

133. Tetrakis-triphenylphosphin-platin(0), ein Katalysator zur selektiven Hydrosilylierung

von **Walter Fink**

Monsanto Research S.A., Eggbühlstrasse 36, 8050 Zürich

(5. V. 71)

Summary. Tetrakis-triphenylphosphine-platinum(0) catalyses selectively the addition of silane to terminal olefinic double bonds. Neither hydrosilylation of internal double bonds nor isomerisations occur with this catalyst.

Die Anlagerung von Silan an olefinische Doppelbindungen wird in homogener Phase durch eine Reihe von Verbindungen der Elemente der VIII. Gruppe katalysiert. Diese Katalysatoren bewirken zusätzlich eine der Silanaddition vorgelagerte und nicht immer erwünschte Isomerisierung des Olefins durch Verschiebung der Doppelbindung. Bei der Hydrosilylierung von Olefinen mit endständiger oder auch innenstehender Doppelbindung wird daher letztlich stets nur das *n*-silylierte Alkan isoliert (vgl. die Zusammenfassungen [1]). Darüber hinaus wird noch vorhandenes, überschüssiges Olefin bis zur Einstellung des Gleichgewichts isomerisiert [2]. Für diese Isomerisierungs-Hydrosilylierungs-Reaktionen diskutiert man einen Mechanismus [3], wie er ähnlich für die metallkatalysierte Hydrierung eines Olefins in homogener Phase angenommen wurde.

Im Rahmen von Untersuchungen über Hydrosilylierungsmechanismen verwendeten wir erstmals Tetrakis-triphenylphosphin-platin (0) als Katalysator für die Anlagerung von (bevorzugt) Methylchlorosilan an Olefine.

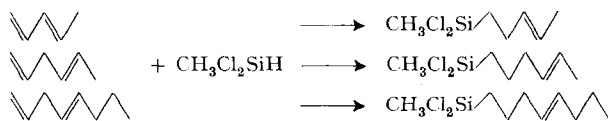
Tetrakis-triphenylphosphin-platin(0) [TTP] zeigt gegenüber α -Olefinen ein den bisher bekannten Hydrosilylierungskatalysatoren analoges Verhalten¹⁾. TTP katalysiert bei 35–40° (in Benzol oder Cyclohexan oder auch ohne Lösungsmittel) die Anlagerung von Methylchlorosilan an 1-Hexen, 1-Hepten oder 1,5-Hexadien. Die Reaktionen sind sehr schnell und die Ausbeuten an *n*-Silyl-alkanen nahezu quantitativ.

Überraschenderweise ist TTP als Hydrosilylierungskatalysator gegenüber Olefinen mit innenstehender Doppelbindung völlig inaktiv. *Cis*- und *trans*-2-Hexen sowie *cis/trans*-3-Hepten(16/84) setzen sich in Gegenwart von TTP nicht mit Silan um, auch nicht bei 150° und langen Reaktionszeiten (165 Std.). Abgesehen von einer 80-proz. Isomerisierung von *cis*-2-Hexen zu *trans*-2-Hexen werden die 2-Hexene und 3-Hepten unverändert zurückerhalten. Die gleichen Olefine reagieren in Gegenwart üblicher Hydrosilylierungskatalysatoren quantitativ mit Methylchlorosilan zu den entsprechenden *n*-Methylchlorosilyl-alkanen [5].

Diene mit konjugierten (1,3) oder auch isolierten (1,4) Doppelbindungen werden mit TTP als Katalysator selektiv in 1-Stellung silyliert. Eine Verschiebung einer Doppelbindung oder Hydrosilylierung der zweiten Doppelbindung wurde in keinem

¹⁾ Für eine eingehende Zusammenfassung traditioneller Hydrosilylierungskatalysatoren s. [4].

