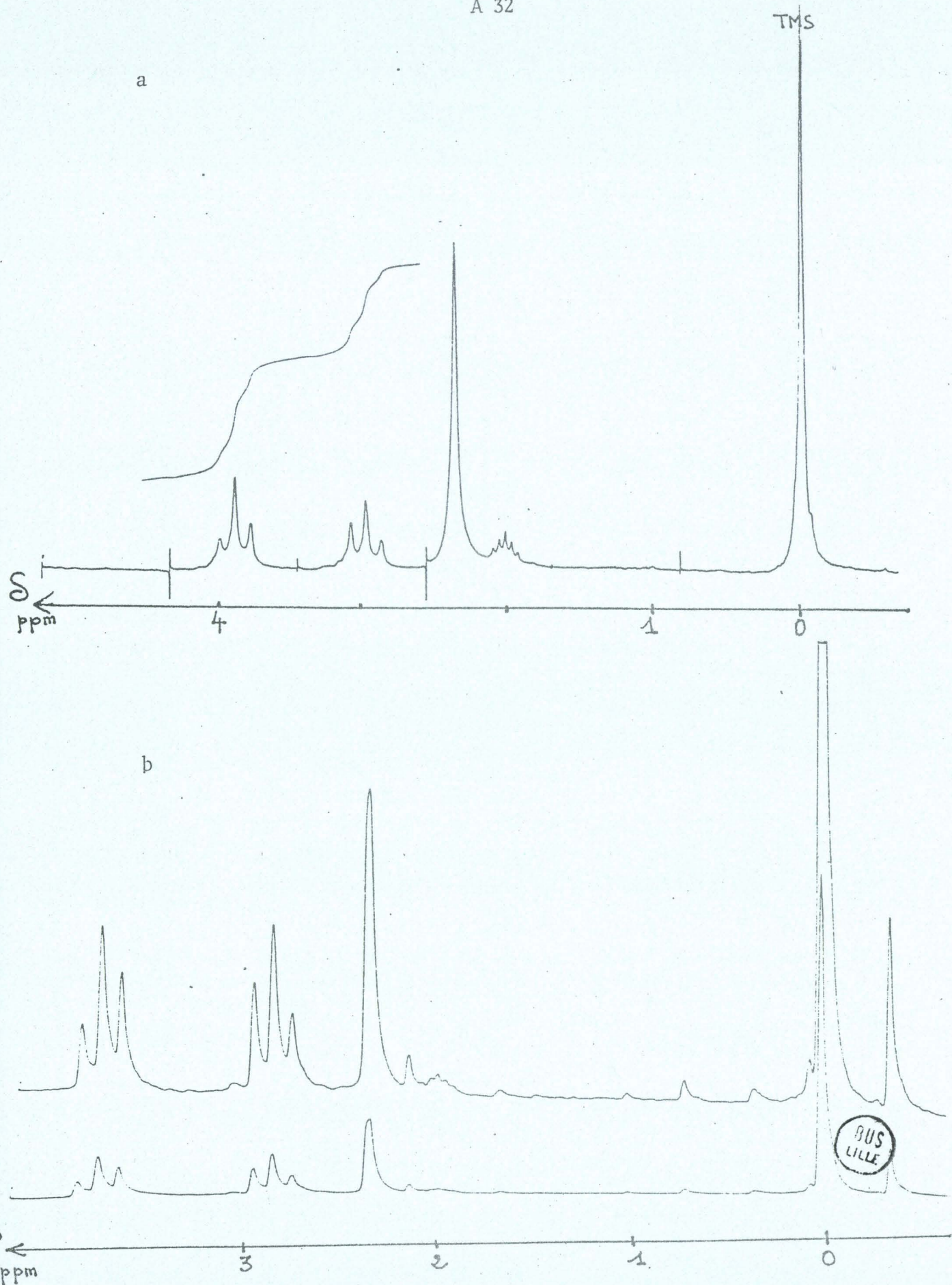


FIGURE 23 - SPECTRES R.M.N.  $^1\text{H}$  a) de l'hydro-1 silatrane b) du méthyl-1 silatrane

A 33

a

δ  
ppm

4

1

0

b

δ  
ppm

4

1

0

BUS  
LILLE

FIGURE 24 - SPECTRES R.M.N.  $^1\text{H}$

a) de l'éthoxy-1 silatrane

b) de l'aminopropyl-1 silatrane



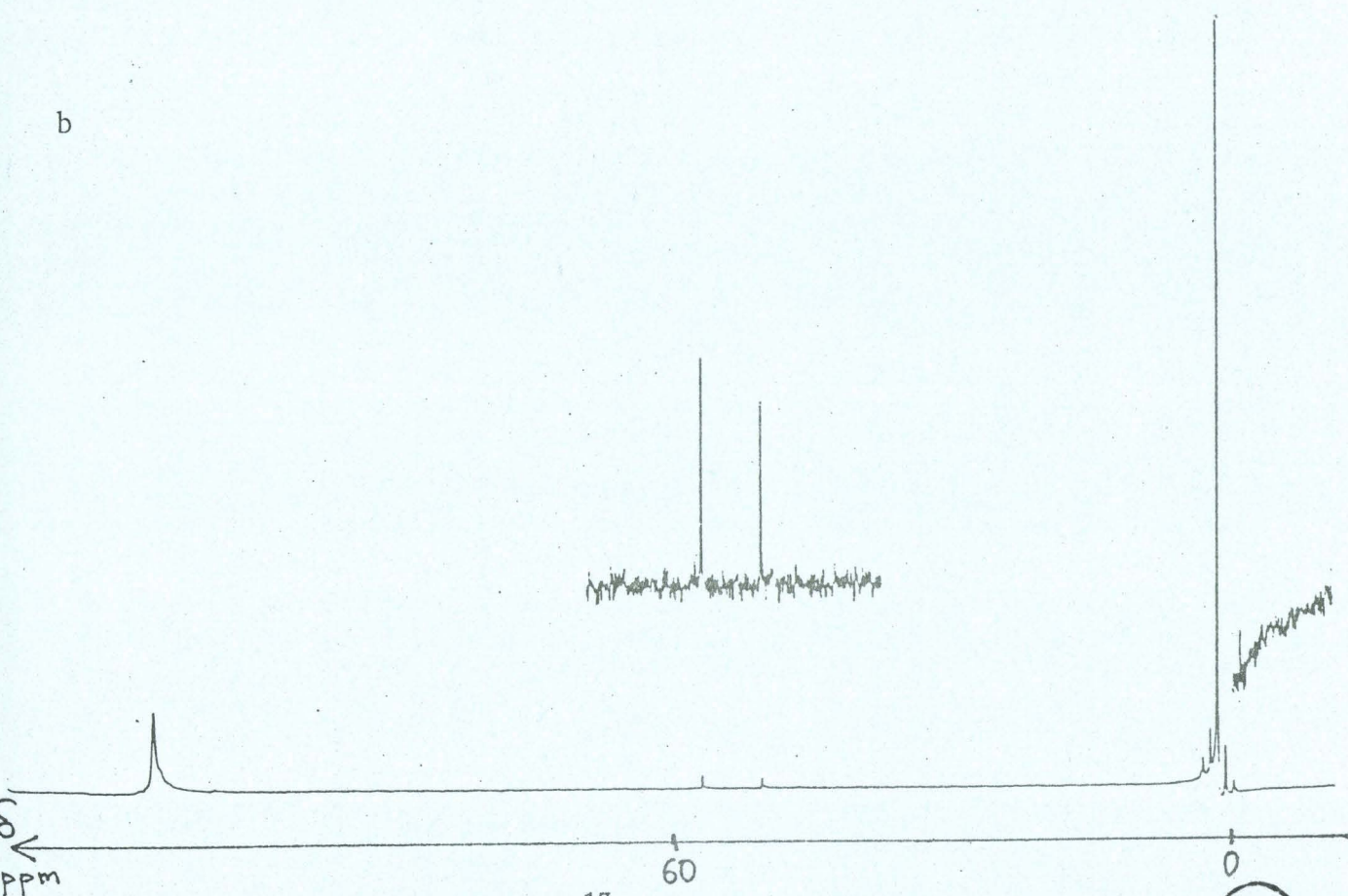
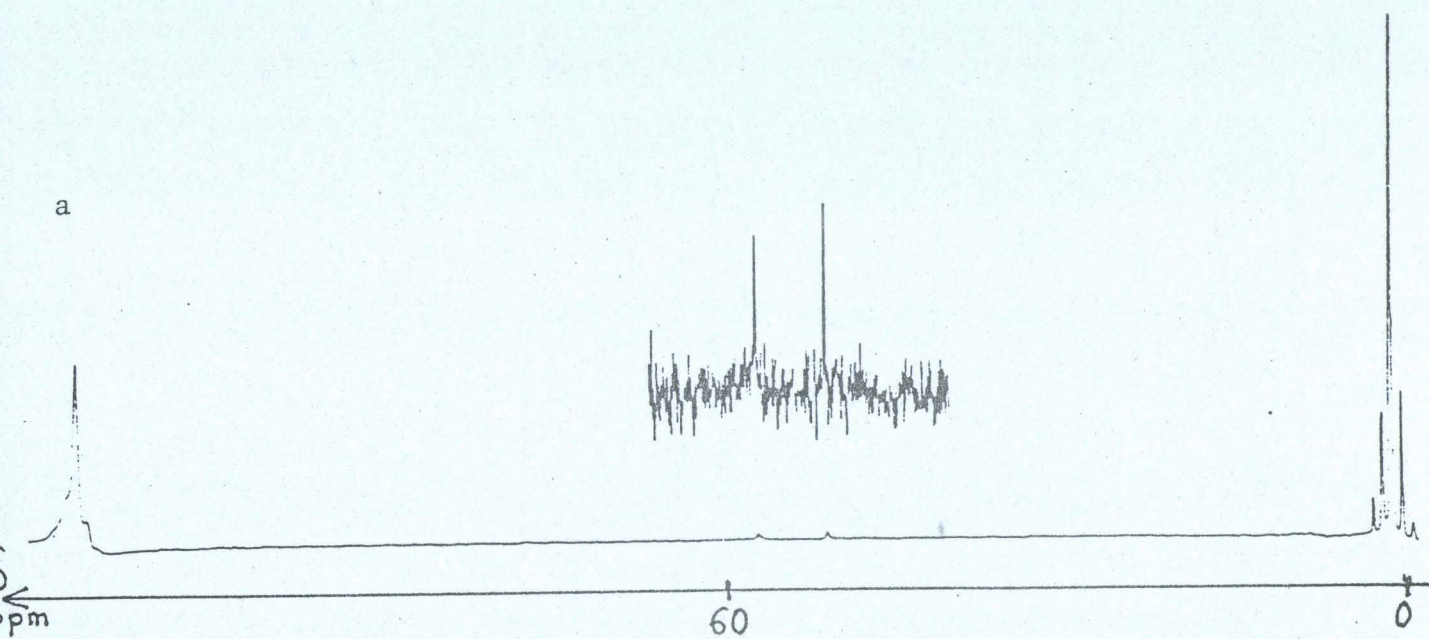


