

Journal of Organometallic Chemistry, 118 (1976) 27–39
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SPECTRES DE VIBRATION DE COMPOSES ORGANIQUES DES ELEMENTS DE LA COLONNE IVB

IX *. DERIVES ORGANOMETALLIQUES A LIAISONS METAL–AZOTE: N-TRIMETHYLSILYL-, TRIETHYLGERMYL-, ET TRIBUTYLSTANNYL-PYRAZOLES

ANNETTE MARCHAND,

*Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain, associé au
 C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence (France)*

MONIQUE RIVIERE-BAUDET,

*Laboratoire de Chimie des Organominéraux, Université Paul Sabatier, 118, Route de
 Narbonne, 31077 Toulouse (France)*

et ROGER GASSEND

*Laboratoire des Organométalliques, Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme,
 13397 Marseille (France)*

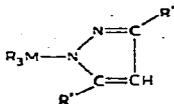
(avec la collaboration technique de MARIA-HELENE SOULARD)

Fédération des Laboratoires Organométalliques du Sud, RCP No. 384 (France)

(Reçu le 4 mars 1976)

Summary

The infrared and Raman spectra of organometallic compounds with a pyrazole ring, such as:

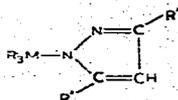


where $R_3M = Me_3Si$ (I), Et_3Ge (II, III), $n-Bu_3Sn$ (IV) were examined. Most of the important bands are assigned and discussed especially those vibrations characteristic of pyrazole rings and of M–N bonds.

* Pour la partie VIII, voir réf. 1.

Résumé

Les dérivés organométalliques comportant un noyau pyrazole de type:



où $R_3M = \text{Me}_3\text{Si}$ (I), Et_3Ge (II,III) et $n\text{-Bu}_3\text{Sn}$ (IV) ont été examinés par spectrographies infrarouge et Raman. Les attributions des principales bandes observées ont été discutées en particulier, celles correspondant aux vibrations du noyau pyrazole et à celles des liaisons $M-N$.

Introduction

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une étude des dérivés organométalliques à liaison métal-azote afin de réaliser une comparaison de leurs spectres de vibration en relation avec la structure et la réactivité.

Les renseignements que donne la bibliographie sur la position des vibrateurs $M-N$ ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) couvrent un domaine de fréquences très variable suivant les auteurs. Aussi, dans un article précédent [1], certains d'entre nous ont-ils présenté les résultats spectroscopiques concernant les trialkylgermyl- et les bis(trialkylgermyl)-amines afin d'identifier le mode de vibration $\nu(\text{GeN})$ dans ces molécules.

Disposant de quelques dérivés du silicium, du germanium et de l'étain comportant un noyau pyrazole, il nous a paru intéressant de les examiner en détail par spectrographies infra-rouge et Raman dans le but de mettre en évidence les vibrations caractéristiques des différents groupements présents et de préciser la position des vibrateurs $M-N$.

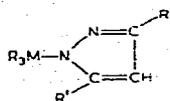
La liste des composés étudiés est indiquée sur le Tableau 1.

Etant donnée la très grande sensibilité de ces composés à l'hydrolyse, nous avons pris les précautions nécessaires et nous avons enregistré les spectres infrarouges des dérivés en solution dans des solvants appropriés, afin de réduire les possibilités d'autoassociation.

(suite à la p. 33)

TABLEAU 1

LISTE DES COMPOSES ETUDIÉS DE TYPE



No	M	R	R'
I	Si	Me	H
II	Ge	Et	H
III	Ge	Et	Me
IV	Sn	n-Bu	H

Attributions	(I)		(II)		(III)		(IV)	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
$\nu(\text{Bu})$	e 1281						1291 mf	1291 mFP
$\delta(\text{CH})$ cycle	1277 mF	1279 FP	1268 F	1270 FFP			1261 mF	1265 FFP
$\delta_s(\text{CH}_3)/\text{Si}$	1256 F	1258 f					1249 mf	e 1246 mf
$\bar{\nu}(\text{CH}_2)\text{Ge}$ et $\nu(\text{CH}_2)\text{Ge}$			1236 m	1231 FP	1251 ff	1226 mP		
$\nu(\text{Bu})$					1230 f		1180 f	1179 m
Respiration cycle	1170 F	1172 mFP	1167 mF	1170 m			1160 mf	
	1133 ff	1150 mf	1159 F	1161 FP	1145 ff	1019 FP	1148 mF	1156 FFP
$\nu(\text{CH}_3)$ cycle					1121 mF	1127 f		
$\nu(\text{CH}_3)/\text{C}$	1072 mF	1078 m	1066 F	1066 FP	1087 ff		1075 mf	1080 mf
$\delta(\text{CH})$ cycle							1059 mF	1059 mFP
$\nu(\text{Bu})$								1046 m
$\delta(\text{CH})$ cycle	1032 mF	1037 mf	1036 F	1033 mF			e 1035 mf	1031 f
$\nu(\text{CH}_3)/\text{C}$			e 1026 m		1026 mf	e 1029 m	1026 F	1026 f
$\nu(\text{CH}_3)/\text{Et}$			1013 mF	1017 mP	1016 mF	e 1029 m		
$\nu(\text{CH}_3)/\text{C}$					1010 mF	1019 FP	1002 f	
Δ_1 cycle?	950 ff	951 mP	975 mf	976 mF	970 m	974 m	916 mf	962 f
	932 ff		943 mf	941 FP	775 m	775 f	938 mf	936 mFP
Δ_2 cycle?	918 f	921 mf	917 mf	917 m	748 mf	748 mf	961 mf	915 f
$\nu(\text{Bu})$							877 m	882 mFP
$\nu(\text{CH})$ cycle	880 mf	852 f	872 m		853 mf		870 m	874 m
$\nu(\text{CH}_3)/\text{Si}$	849 FF							
$\nu(\text{CH})$ cycle	826 ?		851 m	830 f			841 f	844 mf
$\nu_1(\text{CH}_3)/\text{Si}$	761 mF	767 f	833 mf				770 ff	
$\nu(\text{CH})$ et $\nu(\text{CH}_3)$	750 m	704 mf	744 F				745 F	748 f
	702 ff							