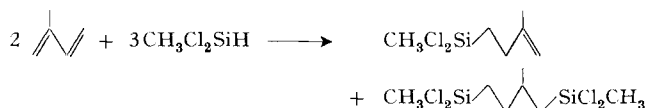
Fälle beobachtet. Mit einem Überschuss an Methylchlorosilan reagieren *trans*-1,3-Pentadien quantitativ zu *cis/trans*-1-Methylchlorosilyl-3-penten(3/97) und *cis*-1,3-Pentadien zu einem Gemisch von *cis*- und *trans*-1-Methylchlorosilyl-3-penten(29/71). Die Umsetzungen von *cis/trans*-1,4-Hexadien(5/95) und *cis/trans*-1,4-Octadien(18/82) mit dem gleichen Silan liefern ausschliesslich *cis/trans*-1-Methylchlorosilyl-4-hexen(*trans* > 98) und *cis/trans*-1-Methylchlorosilyl-4-octen(12/88). Bei Dienen mit konjugierten Doppelbindungen sind zur Anlagerung des Silans etwas schärfere Reaktionsbedingungen erforderlich.



Die Selektivität des Katalysators ist nicht silanabhängig; Trichlorsilan und Dimethylphenylsilan reagieren analog.

Mit Hexachlorplatinssäure («Speier's Katalysator») werden obige Diolefine unter Doppelbindungsverschiebung und zweifacher Hydrosilylierung in Bis-methylchlorosilyl-pentane²⁾ und α,ω -Bis-methylchlorosilyl-hexan [6] und -octan [7] übergeführt.

Silane reagieren mit Isopren in Gegenwart der üblichen Katalysatoren unter 1,4-Anlagerung zu 1-Silyl-2-methyl-buten-(2) [8]. TTP katalysiert ausschliesslich die bei diesem Olefin ungewöhnliche 1,2-Anlagerung. Mit Methylchlorosilan wird ein Gemisch (1:1) von 1-Methylchlorosilyl-3-methyl-buten-(3) und 1,4-Bis-methylchlorosilyl-2-methyl-butan erhalten.



Durch Umsetzung von Styrol mit Methylchlorosilan und TTP erhält man 2-Methylchlorosilyl-1-phenyl-äthan in 97-proz. Ausbeute. Die gleiche Reaktion mit Hexachlorplatinssäure (oder Platin/C) als Katalysator führt zu einem Gemisch der isomeren 1- und 2-Methylchlorosilyl-1-phenyl-äthane (33 und 53%) [9].

Tetrakis-triphenylphosphin-platin(0), bzw. dessen Reaktionsprodukt mit dem jeweiligen Silan [10], katalysiert die Anlagerung des Silans an die reaktive α -olefinische Doppelbindung; es ist jedoch offensichtlich nicht mehr möglich, mit diesem Katalysator eine innenstehende in eine endständige, zur Silananlagerung geeignete Doppelbindung umzulagern. Die energetisch günstigere Verschiebung endständiger Doppelbindungen wird von TTP ebenfalls nicht katalysiert. Aus den Umsetzungen eines Überschusses von 2-Methyl-1-buten bzw. 3-Methyl-1-buten mit Methylchlorosilan/TTP (was zu den Silanadditionsprodukten 1-Methylchlorosilyl-2-methyl-butan bzw. 1-Methylchlorosilyl-3-methyl-butan führt) wird der Überschuss des jeweiligen Olefins unverändert zurückgewonnen.

²⁾ Neben 1,5-Bis-methylchlorosilyl-pentan [Sdp. 85°/0,4 Torr, $n_D^{20} = 1,4664$, Ausb. 66%; $C_7H_{16}Cl_4Si_2$ (298,2) Ber. C 28,19 H 5,41 Cl 47,56%, Gef. C 27,91 H 5,31 Cl 47,76%; ¹H-NMR. (in CCl₄ gegen Tetramethylsilan, δ in ppm): CH₃Si 0,76, -CH₂Si 1,10, -(CH₂)₂- 1,51] wird ein Isomeres [Sdp. 100°/1,5 Torr, $n_D^{20} = 1,4688$, Ausb. 32%; Gef. C 28,22 H 5,50 Cl 47,80%; ¹H-NMR.: CH₃Si 0,73, 0,76, CH₃-, -CH₂Si 1,12, -CH₂- 1,43, 1,72], wahrscheinlich 1,4-Bis-methylchlorosilyl-pentan, isoliert.