FIGURE 25 - SPECTRES R.M.N.  $^{13}\text{C}$

a) de l'hydro-1 silatrane  
b) du méthyl-1 silatrane



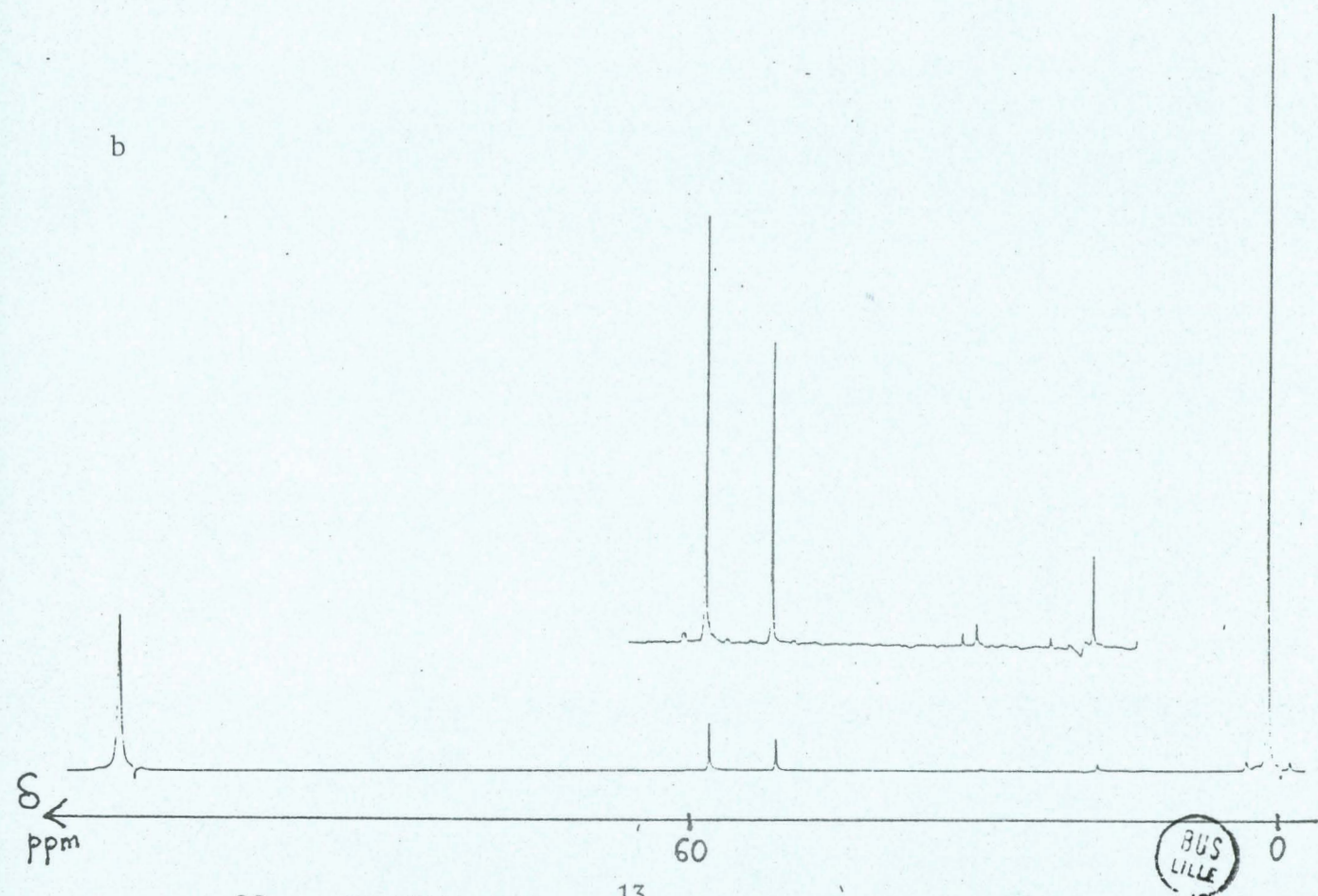
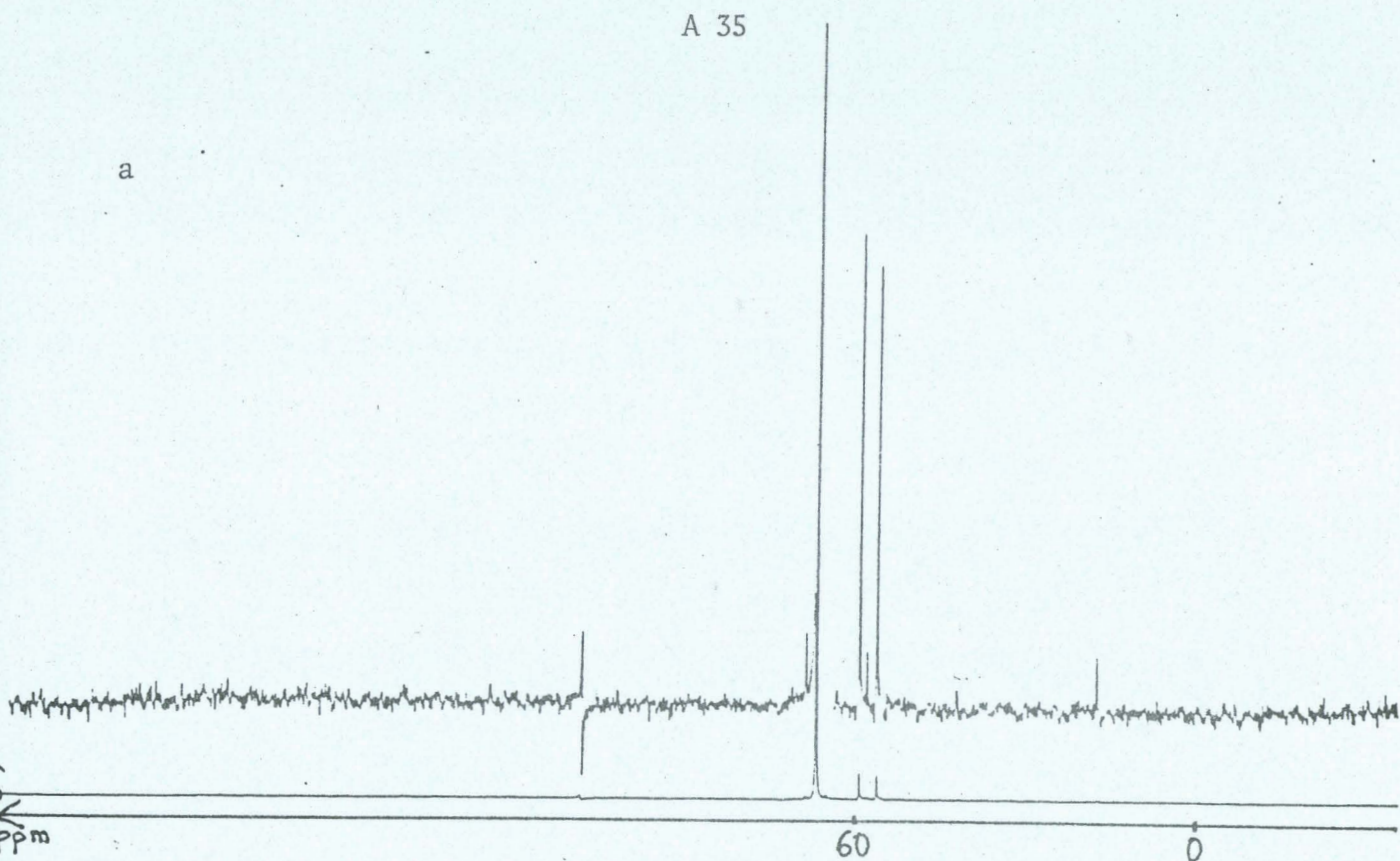


