

Journal of Organometallic Chemistry, 81 (1974) 161–175
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ETUDE STRUCTURALE D'ÉNOXYSILANES

I. ATTRIBUTION DES SPECTRES DE VIBRATION DU TRIMÉTHYL-SILOXYÉTHYLENE, DE SES HOMOLOGUES DEUTÉRIÉS ET DES MÉTHOXY-TRIMÉTHYLSILANES DIVERSEMMENT DEUTÉRIÉS. DISCUSSION DES CONFORMATIONS MOLÉCULAIRES DE L'ÉNOXYSILANE

J. DEDIER, A. MARCHAND, M.T. FOREL et E. FRANNET

Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain et Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge, associés au CNRS, Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence (France)

(Reçu le 20 mai 1974)

Summary

The infrared and Raman spectra of six compounds (trimethylsiloxyethylene, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}=\text{CH}_2$, methoxytrimethylsilane, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$, and their deuterated derivatives: $(\text{CD}_3)_3\text{SiOCH}=\text{CH}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCD}=\text{CD}_2$, $(\text{CD}_3)_3\text{SiOCH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCD}_3$ have been analysed.

The majority of the bands observed have been assigned, in particular those due to $\nu(\text{SiO})$.

The study of the vinyl compounds shows that the enoxysilane exists in two conformers, the major being the *gauche* and the minor the *s-cis* one.

Résumé

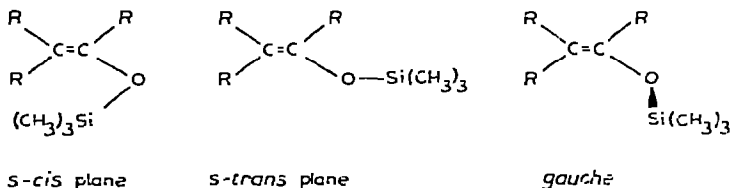
Les auteurs ont analysé les spectres infrarouges et Raman de six molécules: le triméthylsiloxyéthylène, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}=\text{CH}_2$, le méthoxytriméthylsilane, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$, et leurs homologues deutériés: $(\text{CD}_3)_3\text{SiOCH}=\text{CH}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCD}=\text{CD}_2$, $(\text{CD}_3)_3\text{SiOCH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCD}_3$.

La plupart des fréquences observées ont pu être attribuées aux différentes vibrations, en particulier celles correspondant à $\nu(\text{SiO})$.

Il résulte de l'étude du groupe vinyle que l'énoxysilane se présente principalement en conformation *gauche*, la conformation plane *s-cis* intervenant également mais dans une proportion moindre.

Introduction

On sait qu'à température ordinaire, le méthoxyéthylène existe sous deux conformations: *s-cis* et *gauche* [1]. Dans le cadre d'une étude des propriétés physicochimiques des dérivés organosiliciés, nous avons cherché si les énoxy-silanes présentaient un tel équilibre conformationnel. Aussi, avons nous synthétisé et examiné par spectrométrie de vibration différents composés pour lesquels on peut envisager trois conformations: *s-cis*, *s-trans* et *gauche*. Dans les deux premières, l'atome de silicium est situé dans le plan CCO.



Nous avons d'abord étudié l'énoxy-silane le plus simple $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}=\text{CH}_2$ (I) dans lequel, la gêne stérique étant minimum, la forme *s-cis* est moins défavorisée. Une étude par diffusion Rayleigh dépolarisée, effectuée par certains d'entre nous [2], montre que les structures *s-cis* et *gauche* existent en quantités non négligeables.

Au cours de ce travail, nous avons eu connaissance d'une publication sur l'étude des spectres et des modes normaux de vibration des molécules $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}=\text{CH}_2$ (I) et $(\text{CD}_3)_3\text{SiOCH}=\text{CH}_2$ (II) [3]; cependant, le calcul de vibrations repose sur l'hypothèse d'une forme *s-trans*.

Pour réaliser l'interprétation des spectres infrarouge et Raman de I, nous les avons comparés à ceux des homologues deutériés $(\text{CD}_3)_3\text{SiOCH}=\text{CH}_2$ (II) et $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCD}=\text{CD}_2$ (III). Une étude à basse température a permis de connaître les bandes provenant de l'isomère le moins stable. Enfin, l'analyse des spectres des molécules $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$ (IV), $(\text{CD}_3)_3\text{SiOCH}_3$ (V) [4] et $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCD}_3$ (VI) [5] nous a conduits à préciser certaines attributions nouvelles.

Dans ce mémoire, nous présentons une interprétation complète des spectres des six composés étudiés, en examinant d'abord les groupes $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ et $(\text{CD}_3)_3\text{SiO}$, puis en envisageant les groupes vinyloxy et méthoxy. En effet, bien que les vibreurs CO et SiO aient souvent été supposés couplés, le calcul des modes normaux de vibration de la molécule $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$ [6] montre que les élongations $\nu(\text{SiO})$ et $\nu(\text{CO})$ sont peu couplées et peuvent être étudiées séparément. Nous discuterons enfin les modifications spectrales dues à l'isomérisation de rotation.

Résultats et discussion

I. Groupes $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ et $(\text{CD}_3)_3\text{SiO}$

Le groupe triméthylsilyle a fait l'objet de nombreux travaux spectrographiques [7-10]. Les auteurs s'accordent en général pour attribuer les vibrations de valence et de déformation des méthyles, mais donnent des interprétations divergentes pour les autres mouvements du groupe $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$.

(a) Vibrations de valence $\nu(\text{CH}_3)_{\text{Si}}$ et $\nu(\text{CD}_3)_{\text{Si}}$

Les spectres des composés I, III, IV et VI (Tableaux 1 et 2) présentent une absorption intense à $2962 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ et une bande Raman forte et polarisée à $2904 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Nous attribuons la première à $\nu_a(\text{CH}_3)$ et $\nu'_s(\text{CH}_3)$ et la seconde à $\nu_s(\text{CH}_3)$, car elles sont absentes des spectres des dérivés deutériés. Dans ceux-ci, la suite à $2219 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ correspond à $\nu_a(\text{CD}_3)$ et $\nu'_s(\text{CD}_3)$, celle à $2123 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ provient de $\nu_s(\text{CD}_3)$ en raison de son intensité Raman.