Tabelle 1. Hydrosilylierung von Olefinen mit Methylchlorosilan (A) und Dimethylphenylsilan (B) in Gegenwart von $(Ph_3P)_4Pt^{0+}$

Olefin	Silan	Reaktionszeit ^{b)}	Reaktionsprodukt	Ausbeute (%) ^{c)}
$CH_2=CH(CH_2)_3CH_3$	A	30 Min.	$CH_3Cl_2Si(CH_2)_5CH_3$	94
$CH_2=CH(CH_2)_4CH_3$	A	15 Min.	$CH_3Cl_2Si(CH_2)_6CH_3$	97
<i>trans</i> - $CH_3CH=CH(CH_2)_2CH_3$	A	24 Std.	keine Silanlagerung	—
<i>cis</i> - $CH_3CH=CH(CH_2)_2CH_3$	A	21 Std.	keine Silanlagerung; <i>cis/trans</i> -2-Hexen (20/80)	—
<i>cis/trans</i> - $CH_3CH_2CH=CH(CH_2)_2CH_3$ (16/84)	A	165 Std.	keine Silanlagerung ^{d)}	—
<i>trans</i> - $CH_2=CHCH=CHCH_3$	A	18 Std.	<i>cis/trans</i> - $CH_3Cl_2Si(CH_2)_2CH=CHCH_3$ (3/97)	86
<i>cis</i> - $CH_2=CHCH=CHCH_3$	A	17 Std.	<i>cis/trans</i> - $CH_3Cl_2Si(CH_2)_2CH=CHCH_3$ (29/71)	92
$CH_2=CH(CH_2)_2CH=CH_2$	A	15 Min.	$CH_3Cl_2Si(CH_2)_6SiCl_2CH_3$	96
<i>cis/trans</i> - $CH_2=CHCH_2CH=CHCH_3$ (5/95)	A	15 Min.	<i>trans</i> - $CH_3Cl_2Si(CH_2)_3CH=CHCH_3$ (> 98)	95
<i>cis/trans</i> - $CH_3=CHCH_2CH=CHCH_3$ (5/95)	B	4 Std.	<i>trans</i> -(CH_3) ₂ PhSi(CH_2) ₃ CH=CHCH ₃ (> 98)	89
<i>cis/trans</i> - $CH_2=CHCH_2CH=CH(CH_2)_2CH_3$ (18/82)	A	4 Std.	<i>cis/trans</i> - $CH_3Cl_2Si(CH_2)_3CH=CH(CH_2)_2CH_3$ (12/88)	92
$CH_2=C(CH_3)CH=CH_2$	A	25 Std.	$CH_3Cl_2Si(CH_2)_2(CH_3)C=CH_2$	75 (1:1)
$CH_2=CHC_6H_5$	A	12 Std.	$CH_3Cl_2Si(CH_2)_2(CH_3)CHCH_2SiCl_2CH_3$ $CH_3Cl_2SiCH_2CH_2C_6H_5$	97

a) Katalysatorkonzentration: $3,5 \cdot 10^{-4}$ M.

b) Reaktionstemperaturen zwischen 45 und 52°.

c) Bezogen auf eingesetztes Olefin.

d) Keine Reaktion bei 150°/8 Std. (im Autoklaven) und bei 50°/12 Std. in Benzol.