FIGURE 26 - SPECTRES R.M.N.  $^{13}\text{C}$  DE L'ETHOXY-1 SILATRANE  
 a) en solution aqueuse b) dans  $\text{CH}_3\text{CN}$



FIGURE 27 - SPECTRE R.M.N.  $^{13}\text{C}$  DE L'AMINOPROPYL-1 SILATRANE.

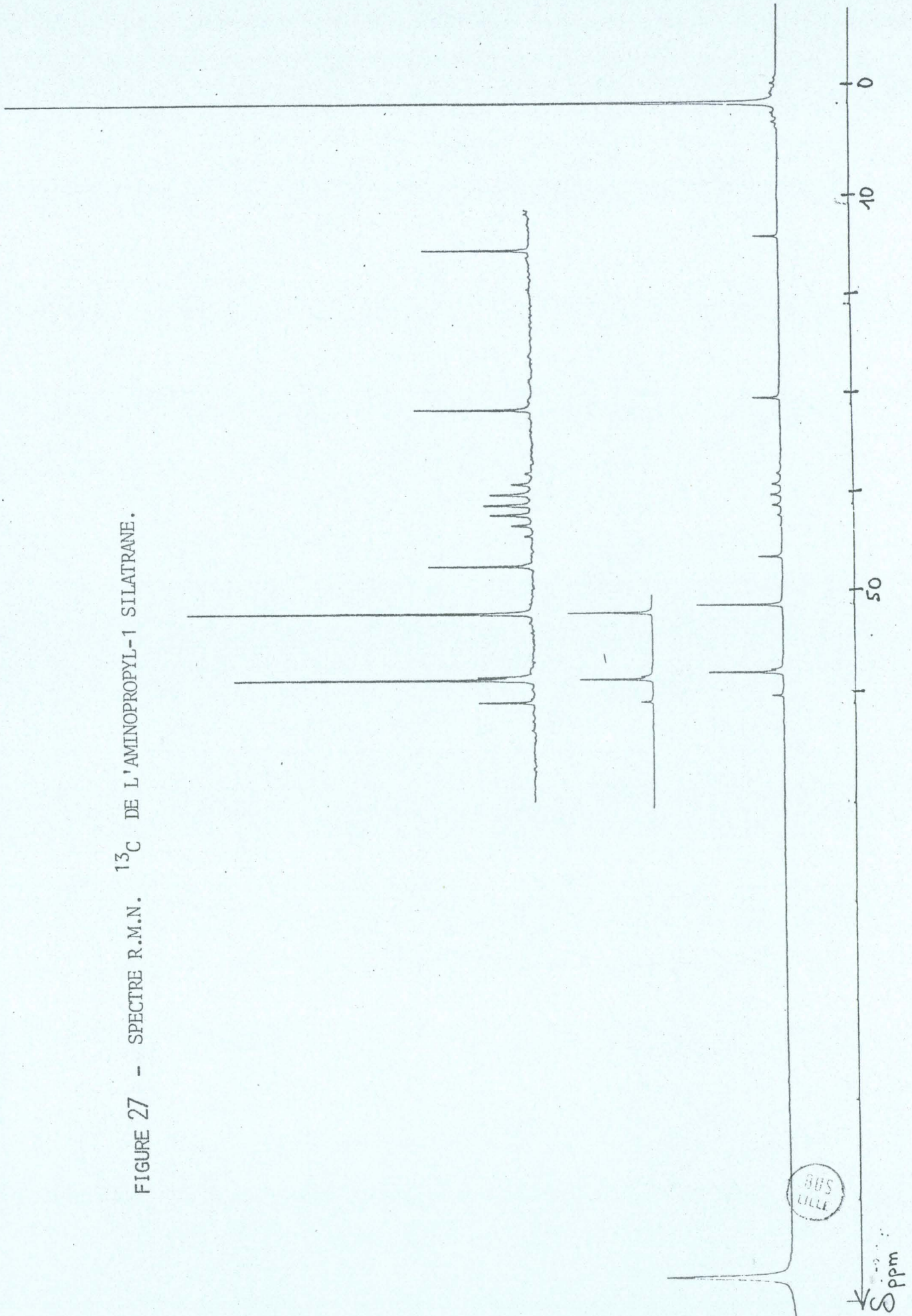
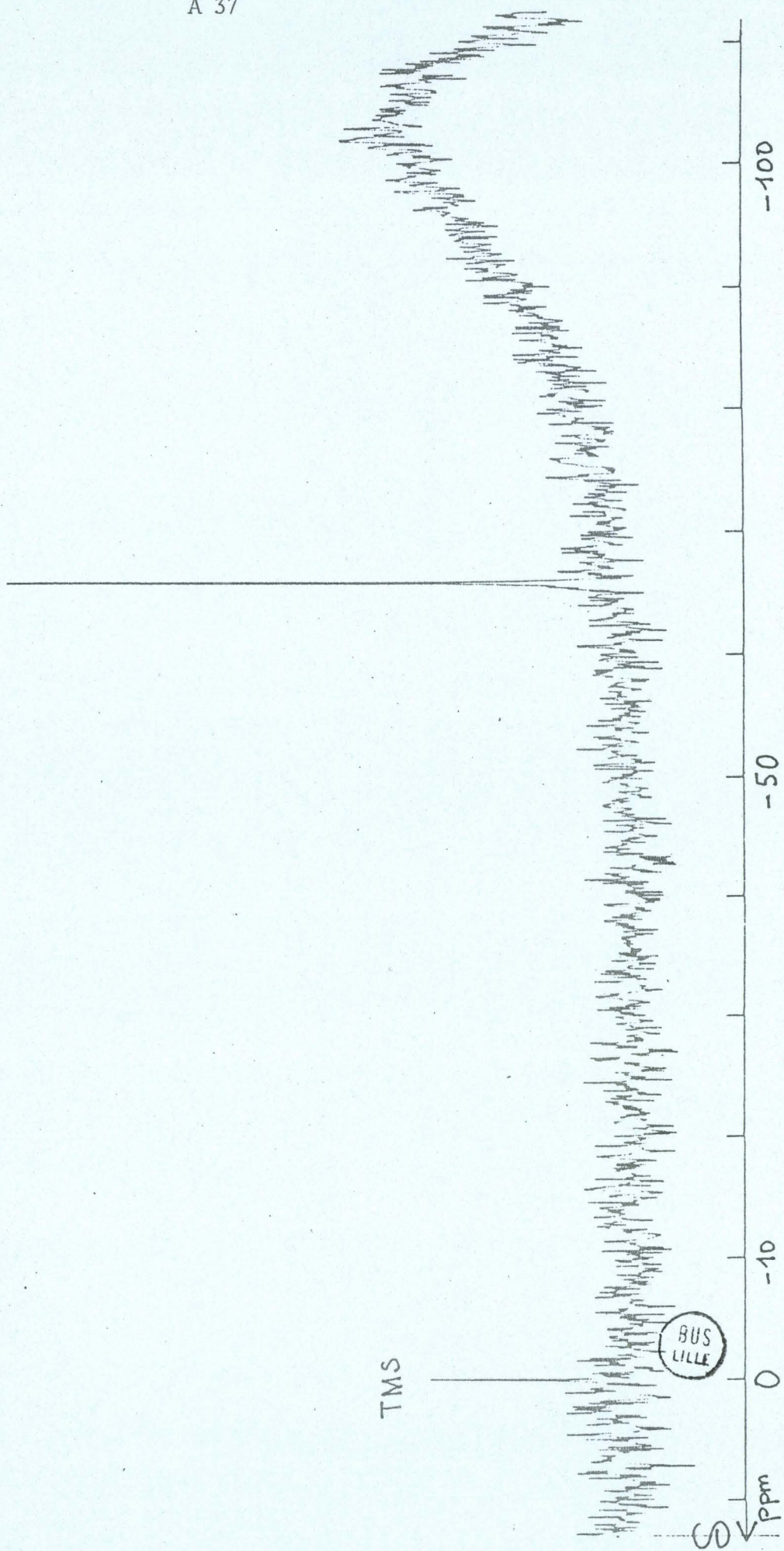