(b) Vibrations de déformation $\delta(\text{CH}_3)_{\text{Si}}$ et $\delta(\text{CD}_3)_{\text{Si}}$

Entre 1500 et 1400 cm^{-1} , on attend les vibrations de déformation $\delta_a(\text{CH}_3)_{\text{Si}}$ et $\delta'_s(\text{CH}_3)_{\text{Si}}$ de tous les groupes méthyles ainsi que les mouvements $\delta(\text{CH}_3)_\text{O}$ du méthoxy.

La comparaison des spectres des dérivés IV, V et VI montre qu'il est possible d'attribuer aux vibrations $\delta_a(\text{CH}_3)_{\text{Si}}$ et $\delta'_s(\text{CH}_3)_{\text{Si}}$, respectivement, les fréquences 1435 cm^{-1} et $1411\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$ de IV puis 1444 et $1418\text{--}1409 \text{ cm}^{-1}$ de VI; une raie Raman assez forte est en effet observée à 1414 cm^{-1} pour IV. Dans le cas des dérivés vinyliques I et III, nous attribuons par analogie les bandes $1441 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ à $\delta_a(\text{CH}_3)_{\text{Si}}$ et $1414 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ à $\delta'_s(\text{CH}_3)_{\text{Si}}$.

Les absorptions intenses observées à 1262 ± 2 et $1252 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ pour les composés I, III, IV et VI proviennent des vibrations de déformation $\delta_s(\text{CH}_3)_{\text{Si}}$, car elles sont absentes des spectres des molécules deutériées. La raie Raman de plus haute fréquence du dérivé I est dédoublée à -180° (Tableau 3). Il peut s'agir soit d'un effet de cristal, soit de la levée de dégénérescence du niveau E.

Dans le dérivé V, les fréquences 1030 , 1010 et 995 cm^{-1} sont dues aux déformations $\delta(\text{CD}_3)_{\text{Si}}$; nous conservons l'interprétation de Kozlova et al. [4] (Tableau 2). Les bandes à 1030 , 1009 et 997 cm^{-1} du composé II sont très intenses, ce qui suggère qu'elles correspondent simultanément à des vibrations du groupe vinyle, comme nous le verrons plus loin, et aux déformations $\delta(\text{CD}_3)_{\text{Si}}$.

(c) Vibrations de balancement ou "rocking" $r(\text{CH}_3)_{\text{Si}}$ et $r(\text{CD}_3)_{\text{Si}}$

Les deux fortes absorptions à 862 ± 4 et $845 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ des composés I, III, IV et VI sont attribuées aux "rockings" parallèles des CH_3 liés au silicium car le mouvement $r_{\parallel}(\text{CH}_3)$ a en général une fréquence supérieure à celle de $r_{\perp}(\text{CH}_3)$ [11–14]. Nous faisons correspondre les bandes situées vers 648 et 615 cm^{-1} dans les spectres des dérivés deutériés aux "rockings" $r_{\parallel}(\text{CD}_3)_{\text{Si}}$.

Nous situons les balancements perpendiculaires à $754 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ dans I et III et à 754 ± 2 et 747 cm^{-1} dans IV et VI, car ces bandes n'existent pas sur les spectres des molécules deutériées. Les mouvements $r_{\perp}(\text{CD}_3)_{\text{Si}}$ de ces composés sont observés vers 555 cm^{-1} (Tableaux 1 et 2). Cette attribution diffère de celle de Lazarev et al. [9] pour $r(\text{CH}_3)$ mais est en accord avec l'étude récente de Höfler [10].

(d) Vibrations de valence $\nu(\text{SiC}_3)$

Tous les auteurs [3, 7, 9, 15] attribuent la vibration de valence symétrique $\nu_s(\text{SiC}_3)$ à la raie Raman intense et polarisée située vers 610 cm^{-1} ; nous sommes en accord avec cette interprétation (Tableaux 1 et 2). Dans les composés deutériés, les bandes Raman les plus intenses de cette région [554 cm^{-1} (II) et 546 cm^{-1} (V)] sont également affectées à $\nu_s(\text{SiC}_3)$. L'effet isotopique important est confirmé par le calcul de vibrations [6].

TABLEAU 1

FREQUENCES ET ATTRIBUTIONS DES BANDES DES ENOXY-SILANES

(CH ₃) ₂ SiOCH=CH ₂ (I)			(CD ₃) ₂ SiOCH=CH ₂ (II) ^a			(CH ₃) ₂ SiOCD=CD ₂ (III)		
IR (e) ^b	Raman (h)	Attribution	IR	Raman (h)	Attribution	IR (e) ^c	Raman (h)	Attribution
3117 (11)	3120 (G)	$\nu_a(\text{CH}_2)$	3117 m	3116 (1.0)	$\nu_a(\text{CH}_2)$			
3048 (9)		$\nu(\text{CH})$	3050 ff	3049 (1.5)	$\nu(\text{CH})$			
3022 (12)	3023 (12 P)	$\nu_s(\text{CH}_2)$	3023 f	3023 (2)	$\nu_s(\text{CH}_2)$			
2965 (81)	2966 (23)	ν_a et $\nu_s(\text{CH}_3)\text{Si}$				2960 (263)	2962 (48) 2943 (e P)	ν_a et $\nu_s(\text{CH}_3)\text{Si}$
2904 (16)	2906 (43 P)	$\nu_s(\text{CH}_3)\text{Si}$				2930 (88)	2934 (34 P)	$\nu_s(\text{CH}_3)\text{Si}$
2810 (5)	2840 e					2902 e	2902 (100)	
						2873 (61)	2874 (42 P)	
						2862 e	2862	
							2792	
						2736 (16)	2732 (2)	$\nu_a(\text{CD}_2)$
						2350 (9)	2347	
							2338 (3)	
						2275 e	2273 e	$\nu(\text{CD})$
			2218 m	2222 (8)	ν_a et $\nu_s(\text{CD}_3)\text{Si}$	2262 (12)	2261 (16 P)	$\nu_s(\text{CD}_2)$
						2241 (17)	2224 e	
			2123 ff	2124 (16.5)	$\nu_s(\text{CD}_3)\text{Si}$	2216 (23)	2215 (3)	
						2178 (5)		
			1729 ff					
			1710 e			1580 e		$\nu(\text{C}=\text{C})$
			1680 e			1568 (528)	1567 (47 P)	$\nu(\text{C}=\text{C})$ (Im)
1633 (510)	1634 (33 P)	$\nu(\text{C}=\text{C})$	1631 FF	1630 (5)	$\nu(\text{C}=\text{C})$	1562 e		
1621 e ^d	1624 e	$\nu(\text{C}=\text{C})$ (Im) ^f	1618 e	1622 (~3) e	$\nu(\text{C}=\text{C})$ (Im)			
1646 f	1640 (2)		1655 f					
1463 (11)						1460 ff ^g	1463 ^g	
1443 (11)	1437 e	$\nu_a(\text{CH}_3)\text{Si}$	1447			1440 ff	1440	$\nu_a(\text{CH}_3)\text{Si}$
1417 (16)	1413 (9)	$\nu_s(\text{CH}_3)\text{Si}$				1410 ff	1410 (G)	$\nu_s(\text{CH}_3)\text{Si}$
1393 (36)	1397 e	$\delta(\text{C}=\text{CH}_2)$	1394 m	1392 (0.5)	$\delta(\text{C}=\text{CH}_2)$	1379 ff ^g	1360 e	
1330 (44) ^d		$\delta(\text{C}=\text{CH})$ (Im)	1334 e	1328 (~2)	$\delta(\text{C}=\text{CH})$ (Im)			
1316 (82)	1320 (36 P)	$\delta(\text{C}=\text{CH})$	1322 F	1320 (5.5)	$\delta(\text{C}=\text{CH})$			
1264 e ^f	1264 (5 P)					1298 ff	1300 (2) ^g	
1256 (555)		$\delta_s(\text{CH}_3)\text{Si}$				1262 e ^f	1259 (4 P)	
1203 e ^d	1204 (P) ^d	$\nu(\text{CO})$ (Im)	1201			1254 (595)	1250 e	$\delta_s(\text{CH}_3)\text{Si}$
1181 (655)	1181 (2 P)	$\nu(\text{CO})$	1179 FF			1176 (660)	1170	$\nu(\text{CO})$
			1120 e				1143 (2 P) ^g	
			1070 e					