Tabelle 2. Physikalische Daten und Analysen der Silan-Additionsprodukte

Verbindung	Sdp. (°C/Torr)	n_D^{20}	Analysen gef. (ber.) (%)		
			C	H	Cl
$\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	103/50 ^{a)}	1,4378	42,18 (42,20)	8,03 (8,10)	35,50 (35,60)
$\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	86/11 ^{b)}	1,4412	44,87 (45,07)	8,50 (8,51)	32,94 (33,26)
<i>cis</i> <i>trans</i> - $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (3/97)	103/97	1,4492	39,09 (39,35)	6,52 (6,60)	38,66 (38,72)
<i>cis</i> <i>trans</i> - $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (29/71)	83-88/45	1,4509	39,04 (39,35)	6,49 (6,60)	38,96 (38,72)
$\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_8\text{SiCl}_2\text{CH}_3$	117/4 ^{c)}	1,4668	30,88 (30,77)	5,81 (5,81)	44,86 (45,42)
<i>trans</i> - $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (> 98)	71/11	1,4527	42,53 (42,63)	7,03 (7,16)	35,86 (35,96)
<i>trans</i> -(CH_3) ₂ PhSi(CH_2) ₃ CH= CHCH_3 (> 98)	135/12	1,5032	77,10 (76,99)	10,04 (10,15)	-
<i>cis</i> <i>trans</i> - $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ (12/88)	98/11	1,4551	47,91 (47,99)	8,10 (8,06)	31,76 (31,48)
$\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$	155/727	1,4509	39,54 (39,34)	6,54 (6,60)	38,03 (38,71)
$\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2\text{SiCl}_2\text{CH}_3$	75/0,01	1,4671	28,40 (29,19)	5,39 (5,41)	46,99 (47,56)
$\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	108/11 ^{d)}	1,5108	49,30 (49,31)	5,56 (5,52)	32,05 (32,35)

^{a)} Lit. [14]: Sdp. 192°/743 Torr.

^{b)} Lit. [5]: 207,5°/750 Torr, $n_D^{25} = 1,4396$.

^{c)} Lit. [15]: Sdp. 210°/760 Torr.

^{d)} Lit. [9]: Sdp. 138°/30 Torr, $n_D^{25} = 1,5107$.

Tabelle 3. $^1\text{H-NMR}$ -Daten dargestellter Verbindungen^{a)}

Verbindung	CH_3Si	CH_2Si	CH_2	CH_3	$\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$	CH_3O	$\text{CH}=\text{CH}$	$\text{CH}_2=$
$\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	0,73	—	1,24	—	—	—	—	—
$\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ ^{b)}	3,22	3,96	$\text{SiC}_3(\text{CH}_2)_2$ $\text{SiC}_2(\text{CH}_2)$ $\text{SiC}(\text{CH}_2)$	0,93	—	6,06	—	—
$\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	0,73	—	1,24	—	—	—	—	—
$\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ ^{b)}	3,50	4,28	$\text{SiC}_3(\text{CH}_2)_3$ $\text{SiC}_2(\text{CH}_2)$ $\text{SiC}(\text{CH}_2)$	0,90	—	6,29	—	—
<i>cis/trans</i> - $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	0,73	1,16	2,15	—	1,65	—	5,41	—
$\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{SiCl}_2\text{CH}_3$	0,73	1,05	1,42	—	—	—	—	—
<i>trans</i> - $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	0,73	1,16	2,03	—	1,61	—	5,37	—
<i>trans</i> -(CH_3) ₂ PhSi(CH_2) ₃ CH=CHCH ₃ ^{c)}	0,24	0,68	1,94	—	1,58	—	5,28	—
<i>cis/trans</i> - $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	0,73	—	1,52	—	—	—	5,31	—
$\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$	0,76	1,22	2,15	—	—	—	—	4,70
$\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2\text{SiCl}_2\text{CH}_3$	0,75	—	1,52	—	—	—	—	—
	0,78	—	—	—	—	—	—	—
$\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_3$ ^{b)}	1,78	3,10	CH_2+CH	1,71	—	4,81	—	—
	2,24	—	2,3-3,0	—	—	5,12	—	—
$\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ^{d)}	0,63	1,40	2,79	—	—	—	—	—

a) Vermessen in CCl_4 ; Messwerte beziehen sich auf Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard und sind in δ -Werten (ppm) angegeben.

b) Unter Zusatz von $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ [Konzentration: 0,33 Mol/Mol Si-Verbindung].

c) $\text{C}_6\text{H}_5-\delta$ 7,3.

d) $\text{C}_6\text{H}_5-\delta$ 7,1.