FIGURE 28 - SPECTRE R.M.N.  $^{29}\text{Si}$  DE L'AMINOPROPYL-1 SILATRANE.





TABLEAUX DE FREQUENCES ET DE GLISSEMENTS CHIMIQUES.

	IR	R	IR	R	IR	IR	R	IR	IR	IR	R	IR	R	IR	IR	R
$\nu_{NH}$											3394	3390	3405	3402	3405	3405
$\nu_{15}CH$	2965	2960			2965	2963	2985			2981	2950	2957		2958	2955	
$\nu_1CH$	2900	2908			2905	2903	2906			2900	2895	2897		2895	2895	
$\delta_3CH_3$	1405	1411	1410	1410	1412	1406	1411			1410	1436	1404	1410	1400	1410	
$\delta_1CH_3$	1252	1261	1270	1270	1257	1250	1261			1259	1249	1254		1250	1253	
$\delta_{NH}$ dans le plan								1147		1177	1150		1170	1162	1167	
$\nu_{25}SiO$	1012	1021			1019	1022		1023		1058						
$\nu_{25}SiN$								983		904	946	928	932	928	925	931
$\rho_3CH_3$	874	872	870	870	877	876	874			891						
$\nu_{25}SiC + \rho_3CH_3$	810				870	814	814			865	863	858		864	856	
$\nu_{25}SiC$		799					790			810	812			814		
												788		788		
													775			774
$\nu_1SiC$		723					723						712			715
$\nu_1SiC + \rho_dCH_3$	687	689			691	688	691			688	677	680		677	682	
$\nu_{25}SiN$								598		552		638				640
$\nu_{25}SiO$	607	608			604	610				598	620		618	617	613	
							586			550						

TABLEAU I - ATTRIBUTIONS BIBLIOGRAPHIQUES DES VIBRATIONS DE CYCLES A 3 ATOMES DE SILICIUM.

	IR	R	IR	IR	IR	IR	IR	IR	IR	R	IR	R
$\nu_{NH}$												
$\nu_{15}CH$	2966	2962				3392	3390	3393	3390	3390		
$\nu_1CH$	2900	2902				2962	2963	2962	2960	2958		
$\delta_3CH_3$	1448					2902	2901	2900	2900	2900		
$\delta_1CH_3$	1412	1411				1411	1413	1409	1440	1440		
	1405								1405	1400		
$\delta_1CH_3$	1264	1260				1259	1259	1258	1255	1255		
$\delta_{NH}$ dans le plan												
$\nu_{25}SiO$	1076	1043	1069	1065	1059	1059	1068	1047				
$\nu_{25}SiN$			1022	1025			1038					
			924	928	947	947	939	945	940			
$\rho_3CH_3$	877	867				888	889	894	865			
$\nu_{25}SiC + \rho_3CH_3$	856					865	868	867	850			
$\nu_{25}SiC$	807	799				811	812	811	815			
										790	780	
										760	757	
$\nu_1SiC$		712									697	
$\nu_1SiC + \rho_dCH_3$	694	688				687	688	685	685	680		
$\nu_1SiC$		660				653	654	653	650	648		
$\nu_{25}SiN$						595	597	598			580	
$\nu_{25}SiO$	551					551	551	550				
	478	493										

TABLEAU II - ATTRIBUTIONS BIBLIOGRAPHIQUES DES VIBRATIONS DE CYCLES A 4 ATOMES DE SILICIUM.





	M <sub>2</sub>						M <sub>2</sub> D'		M' D*	M <sub>2</sub> D	M <sub>2</sub>		
	IR	R	R	IR	IR	R	IR	R	IR	IR	IR	R	IR
									3350	3340	3377	3378	3379
$\nu_{NH}$													
$\nu_{as}C-H$	2959	2961	2964			2957	2959	2960	2930	2930	2960	2952	2954
$\nu_s C-H$	2899	2900	2907			2898	2899	2900	2880	2870	2903	2897	2895
$\delta_d CH_3$	1410	1410	1416	1417		1437 1411 1401	1443 1412 1401	1410	1430 1410	1440 1400	1443 1405	1408	1438 1413 1401
$\delta_s CH_3$	1252	1258	1258	1260		1249	1255	1256	1255	1250	1254	1254	1250
									1185	1180	1181	1188	1179
$\nu_{as}SiO$							1075 1045		1058				
$\nu_{as}SiN$									937	929	929	919	932
$\rho CH_3[Si(CH_3)_2 \text{ et } Si(CH_3)_3]$	843 823	840	886 838	843	845	825 823	881 842	882 840	878 839	873 838	882 836	887 836	882 843 825
$\rho CH_3[Si(CH_3)_2]$							805		805	802			
$\nu_{as}SiC_2$							792	792	790				
											770		774
$\rho CH_3[Si(CH_3)_3]$	756	752	750	755	755,5		753	755	753	752	755	743	756
$\nu_{as}SiC_2$	688	688	686	689	688		690	692	683	682	684	683	688
$\nu_{as}SiC_3$		660	658				657	657				667	
$\nu_{as}SiC_3$	620			620	621		632	629					620
											618		578
$\nu_s SiN$													
$\nu_s SiO$	522	519	520	522	525	522	569 509						

TABLEAU III - ATTRIBUTIONS BIBLIOGRAPHIQUES DES VIBRATIONS DE COMPOSES ORGANOSILICIÉS NON CYCLIQUES.