TABLEAU 2

SPECTRES ET ATTRIBUTIONS DES TRIMETHYLMETHOXYISILANES

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$ (IV)			$(\text{CD}_3)_3\text{SiOCH}_3$ (V) ^d			$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCD}_3$ (VI) ^d		
IR	Raman (h)	Attribution	IR	Raman (h)	Attribution	IR	Raman (h)	Attribution
2958 F	2963 (42)	$\nu_{\text{as}} \text{ et } \nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{Si}$	2900 e	2955 f		2958 FF	2064 (10)	$\nu_{\text{a}} \text{ et } \nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{Si}$
2934 mF	2931 (28 P)	$2b(\text{CH}_3)\text{O}$	2935 m	2938 m P	$2b(\text{CH}_3)\text{O}$			
2898 m	2902 (100 P)	$\nu_{\text{a}}(\text{CH}_3)\text{Si}$	2900 e	2910 f		2899 F	2904 (10)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{Si}$
			2850 o	2869 m				
2826 mF	2831 (28 F)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{O}$	2830 m	2833 F P	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{O}$	2252 F	2258	$\nu_{\text{s}}(\text{CD}_3)\text{O}$
						2226 F	ν_{a}	
1473 e			2220 f	2219 F	$\nu_{\text{a}} \text{ et } \nu_{\text{s}}(\text{CD}_3)\text{Si}$	2203 F	2212	$\nu_{\text{as}}(\text{CD}_3)\text{O}$
1456 e	1465 (13 e)	$\delta_{\text{a}}(\text{CH}_3)\text{O}$	2120 ff	2122 FF P	$\nu_{\text{s}}(\text{CD}_3)\text{Si}$	2067 FF	2069 (10)	$\nu_{\text{s}}(\text{CD}_3)\text{O}$
1458 m	1456 (17)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{O}$				1456 f		
1452 mf		$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{O}$	1466 ff	1464 m	$\delta_{\text{a}} \text{ et } \delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{O}$	1444 m		$\delta_{\text{a}}(\text{CH}_3)\text{Si}$
1436 mf								
1411 f	1414 (18 P)	$\delta_{\text{a}}(\text{CH}_3)\text{Si}$				1418 m		$\delta_{\text{a}}(\text{CH}_3)\text{Si}$
1400 f		$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{Si}$				1409 m	1409 (3)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{Si}$
1322 ff		$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{Si}$						
1286 mf								
1260 F	1260 (16 P)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{Si}$				1262 e F	1264 (2)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{Si}$
1248 F	1251 (7)					1252 FF		
1188 mF	1191 (1)	$r_{\parallel}(\text{CH}_3)\text{O}$	1195 f		$r_{\parallel}(\text{CH}_3)\text{O}$	1192 e		
	1158 (1)	$r_{\perp}(\text{CH}_3)\text{O}$	1095 F	1095 f	$\nu(\text{CO})$	1127 FF		$\delta_{\text{s}}(\text{CD}_3)\text{O} \text{ et } \nu(\text{CO})$
1091 FF	1094 (10 P)	$\nu(\text{CO})$	1030 f	1030 m	$\delta_{\text{a}} \text{ et } \delta_{\text{s}}(\text{CD}_3)\text{Si}$	1080 FF	1079	
1054 e mf	1040 (1)		1010 FF	1004 m	$\delta_{\text{a}} \text{ et } \delta_{\text{s}}(\text{CD}_3)\text{Si}$			
1013 e				995 F	$\delta_{\text{s}}(\text{CD}_3)\text{Si}$			

866 ff	869 (7)	} $r_{II}(\text{CH}_3)\text{Si}$	873 ff	859 FF	} $r_{II}(\text{CH}_3)\text{Si}$
842 ff	843 (13)		842 ff	841 FF	
766 mF	752 (9)	} $r_I(\text{CH}_3)\text{Si}$	802 f	} $\nu(\text{SiO}) + \text{Comb.}$	} $r_I(\text{CH}_3)\text{Si}$
747 mF	721 (14)		734 f		
720 m	689 (25)	} $\nu(\text{SiO})$ ν_a et $\nu'_5(\text{SiC}_3)$	} ν_a et $\nu'_5(\text{SiC}_3)$	747 F	} $\nu(\text{SiO})$ ν_a et $\nu'_5(\text{SiC}_3)$
688 mf	663 (7)			700 m	
637 ff ^b	637 (4) ^b	} $\nu_g(\text{SiC}_3)$	} $r_{II}(\text{CD}_3)\text{Si}$ $r_I(\text{CD}_3)\text{Si}$ $r'_5(\text{SiC}_3)$	642 (2)	} $\nu_5(\text{SiC}_3)$
620 ff	601 (710 P)			610 f	
603 f	523 (3) ^b		546 F	598 f	
473 f	477 (0)				
330 mf	330 (14)	} $r_I(\text{SiC}_3)$ $r_{II}(\text{SiC}_3)$ $\delta_a(\text{SiC}_3)$ $\delta'_5(\text{SiC}_3)$ $\delta_3(\text{SiC}_3)$ $\delta(\text{SiOC})$	307 ff	} $r_I(\text{SiC}_3)$ $r_{II}(\text{SiC}_3)$ $\delta_a(\text{SiC}_3)$ $\delta'_5(\text{SiC}_3)$ $\delta_3(\text{SiC}_3)$	} $r_I(\text{SiC}_3)$
296 mf	296 (15)		265 ff		
245 ff	243 (9)		209 m	248 (1)	$\delta'_5(\text{SiC}_3)$
	211 (26)		179 F	216 (5)	$\delta_5(\text{SiC}_3)$
	178 (7)				