Die analogen Reaktionen unter Verwendung von Hexachlorplatinsäure als Katalysator hatten in beiden Fällen nicht nur ausschliesslich zum 1-Methyldichlorsilyl-3-methyl-butan(!) geführt, sondern darüber hinaus auch zu einer weitgehenden Isomerisierung noch vorhandenen 2-Methyl- bzw. 3-Methyl-1-butens zu 2-Methyl-2-buten [2].

Die Identifizierung der Silan-Olefin-Anlagerungsprodukte war in allen Fällen durch Elementaranalyse (vgl. Tab. 2) und PR.-Spektren (vgl. Tab. 3) möglich. Gewisse Schwierigkeiten ergaben sich bei den Reaktionsprodukten des Methyldichlorsilans mit 1-Hexen und 1-Hepten sowie dem zweifachen Hydrosilylierungsprodukt des Isoprens, in deren PR.-Spektren die sich stark überlappenden Signale der $-\text{CH}_2\text{Si}$ -, $-\text{CH}_2$ - und CH_3 -Protonen nicht mehr zugeordnet werden konnten. Die Verbindungen wurden daher durch Umsetzung mit zwei bzw. vier Äquivalenten Natrium-methylat in siedendem Benzol in die entsprechenden Methoxyderivate übergeführt³⁾ und diese unter Zusatz von Tris-dipivalomethan-europium – $[\text{Eu}(\text{DPM})_3]$ [11] – als «Shift»-Reagenz spektroskopisch vermessen.

Zur Zuordnung der Konfigurationen (*cis/trans*) wurden in den IR.-Spektren der Silylalkene die $\text{HC}=\text{CH}$ -Deformationsschwingungen (*trans* 966 cm^{-1} , *cis* 694 cm^{-1}) herangezogen.

Herrn *H. U. Kellenberger* danke ich für seine Mitarbeit.

Experimentelles. – Olefine und Methyldichlorsilan standen zur Verfügung; Dimethylphenylsilan [12] und Tetrakis-triphenylphosphin-platin(0) [13] gewannen wir nach Literaturangabe.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Silananlagerungen: Olefin und Silan (Mol.-Verh. 1 : 2) werden in einem vorher mit Inertgas gespülten Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler mit dem Katalysator versetzt. Das System wird (zur Vermeidung von Substanzverlust während der Reaktion) nach aussen durch einen mit Stickstoff gefüllten, und auf den Rückflusskühler aufgesetzten Gummiballon abgeschlossen. Unter Rühren wird die Mischung auf die vorgeschriebene Temperatur gebracht. Der Katalysator verfärbt sich nach weiss und geht meist bei Beginn der Reaktion in Lösung. Nach dem Abklingen der sehr oft heftigen und exothermen Reaktionen (Kühlung!) wird während der angegebenen Zeit unter Rückfluss erhitzt, dann überschüssiges Silan abdestilliert und der Rückstand über eine 25-cm-*Vigreux*-Kolonnen fraktioniert. Die Reinigung und Trennung der Methyldichlorsilan-Isopren-Additionsprodukte erfolgte durch Fraktionierung über eine Drehband-Kolonnen. Reaktionszeiten und -temperaturen s. Tab. 1; Sdp. und analytische Daten s. Tab. 2; NMR.-Daten s. Tab. 3.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *J. Tsuji*, in *Adv. org. Chemistry* **6**, 206 (1969); *R. N. Meals*, in *Pure appl. Chemistry* **13**, 141 (1966).
- [2] *J. C. Saam & J. L. Speier*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1351 (1961).
- [3] Vgl. *J. Chalk*, *Trans. New York Acad. Sci.* [2] **32**, 481 (1970).
- [4] *E. Y. Lukevits & M. G. Voronkov*, «Organic Insertion Reactions of Group IV Elements», Consultants Bureau, New York 1966.
- [5] *J. C. Saam & J. L. Speier*, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 4104 (1958).
- [6] *W. Fink*, unveröffentlichte Resultate.
- [7] *C. R. Krüger*, *Inorg. nucl. Chemistry Letters* **1**, 85 (1965).