	$\delta_{29\text{Si}}$ PPM/TMS	$\delta_{1\text{H}}$ PPM/TMS
① $[\text{Me}_3\text{Si}]_2\text{NH}$	+ 2,2 2	0,05 et ~ 0,5 (NH)
② $[\text{Me}_3\text{Si}]_2\text{NCH}_3$	+ 6,7	0,05 et 2,44 à 2,51 (NCH <sub>3</sub> )
③ $[\text{Me}_2\text{SiNH}]_3$	- 4,7 - 3,3	0,07 } et ~ 0,5
④ $[\text{Me}_2\text{SiNH}]_4$	- 8,2	0,06 } (NH)
⑤ $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$	+ 5,9 + 6,52	0,04 et 2,40
⑥ $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMe}_2)_2$	- 1,7 - 1,85	0,06 et 2,44 (0,245)
⑦ $\text{MeSi}(\text{NMe}_2)_3$	- 17,5 - 16,80	0,09 et 2,46
⑧ $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$	- 28,1 - 28,60	2,50
⑨ $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$	- 39,9	4,44
⑩ $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$	+ 2,37 + 0,5	0,178
⑪ $\text{Me}_3\text{SiNHMe}$		
siloxanes		
M' $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-$	+ 6,1 à + 8,0	0,05 à 0,1
D' $-\text{O}-\text{SiMe}_2-\text{O}-$	- 17,8 à - 23,0	0 à 0,14
T' $-\text{O}-\text{SiMe}-\text{O}-$   O	- 65,0 à - 66,2	- 0,03 à 0

TABLEAU IV - COMPARAISON DES GLISSEMENTS CHIMIQUES  $^1\text{H}$  ET  $^{29}\text{Si}$  POUR LES SILAZANES, AMINOSILANES ET SILOXANES ETUDIÉS.

BUS  
LILLE



	$\delta^{14}\text{N}$ ppm/ $\text{NO}_3^-$	$\delta^1\text{H}$ ppm/TMS
① $[\text{Me}_3\text{Si}]_2\text{NH}$	351	0,05 et ~ 0,5 (NH)
② $[\text{Me}_3\text{Si}]_2\text{NCH}_3$	370	0,05 et 2,44 à 2,51 (NCH <sub>3</sub> )
③ $[\text{Me}_2\text{SiNH}]_3$	344	0,07 } et ~ 0,5 0,06 } (NH)
④ $[\text{Me}_2\text{SiNH}]_4$	332	
⑤ $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$	374	0,04 et 2,40
⑥ $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMe}_2)_2$	370	0,06 et 2,44 (0,245)
⑦ $\text{MeSi}(\text{NMe}_2)_3$	367	0,09 et 2,46
⑧ $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$	366	2,50
⑨ $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$	~410	4,44
⑩ $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$	344	0,178

TABLEAU V - COMPARAISON DES GLISSEMENTS CHIMIQUES  $^1\text{H}$  ET  $^{14}\text{N}$  POUR LES SILAZANES ET AMINOSILANES ETUDIÉS.

	$\delta^{14}\text{N}/\text{NO}_3^-$ ppm	$\delta^{29}\text{Si}$ ppm/TMS
① $[\text{Me}_3\text{Si}]_2\text{NH}$	+ 3 5 1	+ 2,2 2 (+2,2)
② $[\text{Me}_3\text{Si}]_2\text{NCH}_3$	3 7 0	+ 6,7
③ $[\text{Me}_2\text{SiNH}]_3$	3 4 4	- 4,7 -3,3
④ $[\text{Me}_2\text{SiNH}]_4$	3 3 2	- 8,2
⑤ $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$	3 7 4	+ 5,9 +6,5 2
⑥ $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMe}_2)_2$	3 7 0	- 1,7 - 1,85
⑦ $\text{MeSi}(\text{NMe}_2)_3$	3 6 7	- 17,5 -16,80
⑧ $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$	3 6 6	- 28,1 -28,60
⑩ $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$	3 4 4	+ 2,37 + 0,5

TABLEAU VI - CORRELATION ENTRE GLISSEMENTS CHIMIQUES  $^{14}\text{N}$  ET  $^{29}\text{Si}$  POUR LES SILAZANES ET AMINOSILANES ETUDIES.





Silazanes	$\delta$ $^{29}\text{Si}$ ppm/TMS	$\delta$ $^{13}\text{C}$ ppm/TMS
① $[\text{Me}_3\text{Si}]_2\text{NH}$ ③ $[\text{Me}_2\text{SiNH}]_3$ ④ $[\text{Me}_2\text{SiNH}]_4$ ⑩ $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$	$+ 2,22$ $\left\{ \begin{array}{l} - 4,7 \\ - 3,3 \end{array} \right.$ $- 8,2$ $\left\{ \begin{array}{l} + 2,37 \\ + 0,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} + 2,7 \\ + 2,9 \end{array} \right.$ $4,2$ $3,41$ $6,02$
Siloxanes M' $\text{Me}_3\text{Si-O}^{0,5}$ D' $^{0,5}\text{O-SiMe}_2\text{-O}^{0,5}$	$+ 6,1 \text{ à } + 8,0$ $- 17,8 \text{ à } - 23,0$	$1,2 \text{ à } 1,6$ $0,3 \text{ à } 0,7$

TABEAU VII - CORRELATION ENTRE GLISSEMENTS CHIMIQUES  $^{29}\text{Si}$  ET  $^{13}\text{C}$  POUR LES SILAZANES, AMINOSILANES ET SILOXANES ETUDIES.



Silazanes	$\delta$ $^{29}\text{Si}$ ppm/TMS	Charge Si
① $[\text{Me}_3\text{Si}]_2\text{NH}$	+ 2,22	0,277
② $[\text{Me}_3\text{Si}]_2\text{NCH}_3$	+ 6,7	0,279
③ $[\text{Me}_2\text{SiNH}]_3$	-4,7 -3,3	0,282
④ $[\text{Me}_2\text{SiNH}]_4$	-8,2	0,282
⑤ $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$	+5,9 (+ 6,52)	0,2887
⑥ $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMe}_2)_2$	-1,7 (- 1,85)	0,2983
⑦ $\text{MeSi}(\text{NMe}_2)_3$	-17,5 (- 16,80)	0,305
⑧ $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$	-28,1 (- 28,60)	0,3098
⑨ $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$	-39,9	0,223
⑩ $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$	+2,37 + 0,5	0,274
Siloxanes		
M' $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}^{0,5}$	+ 6,1 à + 8,0	0,283
D' $^{0,5}\text{O}-\text{Me}_2\text{Si}-\text{O}^{0,5}$	- 17,8 à -23,0	0,299
T' $^{0,5}\text{O}-\text{Si}(\text{Me})-\text{O}^{0,5}$	- 65,0 à - 66,2	0,332
Q' $^{0,5}\text{O}-\text{Si}(\text{O})_2-\text{O}^{0,5}$	-105,2 à - 106,5	0,452

TABLEAU VIII - GLISSEMENTS CHIMIQUES  $^{29}\text{Si}$  ET CHARGES PARTIELLES DU SILICIUM DANS LES SILAZANES, AMINOSILANES ET SILOXANES ETUDIÉS.