Les symboles ont la même signification que dans le Tableau 1. L_a hauteur relative des raies Raman du composé IV est calculée en prenant 100 pour la bande à 2902 cm^{-1} . ^a Les données expérimentales pour le composé V sont dues à Kozlova [4], celles du composé VI sont dues à Lazarev [5]. ^b Peuvent provenir d'impureté.

TABLEAU 3

 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}=\text{CH}_2$ ETAT SOLIDE

Les symboles ont la même signification que dans le Tableau 1

IR	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
3118 f	1450 f		945 F	950 (3)	628 ff	
3068 ff	1445 e		856 FF	856 (5)	618 f	620 (100)
3041 ff	1420 f		845 FF	845 (4)	515	
3017 ff	1405 ff			835 (25)	434 f	435 (32)
2968 m	1392 f		800 e		375	
2953 m	1315 m	1315 (39)	769 m	766 (7)	310 f	312 (5)
2926 ff	1310 e		755 m	758 (12)	303 e	
2903 ff	1265 e	1270 (4)	728 ff	728 (4)		293 (15)
2852 ff	1260 e		717 ff		285 f	
2800 ff	1252 FF		712 e	714 (4)	281 f	
1637 e	1180 FF		696 f	697 (18)	266	
1633 F	1029 F		692 f	691 (16)		236 (23)
1545 ff	1019 e		678 ff			212 (38)
						~140 e

Deux élongations résultant de la levée de dégénérescence de $\nu_a(\text{SiC}_3)$ [$\nu_a(\text{SiC}_3)$ et $\nu'_s(\text{SiC}_3)$] sont attendues, mais les interprétations de la littérature sont divergentes [5, 7, 9, 15]. Comme on observe une seule bande pour les molécules I, III, IV et VI et du fait que les spectres infrarouge et Raman de I réalisés à froid (Tableau 3) montrent un dédoublement de la bande à 690 cm^{-1} , nous attribuons à la fois à ν_a et $\nu'_s(\text{SiC}_3)$ les bandes à $683 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$. La levée de dégénérescence est donc peu importante. La faible absorption relevée à 680 cm^{-1} dans V pourrait correspondre aussi à ces mouvements.

(e) Vibrations de déformation $\delta(\text{SiC}_3)$ et $r(\text{SiC}_3)$

Les vibrations $\delta(\text{SiC}_3)$ et $r(\text{SiC}_3)$ sont attendues au-dessous de 400 cm^{-1} . La plus forte raie Raman de cette région, située vers $210 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ dans les molécules hydrogénées et à 179 cm^{-1} dans les dérivés deutériés, est attribuée à la déformation symétrique $\delta_s(\text{SiC}_3)$.

Les raies de diffusion relevées à $239 \pm 9 \text{ cm}^{-1}$ pour les composés hydrogénés peuvent être affectées à $\delta'_s(\text{SiC}_3)$. Dans le cas du dérivé IV, l'absorption à 245 cm^{-1} correspondrait alors à $\delta_a(\text{SiC}_3)$. Les molécules en $(\text{CD}_3)_3\text{Si}$ possèdent également à $205 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ une fréquence Raman qui peut provenir de $\delta'_s(\text{SiC}_3)$. La déformation $\delta_a(\text{SiC}_3)$ est observée à 220 cm^{-1} sur le spectre infrarouge de V. Dans les composés I-IV, en l'absence de données infrarouges dans le domaine de fréquences correspondant, on ne peut localiser $\delta_a(\text{SiC}_3)$ avec précision; ce mouvement doit cependant être très proche de $\delta'_s(\text{SiC}_3)$.

Nous affectons aux rockings $r(\text{SiC}_3)$ les suites relevées à 330 et $287 \pm 9 \text{ cm}^{-1}$ pour les molécules hydrogénées et 300 et $261 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ pour les deutériés.

(f) Vibrations de valence $\nu(\text{SiO})$

1. Alcoxysilanes. La fréquence du vibreur SiO des divers alcoxysilanes a été très discutée [4, 5, 15, 16]. Comme les vibreurs $\nu_a(\text{SiOSi})$ et $\nu_s(\text{SiOSi})$ se situent à 1051 et 522 cm^{-1} dans l'hexaméthylidisiloxane [8], on peut attendre $\nu(\text{SiO})$ vers 790 cm^{-1} .

Nous affectons à l'élongation $\nu(\text{SiO})$ de $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$ (IV) l'absorption moyenne à 720 cm^{-1} qui s'abaisse de 4 cm^{-1} dans un solvant polaire. Cette

vibration se retrouve à 700 cm^{-1} pour le dérivé deutérié VI. Le spectre infrarouge de $(\text{CD}_3)_3\text{SiOCH}_3$ (V) présente deux absorptions très intenses à 800 et 735 cm^{-1} qui ne peuvent provenir que d'une résonance de Fermi entre $\nu(\text{SiO})$ et l'une des combinaisons $[\nu_s(\text{SiC}_3) + \delta'_s(\text{SiC}_3)]$ ou $[\nu_s(\text{SiC}_3) + r(\text{SiC}_3)]$ car tous les modes attendus dans ce domaine de fréquences ont déjà été attribués et aucune isométrie de rotation n'est possible. Les combinaisons ci-dessus ont une fréquence trop élevée pour qu'il puisse y avoir une résonance dans le cas des molécules $(\text{CH}_3)_3\text{SiOR}$.