³⁾ 1-Methyldimethoxysilyl-hexan: Sdp. 97°/33 Torr, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4118$, $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Si}$ (190,4) Ber. C 56,79 H 11,65%, Gef. C 56,82 H 11,64%. 1-Methyldimethoxysilyl-heptan: Sdp. 87°/11 Torr, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4158$, $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}$ (204,4) Ber. C 58,76 H 11,84%, Gef. C 58,58 H 11,87%. 1,4-Bis-methyldimethoxysilyl-2-methyl-butan: Sdp. 125°/11 Torr, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4267$, $\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Si}_2$ (280,5) Ber. C 47,10 H 10,06%, Gef. C 47,31 H 10,11%.

- [8] *I. Shiihara, W. F. Hoskyns & H. W. Post*, J. org. Chemistry 26, 4000 (1961).
[9] *J. W. Ryan & J. L. Speier*, J. org. Chemistry 24, 2052 (1959).
[10] *W. Fink*, wird demnächst veröffentlicht.
[11] *I. K. M. Sanders & D. H. Williams*, Chem. Commun. 1970, 422.
[12] *R. A. Benkeser & D. J. Foster*, J. Amer. chem. Soc. 74, 5314 (1952).
[13] *Inorganic Syntheses XI*, 105.
[14] *A. J. Barry, L. De Pree, J. W. Gilkey & D. E. Hook*, J. Amer. chem. Soc. 69, 2916 (1947).
[15] *V. M. Vdovin & A. D. Petrov*, Ž. obšč. Chim. 80, 838 (1960).

134. Harmoniques des vibrations de valence C–H dans les alcanes et les halogénures de *t*-butyle

par **M. Avanesoff** et **T. Gäumann**

Institut de Chimie-Physique, Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne

(10 V 71)

Summary. The first and second harmonic C–H and C–D valence vibrations of alkanes and *t*-butyl halides have been measured. A model is proposed for the methyl and methylene groups, which allows the calculation of the anharmonicity constants of every vibrational mode and of the couplings between the modes. The already known large values (-100 to -150 cm^{-1}) for the anharmonicity constants that couple the symmetrical with the asymmetrical modes are confirmed. As compared with lower harmonics combination bands become predominant for the higher ones; they allow the application of a diatomic model to estimate higher harmonics and the energy of dissociation.

1. Introduction. – L'étude des vibrations de valence C–H dans les alcanes et les halogénures de *t*-butyle dans une optique de groupe se poursuit par celle des harmoniques de ces vibrations¹⁾. La proposition de modèles de groupe pour les harmoniques de ces vibrations a nécessité l'étude préalable des groupes CH₂ et CH₃ dans les halogénométhane [2].

Quelques interprétations succinctes du spectre des alcanes dans l'infrarouge proche ont été proposés [3] [4], qui se limitent le plus souvent à des applications analytiques qualitatives et quantitatives, [4] en particulier. Cependant aucune interprétation systématique n'a été proposée qui explicite les vibrations mises en jeu. La présente communication a pour objet d'adapter et d'étendre les modèles proposés pour les halogénométhane, aux alcanes et aux halogénures de *t*-butyle. Plusieurs buts sont ainsi visés, dont l'explication des principales bandes du spectre des alcanes dans l'infrarouge proche, l'évaluation des constantes d'anharmonicité des vibrations de valence C–H, et la confirmation des attributions des vibrations fondamentales.

Nous nous proposons dans une première partie d'étudier les spectres dans l'infrarouge proche des groupes CH₂ et CH₃ dans différentes molécules deutériées ou halogénées qui, à la seule exception du diméthyl-2,3-butane, contiennent exclusivement l'un ou l'autre de ces groupes. Dans une deuxième partie nous proposerons une interpré-

¹⁾ Pour l'étude des vibrations fondamentales voir [1].