	$\delta_{14\text{N}}$ PPM/ $\text{NO}_3^-$	charge N
① $[\text{Me}_3\text{Si}]_2\text{NH}$	+ 3 5 1	0,2 1 3
② $[\text{Me}_3\text{Si}]_2\text{NCH}_3$	+ 3 7 0	0,2 1 1
③ $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_3$	+ 3 4 4	0,2 0 9
④ $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_4$	+ 3 3 2	0,2 0 9
⑤ $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$	+ 3 7 4	0,2 0 4
⑥ $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMe}_2)_2$	+ 3 7 0	0,1 9 6
⑦ $\text{MeSi}(\text{NMe}_2)_3$	+ 3 6 7	0,1 9 1
⑧ $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$	+ 3 6 6	0,1 8 8
⑨ $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$	$\sim$ + 4 1 0	0,2 5 4
⑩ $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$	+ 3 4 4	0,2 1 5



TABLEAU IX - GLISSEMENTS CHIMIQUES  $^{14}\text{N}$  ET CHARGES PARTIELLES DE L'AZOTE DANS LES SILAZANES ET AMINOSILANES ETUDIES.

## ANNEXE II - D

## CALCUL DES CHARGES PARTIELLES

- SILAZANES, AMINOSILANES ET SILOXANES

Les charges partielles sont calculées selon la méthode originelle de R. T. SANDERSON.

Prenons l'exemple de l'hexaméthylidisilazane  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$

le rapport de stabilité de la molécule a pour valeur :

$$RS = \frac{28}{\sqrt{\text{Si}^2 \text{C}^6 \text{N} \text{H}^{19}}}$$

ce qui, compte tenu des paramètres :

Si : 2,62 C : 3,79 N : 4,49 et H : 3,55

donne RS = 3,55252

Les charges partielles du silicium et de l'azote sont ensuite obtenues comme suit :

$$q_{\text{Si}} = \frac{RS - 2,62}{2,08 \sqrt{2,62}} = 0,277$$

$$q_{\text{N}} = \frac{RS - 4,49}{2,08 \sqrt{4,49}} = 0,213$$

- SILATRANES

Nous utilisons la modification de la méthode de R. T. SANDERSON proposée par D. M. HERCULES. Dans le cas de l'hydro-1 silatrane par exemple, pour



calculer la charge partielle du silicium nous déterminons d'abord son électro-négativité localisée  $E_{m(Si)}$  en tenant compte des cycles,  $O - CH_2 - CH_2 - N <$  passant par cet atome :

$$E_{m(Si)} = \sqrt[6]{E_{Si} E_H E^2_{OCH_2CH_2} E_{OCH_2CH_2N} E_{NCH_2CH_2O}} = 3,826\ 94$$

La charge partielle est ensuite obtenue selon la relation :

$$q_{Si} = \frac{E_{m(Si)} - 2,62}{2,08 \sqrt{2,62}} = 0,358$$

Pour l'azote, son électro-négativité localisée  $E_m(N)$  a pour expression :

$$E_{m(N)} = \sqrt[4]{E_N E_{CH_2CH_2OSi(H)} E^2_{CH_2CH_2O} E_{Si(H)OCH_2CH_2}} = 3,782\ 92$$

et sa charge partielle vaut :

$$q_N = \frac{E_{m(N)} - 4,49}{2,08 \sqrt{4,49}} = -0,160$$

## A N N E X E III

TECHNIQUES ET APPAREILLAGES MIS EN OEUVRE LORS DES SYNTHESSES

- A. APPAREILLAGES POUR SYNTHÈSE ET DOSAGES DES POLYDIMETHYLCYCLOSILAZANES.
- B. CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION OU CHROMATOGRAPHIE PAR PERMEATION DE GEL.
- C. DÉTERMINATION DES MASSES MOLECULAIRES.
- D. DÉTERMINATION DE LA TRANSITION VITREUSE.



## ANNEXE III - A

## APPAREILLAGES POUR SYNTHÈSE ET DOSAGES DES POLYDIMETHYLCYCLOSILAZANES.

On condense 750 ml d'ammoniac desséché dans un réacteur thermostaté à  $-78^{\circ}\text{C}$  et surmonté d'un reflux (figure 1). 250 ml de diméthylchlorosilane MERCK protégé de l'humidité atmosphérique par une colonne à  $\text{P}_2\text{O}_5$  sont introduits par très petites fractions dans l'ammoniac constamment brassé par un agitateur magnétique. La réaction est violente; il se forme immédiatement  $\text{NH}_4\text{Cl}$  qui parfois peut obstruer le tube d'arrivée.

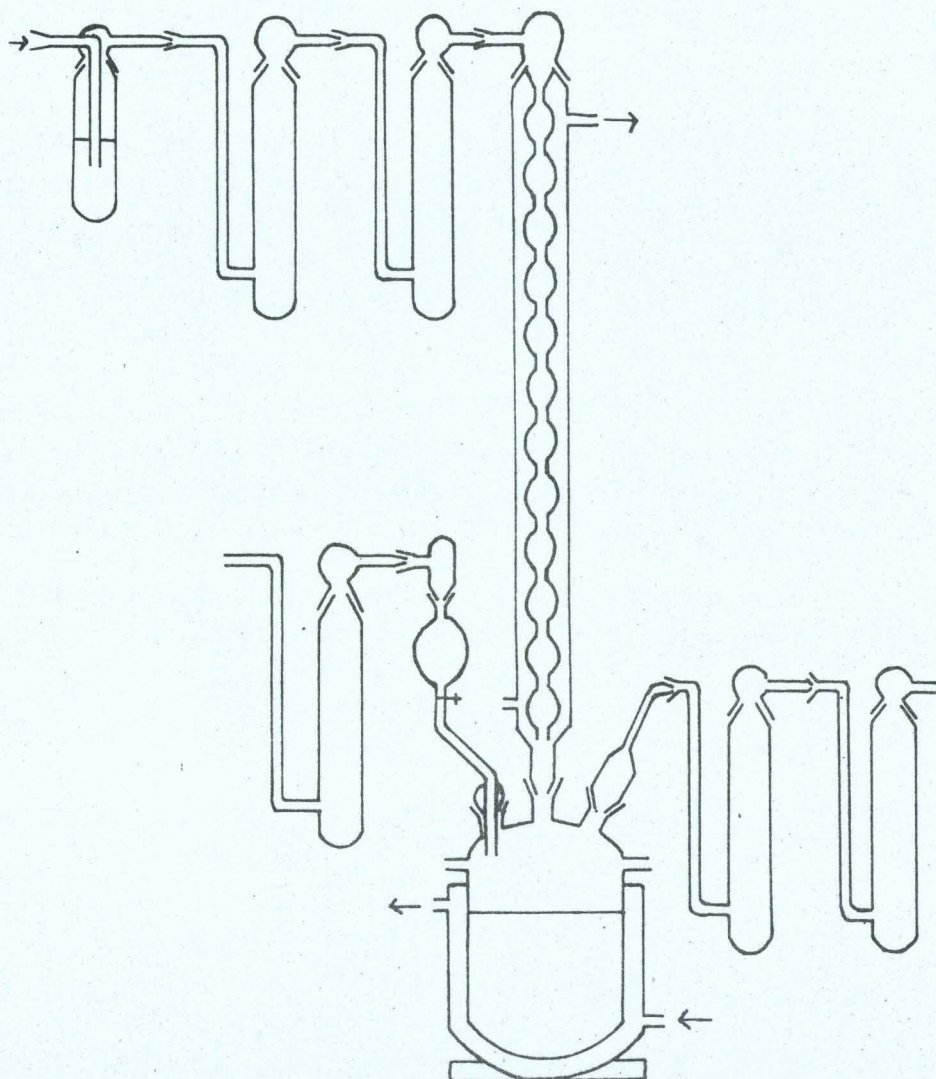


FIGURE 1 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL



L'opération dure plusieurs heures. On laisse alors revenir le mélange à température ambiante et on ajoute de l'ordre de 1l de benzène sec. Puis on sépare  $\text{NH}_4\text{Cl}$  par filtration et on lave plusieurs fois avec le benzène sec. On élimine le benzène et on opère une distillation fractionnée du résidu.

*Dosages élémentaires*

Silicium : absorption atomique sur le Perkin Elmer 303. équipe d'une lampe de 2516 Å. Les solutions sont réalisées dans  $\text{CCl}_4$  et le domaine de linéarité est entre 20 et 100 ppm.

Azote : méthode de Kjeldahl après minéralisation par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + catalyseur Prolabo + 1 goutte de mercure à reflux pendant 6 heures.