2. *Enoxysilanes*. L'attribution de $\nu(\text{SiO})$ est particulièrement difficile, car entre 700 et 900 cm^{-1} apparaissent des bandes intenses dues aux groupes vinyle et triméthylsilyle. Cette vibration ne peut être située vers 840 cm^{-1} dans les composés triméthylsiliés car on observerait alors un couplage avec un rocking parallèle $r_{\parallel}[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]$ se traduisant par un éclatement des niveaux [17, 18] ce que l'on n'observe pas.

Dans le spectre du composé I, seule la bande à 730 cm^{-1} (Tableau 1) peut alors être attribuée à $\nu(\text{SiO})$. Nous lui faisons correspondre la raie Raman à 709 cm^{-1} du composé III. La variation du nombre d'onde par deutériation est en accord avec celle observée pour les méthoxysilanes. Les variations de fréquence par changement de solvant sont difficiles à mettre en évidence en raison de la forte intensité des absorptions dues aux mouvements $r_{\perp}(\text{CH}_3)_{\text{Si}}$.

Dans le cas du dérivé II, nous devons admettre, comme pour V, une résonance de Fermi entre $\nu(\text{SiO})$ et l'une des combinaisons $[\nu_s(\text{SiC}_3) + \delta'_s(\text{SiC}_3)]$ ou $[\nu_s(\text{SiC}_3) + r(\text{SiC}_3)]$ conduisant aux deux absorptions intenses observées à 736 et 783 cm^{-1} . Les attributions des spectres des énoxysilanes dans la région $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ sont réunies dans le Tableau 4.

II. Groupes $\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ et $\text{O}-\text{CD}=\text{CD}_2$

Pour le groupe vinyloxy, on attend douze vibrations, dont certaines, sensibles à l'isométrie de rotation, pourront conduire à deux absorptions suffisamment séparées pour être observées.

Nous examinerons d'abord les spectres de l'isomère prépondérant. Nous

TABLEAU 4
ATTRIBUTIONS DANS LA REGION $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}=\text{CH}_2$ (I)		$(\text{CD}_3)_3\text{SiOCH}=\text{CH}_2$ (II)		$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCD}=\text{CD}_2$ (III)		Attributions
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
858				864	864	} $r_{\parallel}[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]$
849	844 835 ^a	839 830 ^e 783	842 787	846	847 838	
769 ^a	766 ^a				762	} $r(\text{CH}_3)_3\text{Si}$
755 ^a	758 ^a	736	740	755	749	
728 ^a	728 ^a				709	} $\nu(\text{SiO})$
717 ^a		713 ^a				
712 ^a	714 ^a					

^a -180° . ^b Comb. = $[\nu_s(\text{SiC}_3) + \delta'_s(\text{SiC}_3)]$ ou $[\nu_s(\text{SiC}_3) + \delta_s(\text{SiC}_3)]$.

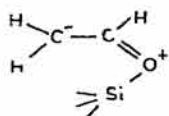
attribuerons, ensuite, les bandes qui disparaissent dans le spectre à froid du composé I.

(a) *Vibrations du squelette CCO*

A la vibration de valence $\nu(\text{C}=\text{C})$ correspond la forte absorption à $1632 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ qui s'abaisse à 1568 cm^{-1} par deutériation du groupe vinyle.

L'élongation $\nu(\text{CO})$ est attendue entre 1100 et 1200 cm^{-1} ; le composé I présente, dans cette région, une seule bande intense à 1181 cm^{-1} qui s'abaisse à 1175 cm^{-1} quand le solvant est polaire, nous l'attribuons à $\nu(\text{CO})$. Dans II et III nous faisons correspondre à cette vibration la bande intense située à $1175 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$.

La fréquence relativement élevée de cette vibration peut s'expliquer, comme dans le cas du méthoxyéthylène, par un certain caractère de multiplicité de la liaison C—O, dû à la participation de la forme limite ci-dessous:



Nous affectons à la déformation $\delta(\text{C}=\text{C}-\text{O})$, la seule absorption relevée entre 300 et 600 cm^{-1} et non attribuée au groupe $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$. Il lui correspond une raie Raman intense et polarisée. Elle se trouve à 439 (I), 429 (II) et 395 cm^{-1} (III).

(b) *Vibrations mettant en jeu les atomes d'hydrogène*

Vibrations de valence. Pour les composés hydrogénés I et II, on observe trois bandes à 3116 ± 2 , 3046 ± 4 et $3021 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, qui peuvent être attribuées respectivement à $\nu_a(=\text{CH}_2)$, $\nu(=\text{CH})$ et $\nu_s(=\text{CH}_2)$ par comparaison avec plusieurs travaux antérieurs sur le groupe vinyle [1,3,19,22,23].

Les spectres du composé III présentent au moins six bandes entre 2100 et 2400 cm^{-1} , certaines proviennent d'harmoniques ou de combinaisons. La raie Raman intense et polarisée relevée à 2261 cm^{-1} est attribuée à $\nu_s(=\text{CD}_2)$. En raison des rapports isotopiques, l'absorption à 2350 cm^{-1} peut correspondre à $\nu_a(=\text{CD}_2)$ et l'épaule à 2275 cm^{-1} à $\nu(=\text{CD})$.

Déformations planes. Les bandes à $1393 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ des dérivés hydrogénés, absentes du spectre du composé deutérié II, sont attribuées à $\delta(=\text{CH}_2)$. Le mouvement $\delta(=\text{CD}_2)$ est situé à 1013 cm^{-1} ($\rho = 1.37$).

La déformation $\delta(=\text{CH})$ correspond aux bandes à $1319 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$, moyennées en infrarouge, assez fortes et polarisées en Raman. Nous affectons à $\delta(=\text{CD})$ la raie polarisée à 994 cm^{-1} relevée dans le spectre de III.

Le Tableau 5 montre que cette interprétation est en accord avec celle proposée par Owen et al. [1] et Lazarev et al. [3] pour le méthoxyéthylène. Nous baserons par suite l'attribution des autres vibrations de déformation sur la comparaison avec ce composé.

La balancement $r(=\text{CH}_2)$ attendu entre 1000 et 1100 cm^{-1} correspond à la seule bande, 1018 cm^{-1} , présente dans cette région sur le spectre du composé I. Ce mouvement se retrouve à la même fréquence pour le dérivé II et s'abaisse à 904 cm^{-1} par deutériation pour III. La forte intensité en infrarouge de la vibration $r(=\text{CH}_2)$ ne semble pas provenir d'un couplage entre ce mouvement et l'élongation

TABLEAU 5

COMPARAISON DES ATTRIBUTIONS DES DEFORMATIONS DU GROUPE VINYLE

CH ₂ =CHCl [19] état gazeux	CH ₂ =CHOCH ₃ [1, 3]	CH ₂ =CHOSiR ₃ ^a	CD ₂ =CDO- Si(CH ₃) ₃	CD ₂ =CDCl [19] état gazeux	Attribution ^b
1374	1391	1393 ± 1	1041	1046	δ(CH ₂) ou δ(CD ₂)
1281	1324	1319 ± 3	994	984	δ(CH) ou δ(CD)
1036	1092 ^c 1012 ^d	1018	904	815 ^e 647	r(CH ₂) ou r(CD ₂)
943	966	946	755	730	bande [I]
897	814	837 ± 2	657	690	bande [II]
621	702	712 ± 1	554	491	bande [III]

^a Composés I et II (moyenne). ^b Selon nos notations. ^c Selon Owen [1]. ^d Selon Lazarev [3]. ^e Couplage r(CD₂) avec ν(CCl).

ν(C—O), car cette dernière conserve la même fréquence dans le composé deutérié sur le groupe vinyle et dans quelques énoxysilanes ne comportant pas de groupe vinyle [20].

Déformations hors du plan. Les déformations, *t*(=CH₂), *w*(=CH₂) et γ(=CH) sont fortement couplées et conduisent à trois modes habituellement notés [I], [II] et [III] [21]. Dans le cas du méthoxyéthylène, ils sont observés [1, 3] à 966, 814 et 702 cm⁻¹. Nous attribuons à la vibration [I] la bande située à 946 cm⁻¹ pour les composés I et II. Par deutériation ce mouvement pourrait se retrouver pour III dans le massif affecté à ν_a(SiC₃) et ν'_s(SiC₃).

La vibration [II] principalement *w*(=CH₂) correspond, dans (CD₃)₃-SiOCH=CH₂, à l'absorption située à 839 cm⁻¹. Pour (CH₃)₃SiOCH=CH₂ nous pouvons attribuer à ce mode la raie à 835 cm⁻¹ très nette à froid (Tableau 3). La fréquence de ce mouvement est trop élevée pour que son harmonique puisse conduire à une résonance de Fermi avec ν(C=C) (2 × 835 = 1670), comme c'est le cas pour de nombreux composés vinyliques [1, 21, 22, 23].

La vibration [III], attendue vers 700 cm⁻¹, pourrait correspondre à la bande relevée à 712 cm⁻¹ sur les spectres des molécules R₃SiOCH=CH₂ (R = CH₃, CD₃).

La comparaison du spectre du chlorure de vinyle deutérié avec celui de (CH₃)₃SiOCD=CD₂ (III) permet de situer dans ce dernier composé, le mode [II] à 657 cm⁻¹ et le mode [III] à 554 cm⁻¹. Les attributions des déformations du groupe vinyle sont rassemblées dans le Tableau 5 (voir également le Tableau 4).

III. Groupes O—CH₃ et O—CD₃

(a) Vibrations de valence ν(CH₃) et ν(CD₃)

Par analogie avec les résultats obtenus [24], pour l'éther mixte CH₃OCD₃, nous attribuons la suite Raman intense et polarisée située à 2832 ± 1 cm⁻¹ à la vibration ν_s(CH₃) et la raie de diffusion à 2067 cm⁻¹ du dérivé VI à ν_s(CD₃). Le rapport isotopique est nettement inférieur à la valeur attendue ce qui pourrait s'expliquer par une résonance de Fermi, fréquemment observée [24], entre ν_s(CH₃) et une harmonique 2δ(CH₃).

La position des vibrations ν_a(CH₃) et ν'_s(CH₃) n'est pas facile à déterminer. L'absorption à 2934 cm⁻¹, à laquelle correspond une raie polarisée, ne peut pro-

venir uniquement de ces mouvements car elle a été attribuée à l'harmonique $2\delta(\text{CH}_3)$ en résonance avec $\nu_s(\text{CH}_3)$.

Le mouvement $\nu_s'(\text{CD}_3)$ se trouve à 2252 cm^{-1} , mais il n'est pas possible de préciser la fréquence de $\nu_a(\text{CD}_3)$ en raison de la largeur du massif centré vers 2215 cm^{-1} en infrarouge (Tableau 2).

(b) Vibrations de déformation $\delta(\text{CH}_3)$ et $\delta(\text{CD}_3)$

Nous retenons pour $\delta_a(\text{CH}_3)$ et $\delta_s'(\text{CH}_3)$ les deux bandes situées à $1469 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$, absentes du spectre du dérivé deutérié, dans lequel nous n'avons trouvé aucune bande qui leur corresponde. Par contre, on peut attribuer l'absorption à 1127 cm^{-1} à la déformation $\delta_s(\text{CD}_3)$, couplée avec l'élongation $\nu(\text{CO})$ et la bande à 1458 cm^{-1} à $\delta_s(\text{CH}_3)$.

(c) Vibrations de balancement $r(\text{CH}_3)$ et $r(\text{CD}_3)$

La suite à $1192 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée au rocking $r_{\parallel}(\text{CH}_3)$ et l'absorption située à 924 cm^{-1} à $r_{\parallel}(\text{CD}_3)$. Ces fréquences sont un peu plus basses que celles de CH_3OCD_3 [13]. Dans cette dernière molécule $r_{\perp}(\text{CH}_3)$ a été situé à 1165 cm^{-1} et $r_{\perp}(\text{CD}_3)$ à 901 cm^{-1} ; nous faisons correspondre par suite la bande faible à 1158 cm^{-1} au rocking perpendiculaire du dérivé hydrogéné. L'intense absorption relevée à 859 cm^{-1} [$r_{\parallel}(\text{CH}_3)_{S_1}$] dans le composé VI peut masquer la vibration $r_{\perp}(\text{CD}_3)_O$.

(d) Vibration $\nu(\text{CO})$

La bande à 1091 cm^{-1} a été attribuée à la vibration $\nu(\text{CO})$ du composé hydrogéné car elle est la plus intense du spectre et sa fréquence diminue de 8 cm^{-1} quand on passe d'un solvant non polaire, CS_2 , à un solvant polaire, HCCl_3 . Dans la molécule deutériée V cette forte absorption se trouve à 1095 cm^{-1} . Les deux bandes intenses relevées dans le spectre de VI à 1127 et 1080 cm^{-1} doivent provenir d'un couplage entre $\nu(\text{CO})$ et $\delta_s(\text{CD}_3)_O$ comme l'a montré le calcul dans le cas des éthers oxydes [13].