Carbone et Hydrogène: dosages réalisés par le service de Microanalyse du CNRS.



## ANNEXE III - B

### CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION OU CHROMATOGRAPHIE PAR PERMEATION DE GEL.

Cette technique a été utilisée par T. C. Kendrick(1) et L. Mandik(2) pour établir la distribution des masses moléculaires de polydiméthylsiloxanes, mais à notre connaissance elle n'a jamais été mise en pratique pour la séparation de silazanes polymérisés. Une seule publication aux oligosilazanes (3).

*Principe :*

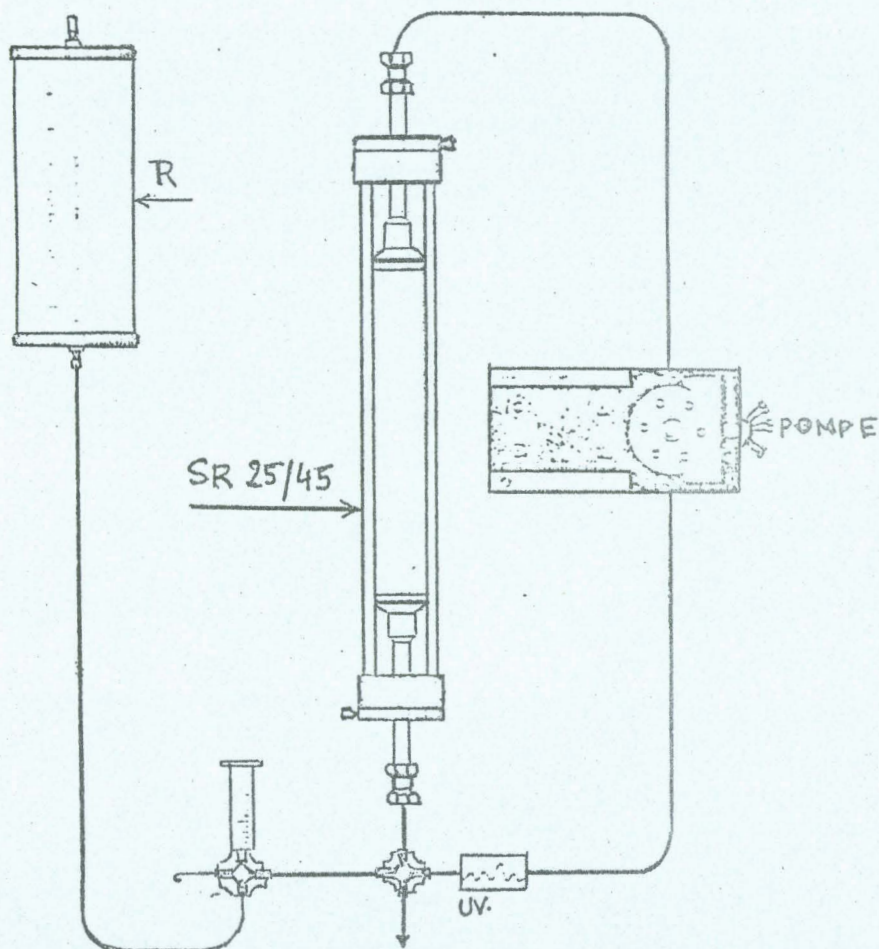
La chromatographie d'exclusion ou chromatographie de perméation sur



gel est fondée sur la rétention sélective des molécules de soluté en fonction de leur taille; ceci en raison de leur pénétration dans les pores remplis de solvant, d'une phase stationnaire appropriée. Les grosses molécules exclues de la totalité ou d'une partie seulement des pores de la phase stationnaire migrent plus rapidement que les petites molécules qui elles, peuvent pénétrer dans un plus grand nombre de pores.

*Appareillage :*

Nous avons mis au point un appareillage spécifique pour la séparation des polydiméthylsilazanes. Ce système de chromatographe à composition de solvant constante comprend (figure 2)





- . Un réservoir de solvant dégazé et sur tamis moléculaire R
- . Un injecteur qui est une vanne à boucle d'échantillonnage PHARMACIA TYPE SRV 4
- . Une colonne PHARMACIA SR 25 x 45, remplie d'une hauteur de 30 cm de gel SEPHADEX LH 20 qui constitue la phase stationnaire.
- . Un détecteur.
- . Un enregistreur couplé au détecteur.

La phase mobile doit dissoudre l'échantillon, faire gonfler le gel et être compatible avec le système de détection.

Le solvant le mieux adapté à notre problème s'est avéré être le tétrahydrofuranne de part la solubilité importante des silazanes dans ce composé, sa faible viscosité (0,61 cP), sa polarité permettant une élution relativement rapide et son spectre UV permettant la détection à 2450 Å.

## ANNEXE III - C

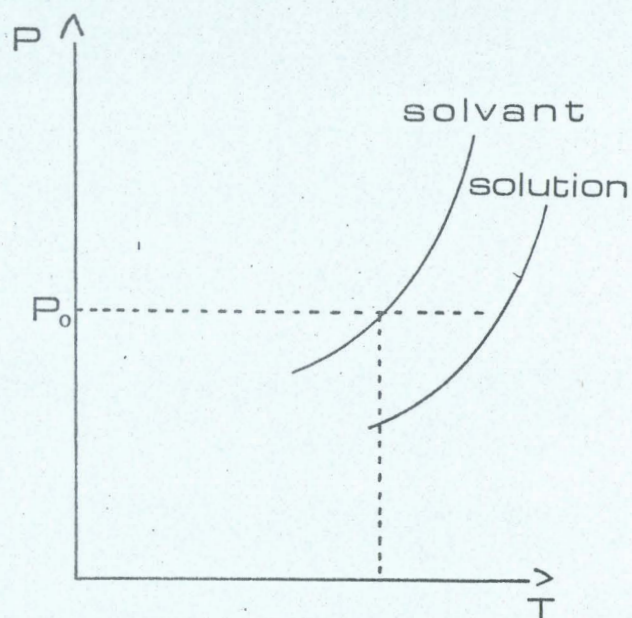
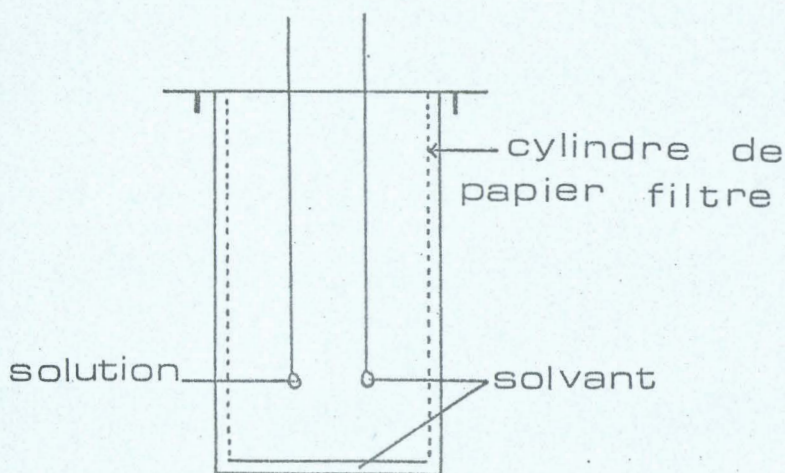
### DETERMINATION DES MASSES MOLECULAIRES

La détermination des masses moléculaires est réalisée à l'aide de l'osmomètre à tension de vapeur KNAUER.

#### *Principe de mesure :*

L'addition d'un soluté à un solvant abaisse sa tension de vapeur. Dans l'osmomètre à tension de vapeur, cet abaissement est détecté à l'aide de thermistances, l'une trempant dans le solvant, l'autre dans la solution, le tout sous tension de vapeur saturante du solvant. A la température choisie dans la cellule, le solvant a une tension de vapeur saturante constante  $P_0$ .





Lorsque l'équilibre est atteint on dépose d'abord (à l'aide d'une seringue) une goutte de solvant sur les deux thermistances; lorsque l'équilibre de température est établi, le système est parfaitement symétrique et on règle le zéro.