IV. Autres vibrations

Les vibrations de torsion des groupes méthyles de toutes les molécules étudiées n'ont pas pu être observées; elles sont d'ailleurs toujours larges et faibles à l'état liquide. De même, nous n'avons pu situer les torsions autour des liaisons SiO et CO. Par contre, les bandes relevées à 185 cm^{-1} dans I et 178 cm^{-1} dans IV peuvent provenir de $\delta(\text{SiOC})$.

V. Isomérisation de rotation des énoxysilanes

L'enregistrement à basse température des spectres de $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}=\text{CH}_2$ a mis en évidence l'existence d'une isomérisation de rotation. Le faible nombre de bandes qui disparaissent à froid suggère, comme la diffusion Rayleigh dépolarisée [2], qu'il ne doit y avoir que deux conformères en quantité importante. Si l'isomère *s-trans* existe il ne doit pas représenter plus de 2 à 5%.

La comparaison avec les travaux concernant les éthers vinyliques [1, 29, 30] montre que les deux isomères doivent donner des couples de bandes de fréquences voisines pour un même mouvement moléculaire. C'est le critère que nous retenons pour effectuer notre attribution. Seule la vibration $\delta(\text{C}=\text{C}-\text{O})$ donne

TABLEAU 6

COMPARAISON DES SPECTRES DES DEUX ISOMERES DE ROTATION

Méthoxyéthylène [1]			Triméthylsiloxyéthylène		
<i>s-cis</i>	<i>gauche</i>	Attribution	Isomère (ϵ_a) ^b prepondérant	Isomère (ϵ_a) ^b minoritaire ^c	Attribution
6121 ^a	1640 ^a	$\nu(\text{C}=\text{C})$	1633 (510)	1621 ^e	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1324		$\delta(\text{C}=\text{C}-\text{H})$	1316 (62)	1330 (44)	$\delta(\text{C}=\text{C}-\text{H})$
1219	1138	$\nu_a(\text{COC})$	1181 (655)	1203 ^e	$\nu(\text{CO})$
1012		$r(\text{CH}_2)$ ^d	1018 (383)	987 (160)	$r(\text{CH}_2)$
966	~950 ^e	$\omega(\text{CH})$	946 (82)	960 (33)	bande [I]
814	830	$\omega(\text{CH}_2)$	835		bande [II]
585		$\delta(\text{C}=\text{C}-\text{O})$	438 (8)	532 (4)	$\delta(\text{C}=\text{C}-\text{O})$

^a Dans le trichloro-1,1,2 éthane. ^b ϵ_a = coefficient d'extinction moléculaire apparent. ^c Les bandes de l'isomère minoritaire du triméthylsiloxyéthylène disparaissent à froid. ^d Selon Lazarev [3]. ^e Selon Trofimov [29].

lieu à deux fréquences éloignées, relevées dans le cas du composé I à 532 cm^{-1} (disparaissant à froid) et à 438 cm^{-1} . Outre la variation de géométrie, cette diminution de fréquence peut provenir d'une modification importante de la conjugaison des doublets libres de l'oxygène avec la liaison π .

Le Tableau 6 permet de comparer les principaux dédoublements dus à l'isomérisation de rotation dans le triméthylsiloxyéthylène et dans le méthoxyéthylène, pour lequel la structure des deux conformères est connue [1, 25, 26, 27]. Dans le cas de I, pour l'isomère minoritaire le moins stable, nous avons choisi dans chaque couple de bandes, celle qui disparaissait à froid et qui était la plus faible. On observe alors comme pour le méthoxyéthylène que l'élongation $\nu(\text{C}=\text{C})$ est la plus élevée quand la vibration $\nu(\text{C}-\text{O})$ est la plus basse et que les fréquences sont tout à fait comparables. Par suite, l'isomère le plus stable de l'énoxysilane est l'isomère *gauche*, alors que c'est l'isomère *s-cis* pour la molécule carbonée, sans doute en raison de l'encombrement stérique. En effet, lorsque ce facteur est important, il y a prépondérance de la forme *gauche* pour des éthers vinyliques tels que l'éthoxy-1-propène *Z*: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHOCH}_2\text{CH}_3$ [28]; on constate parfois l'existence quasi exclusive de la conformation non plane comme dans le cas des molécules $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOC}_4\text{H}_9\text{-t}$ et $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOC}_5\text{H}_{11}\text{-t}$ [29].

Dans les molécules *s-cis*, l'abaissement de la fréquence $\nu(\text{C}=\text{C})$ provient d'une interaction entre les électrons π et les doublets libres de l'oxygène. Par contre seule la connaissance des constantes de force des liaisons CO et SiO permettrait de montrer s'il existe en outre dans le dérivé silicié une interaction avec les orbitales *d* du silicium.

Partie expérimentale

I. Origine des composés

Les composés I et III ont été préparés par action de l'éthanal, ou de l'éthanal-*d*₄, sur le bis(triméthylsilyl)acétamide [31].

Le composé I, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}=\text{CH}_2$, a également été synthétisé par action de l'éthanal sur le triméthylchlorosilane selon une méthode inspirée d'un brevet [32]. Le produit a ensuite été purifié par chromatographie préparative en phase

vapeur; ses caractéristiques sont identiques à celles données par d'autres auteurs [33, 34].

Le dérivé III, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCD}=\text{CD}_2$, préparé en très faible quantité n'a pu être parfaitement purifié; il contient des traces d'hexaméthylidisiloxane et de pentane. Nous avons vérifié que les bandes de ces composés ne sont pas gênantes; les plus intenses d'entre elles correspondent aux fréquences signalées dans le Tableau 1.

Le composé IV, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$, a été préparé par action du méthanol sur $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ en présence de diméthylaniline [35].

II. Enregistrement des spectres

Infrarouge

Nous avons utilisé les spectromètres infrarouges Leitz, Beckman IR12 ou Perkin-Elmer 225 et 180. Les composés ont été examinés en solution diluée, 0, ou 0.2 mol l^{-1} , dans divers solvants: CCl_4 , CS_2 , $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, HCCl_3 ou HCCl_2 . Les spectres de l'état solide ont été obtenus grâce à une cellule spéciale maintenue sous vide; elle comprend une face centrale en NaCl ou CsI refroidie par de l'air liquide. Lorsque l'équilibre thermique est atteint, le produit est projeté sur la face froide; il se solidifie instantanément. Nous avons quelquefois effectué un recuit afin de modifier les populations des isomères de rotation.