Si l'on remplace une goutte de solvant par une goutte de solution contenant la substance à analyser, cette goutte de solution a une tension de vapeur moindre (loi de RAOULT).

Du solvant se condense donc sur la goutte de solution. Cette condensation provoque une différence de température entre le solvant et la solution  $\Delta T$  que l'on détecte à l'aide des thermistances. Cette variation est proportionnelle à la diminution de tension de vapeur, elle-même proportionnelle au nombre de moles de substances dissoutes et inversement proportionnelle à la masse moléculaire.

On prépare donc une série de solutions de la substance à des concentrations connues et telles que la loi de RAOULT soit valable et on note pour chacune d'elles  $\Delta R$  la variation de résistance des thermistances. En traçant

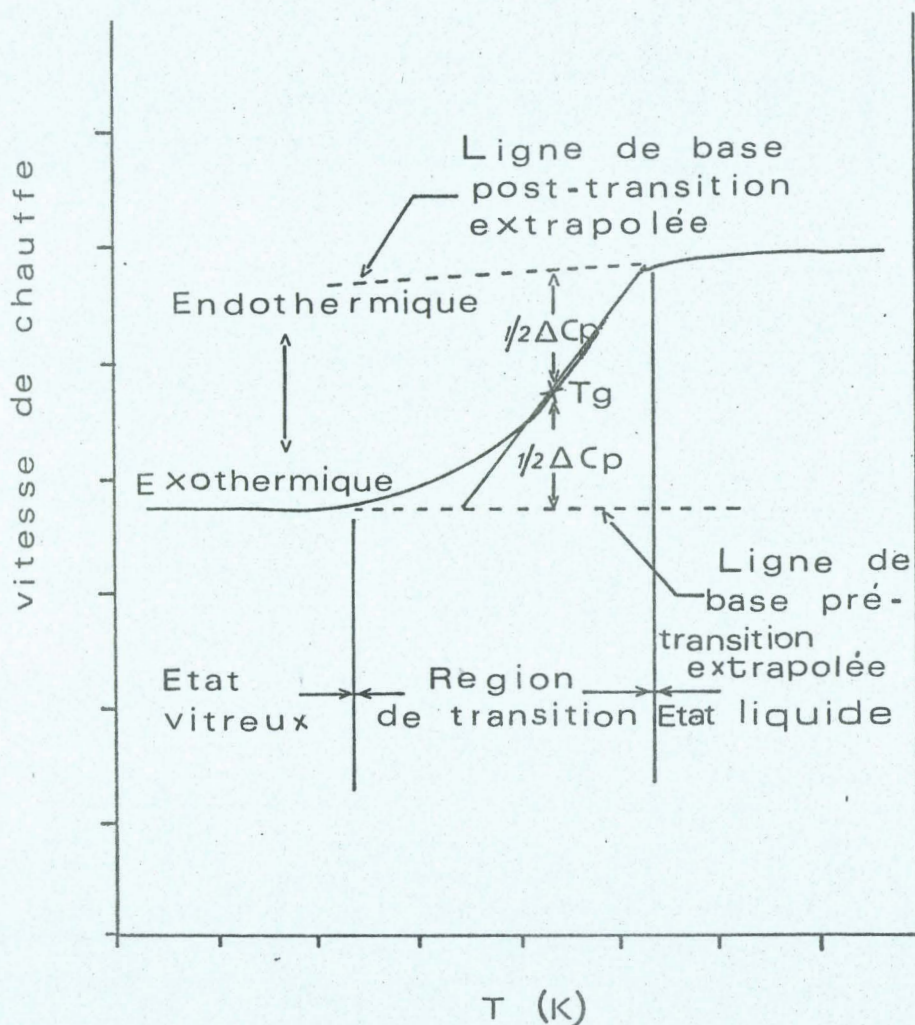


$\frac{\Delta R}{C} = f(c)$  et en extrapolant à concentration nulle on détermine M. L'étalonnage est réalisé à l'aide de solutions benzéniques 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07 M de phtalate  $C_{16} H_{22} O_4$  MERCK.

## ANNEXE III - D

## DETERMINATION DE LA TRANSITION VITREUSE

A notre connaissance, deux méthodes permettent de déterminer  $T_g$ . Celle utilisée par RIETSCH (5) qui utilise l'intersection de la tangente au point d'inflexion de la courbe  $\Delta C_p/t=f(T)$  avec la ligne de base et celle préconisée par W. BRENNAN (6) qui utilise l'abscisse de la tangente au point d'inflexion (figure 3) ci-dessous. C'est cette dernière méthode que nous avons retenue.



La mesure de  $\Delta C_p/t$  est faite à l'aide d'un enthalpimètre DSC 1B Perkin Elmer avec des vitesses de chauffe de  $16^\circ$  K/minute et  $32^\circ$  K/minute respectivement. Les sensibilités choisies sont de 2 millical./seconde, 1 millical./seconde.

La courbe reproduite au chapitre III représente la transition vitreuse obtenue pour une vitesse de chauffe de 16 degrés/minute.



## BIBLIOGRAPHIE

- 1 - T. C. KENDRICK  
J. Polym. Sci., A-2, (1969) 7 (2), 297
- 2 - L. MANDIK, A. KOTLANOVA et J. FOLTYN  
Chem. Prum., (1976), 26 (2), 87
- 3 - L. M. ANTIPIN, A. L. BOCHKAREV, R. V. KLYGINA, A. S. SHAPATIN,  
D. YA. ZHINKIN et T. V. BELKINA  
Plast. Massy, (1978), (5), 52
- 4 - M. IMBENOTTE, G. PALAVIT  
Séminaire "Mise au point sur la résonance magnétique Nucléaire appliquée  
aux Chimies Organométallique et Organométalloïdique". (1977)
- 5 - F. RIETSCH  
Etude Physico-chimique de réseaux polymériques modèles  
Thèse, Lille, (1976)
- 6 - W. BRENNAN  
Etude n° 7 - Perkin Elmer Corp., Norwalk, Conn., (1973)

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-





Les silatranes sont des composés cage pour lesquels l'étude radiocristallographique a permis de supposer l'existence d'une interaction entre les atomes axiaux de silicium et d'azote. Les différents types de liaisons possibles ont été envisagés dans les hypothèses de tétra- et de pentacoordination du silicium; nous avons montré que cette dernière est certainement la plus probable, ce qui laisse présager une liaison Si - N de type  $\nabla$ .

L'existence de cette liaison put ensuite être prouvée grâce à l'étude structurale menée à l'aide des spectrométries de vibration moléculaire (infra-rouge et Raman) et de la résonance magnétique multinucléaire  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  et  $^{29}\text{Si}$  sur différents silatranes et autres composés azasiliciés. Le type d'interaction Si - N a été précisé par un calcul a priori des modes normaux de vibration de la cage tricyclique et par l'établissement de corrélations entre écrans électroniques et paramètres physico-chimiques. Nous avons pu déterminer la zone de fréquences ( $350\text{ cm}^{-1}$ ) correspondant à la vibration d'élongation de valence de la liaison Si - N, de type  $\nabla$  et modulable du point de vue de son énergie et de sa longueur selon le substituant porté par le silicium.

Dans le mécanisme de synthèse proposé, l'établissement de cette liaison entre deux produits trifonctionnels : trialcoxysilane et triéthanolamine, serait donc la première étape d'une réaction qui ne conduit qu'à des composés monomères.

Les propriétés complexantes de l'éthoxy-1 silatrane ont été mises en évidence pour la première fois et comparées à celles d'autres composés azasiliciés tétracoordinés. Ceci pouvant expliquer des propriétés pharmacodynamiques des silatranes, nous avons commencé un suivi toxicologique sur des cellules humaines, qui a confirmé leur pouvoir de régénération tissulaire signalé par ailleurs dans des études médicales.

#### MOTS-CLEFS

- SILATRANE
- COMPLEXATION
- R.M.N.
- SPECTROMETRIES I.R. ET RAMAN