Raman

Les spectres de diffusion des composés liquides ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Raman Coderg type CH 1 à source laser He-Ne (6328 \AA). Le spectre de $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}=\text{CH}_2$ solide a été mesuré avec un appareil Coderg type PH 0 équipé d'un laser à argon ionisé (4880 \AA).

III. Résultats

Les résultats expérimentaux sont reportés dans les Tableaux 1, 2 et 3; nous avons joint les valeurs obtenues par Lazarev et al. pour $(\text{CD}_3)_3\text{SiOCH}=\text{CH}_2$ [3] et $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCD}_3$ [5] et par Kozlova et al. pour $(\text{CD}_3)_3\text{SiOCH}_3$ [4].

En ce qui concerne $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}=\text{CH}_2$, nos résultats sont pratiquement identiques à ceux de Lazarev [3] aussi bien en infrarouge, à l'état liquide et solide qu'en Raman à température ambiante. Cependant, nous n'observons pas dans le spectre infrarouge de l'état liquide les bandes très faibles signalées par cet auteur $1050, 1121, 1680, 1741$ et 2854 cm^{-1} . Nous n'observons pas non plus en Raman la très forte raie à 3045 cm^{-1} , mais nous relevons un épaulement à 185 cm^{-1} et de faibles raies à $309, 375, 402, 948, 987, 1019, 1181, 1204, 1437$ et 1540 cm^{-1} .

Il semble que le spectre Raman du composé solide, obtenu après un refroidissement lent, corresponde à un seul isomère de rotation. En effet, au cours du refroidissement, on observe un affinement des bandes, en particulier de celles à 620 et 600 cm^{-1} qui se séparent très nettement avant que la dernière ne disparaisse complètement. Seul reste alors le conformère le plus stable qui est déjà prépondérant à température ambiante.

Bibliographie

- 1 N.L. Owen et N. Sheppard, *Trans. Faraday Soc.*, 60 (1964) 634.
- 2 J. Dédier, M. Bordeau et E. Fraïnnet, Résultats non publiés.
- 3 A.N. Lazarev, I.S. Ignat'ev, L.L. Schukovskaya et R.I. Pal'chik, *Spectrochim. Acta*, 27 A (1971) 604.
- 4 N.V. Kozlova, V.P. Bazov, I.F. Kovalev et M.G. Voronkov, *Izv. Akad. Nauk Latv. SSR, Ser. Khim.*, (1971) 604.
- 5 A.N. Lazarev, C. Peuker et E.V. Koucharaskaia, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Materialy*, III (1967) 2029.
- 6 A. Marchand et M.T. Forel, *Bull. Soc. Chim. France*, sous presse.
- 7 A. Marchand, J. Valade, M.T. Forel, M.L. Josien et R. Calas, *J. Chim. Phys.*, 59 (1962) 1142.
- 8 A. Marchand, M.T. Forel, F. Metras et J. Valade, *J. Chim. Phys.*, 61 (1964) 343.
- 9 A.N. Lazarev et C. Peuker, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Materialy*, IV (1968) 1720.
- 10 F. Höfler, *Z. Naturforsch. A*, 27 (1972) 760.
- 11 S. Volf, Thèse 3ème cycle, Bordeaux 1970; M.T. Forel, S. Volf et M. Fouassier, *Ann. Chimie*, (1972) 295.
- 12 M. Fouassier et M.T. Forel, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. B*, 274 (1972) 73.
- 13 P. Labarbe, M.T. Forel et G. Bessis, *Spectrochim. Acta*, 24A (1968) 2165.
- 14 J. Kress et J. Guillermet, *J. Chim. Phys.*, 70 (1973) 374.
- 15 I.F. Kovalev, L.A. Ozolin, V.A. Arbuzova, I.V. Shevchenko, M.G. Voronkov et E.I. Lukevics, *Izv. Akad. Nauk Latv. SSR, Ser. Khim.*, (1970) 533.
- 16 R. Forneris et E. Funk, *Z. Elektrochem.*, 62 (1958) 1130.
- 17 C. Peuker et A.N. Lazarev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Materialy*, IV, (1968) 1717.
- 18 F. Duboudin, Thèse Bordeaux, 1973.
- 19 Z. El-Sabban et B.J. Zwolinski, *J. Mol. Spectry.*, 27 (1968) 1.
- 20 J. Dédier, M.T. Forel, E. Fraïnnet, Résultats non publiés.
- 21 W.J. Potts et R.A. Nyquist, *Spectrochim. Acta*, 9 (1959) 679.
- 22 M.I. Batuev, E.N. Prilezhaeva et M.F. Shostakovskii, *Bull. Acad. Sci., URSS, Classe Sci. Chim.*, (1947) 123.
- 23 Y. Mikawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 29 (1956) 110.
- 24 J. Derouault, J. Le Calvé et M.T. Forel, *Spectrochim. Acta*, 28A (1972) 359.
- 25 P. Cahill, L.P. Gold et N.L. Owen, *J. Chem. Phys.*, 48 (1968) 1620.
- 26 M.J. Aroney, R.J.W. Le Fevre, G.L.D. Ritchie et J.D. Saxby, *Austral. J. Chem.*, 22 (1969) 1539.
- 27 N.L. Owen et H.M. Seip, *Chem. Phys. Letters*, 5 (1970) 162.
- 28 F. Marsault-Herail, G.S. Chighen, J.P. Dore et M.L. Martin, *Spectrochim. Acta*, 29A (1973) 151.
- 29 B.A. Trofimov, N.I. Shergina, A.S. Atavin, E.I. Kositsyna, A.V. Gusarov et G.M. Gavrilova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1972) 116.
- 30 B.A. Trofimov, N.I. Shergina, A.S. Atavin, E.I. Kositsyna, A.V. Gusarov et G.M. Gavrilova, *Zh. Prikl. Spektrosk.*, 14 (1971) 282.
- 31 J. Dédier et E. Fraïnnet, Résultats non publiés.
- 32 Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, FR. 1436568 (1965).
- 33 M.F. Shostakovskii et V.M. Vlasov, URSS 132223, (1960).
- 34 M.F. Shostakovskii, V.M. Vlasov et N.E. Dzhakson, *Sb. Nauchn. Rabot. Yaroslavsk. Med. Inst.*, 22 (1959) 515.
- 35 (a) R.O. Sauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66 (1944) 1707;
(b) A.P. Kreskhov, L.V. Myshlyayeva et L.M. Khananashvili, *Zh. Obshch. Khim.*, 28 (1958) 2112.