$r(\text{CH}_2)\text{Ge,Sn}$	699 m e 671 mf e 660 f 620 m	702 mF e 669 f	696 mf 668 mf 649 fP	701 f 671 mf 649 fP
cycle	619 mf 636 mf	622 f 638 FFP	666 f 644 f	624 mf
$\nu_s(\text{SiC}_3)$ et $\nu(\text{SiN})$			600 mf	590 FP
$\nu_a(\text{GeC}_3)$ et $\nu_g(\text{GeC}_3)$	591 mF 545 f	590 F 545 FFFP	588 F 546 FFP	
$\nu_a(\text{GeC}_3)$ et $\nu(\text{GeN})$			522 mf	
ν_a et $\nu_g(\text{SnC}_3)$			460 f	507 FP 455 f
$\nu_s(\text{SnC}_3)$			443 mf 424 f	446 f 432 f
$\nu(\text{Bu})$	440 m	440 FP 414 f	420 f 400 f	408 mFP 390 mP 333 f
cycle ?	e 403 f		356 f 342 mFP	
$r_L(\text{SiC}_3)$ et $\delta(\text{SiN})$	335 f e 310	331 mP 286 f	288 mf	290 mf
$r_T(\text{SiC}_3)$ et $\gamma(\text{SiN})$	299 mf	286 f	288 mf	280 mf
$\delta(\text{SnN})$			275 mF 226 f	278 mf
$\delta_a(\text{SiC}_3)$	275 mf	279 f		
$\delta'_s(\text{SiC}_3)$			234 mP	238 mf
$\delta_g(\text{SiC}_3)$				
$\gamma(\text{SnN})$				206 mf
$\delta(\text{SiN})$ et $r_L(\text{SiC}_3)$			196 F	
$\delta_g(\text{GeC}_3)$		193 f		
$r_T(\text{SiC}_3)$ et $\gamma(\text{SiN})$		181 f	180 f	183 f

(ν en cm^{-1} ; FF très fort; F fort; mf moyennement fort; m moyen; mf moyennement faible; f faible; ff très faible; P polarisée; l large; e épaulement; ν valence; δ , γ , Δ , Γ , ω déformations; r rocking; $\bar{\omega}$ wagging; $\nu(\text{Bu})$ ν du butyle.

TABLEAU 3.
COMPARAISON DES FREQUENCES OBSERVEES AU-DESSOUS DE 620 cm^{-1} ET ATTRIBUTIONS PROPOSEES POUR DES DERIVES
TRIMETHYLSILILIES (ν en cm^{-1})

Me ₃ SiOMe [3]		Me ₃ SiNMe ₂ [9]		Me ₃ SiN 		Me ₃ SiNHSiMe ₃ [14,15]	
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
608 f	601 FFP	671 f 582 mf	589 FFP	536 m 636 m 440 m	638 FFP 440 FP		
390 mf	330 m	372 m 330 f 310 m 303 m	371 mP 336 f 311 ^a	403 f 395 f			
296 mf 260 m	296 m 243 m 211 F 211 F	240 f	248 m 245 m 230 ^a 219 F	299 mf 276 mf	304 f 279 f 223 F 217 F		
	178 m		195 F		200 f		
			136 ^a		184 f		

^a Fréquence observée à -180°C .

Attributions

Me₃SiNHSiMe₃ [14,15]

IR

Raman

$\nu(\text{SiN})$
 $\nu_8(\text{SiC}_3)$ et $\nu_8(\text{SiNSi})$
 cycle?
 $\delta(\text{CNC})$
 $r_1(\text{SiC}_3)$ et $\delta(\text{SiN})$
 $i(\text{CH}_3)\text{N}$
 $r_7(\text{SiC}_3)$ et $\gamma(\text{SiN})$
 $\delta_7(\text{SiC}_3)$
 $\delta_8(\text{SiC}_3)$
 $\delta_9(\text{SiC}_3)$
 $i(\text{CH}_3)\text{O}$
 $\delta(\text{SiN})$ et $r_1(\text{SiC}_3)$
 $\delta(\text{SiOC})$
 $\delta(\text{SiNSi})$
 $\gamma(\text{SiN})$ et $r_7(\text{SiC}_3)$

Vibrations des groupes aliphatiques liés aux différents éléments

Avant d'étudier les vibrations provenant des noyaux pyrazoles, nous caractériserons rapidement les vibrations propres aux groupes aliphatiques R liés aux différents éléments M.

(A) *Dérivé silicié (I)*. Par analogie avec les résultats obtenus pour des dérivés triméthylsiliciés [2,3] et confirmés par le calcul des modes normaux de vibration [4], nous proposons les attributions indiquées sur le Tableau 2.

(B) *Dérivés germaniés (II et III)*. L'identification des vibrations caractéristiques des groupes éthylés liés à un atome de germanium a fait l'objet de plusieurs publications [5-7]. Nous avons repéré sur les spectres des composés II et III les principales bandes dues à la présence des groupes Et_3Ge (Tableau 2).

(C) *Dérivé stannique (IV)*. L'étude [8] relativement ancienne, des vibrations des tributyletains a permis d'identifier sur les spectres de IV un certain nombre de bandes que nous avons notées: $\nu(\text{Bu})$, ainsi que celles relatives à $\nu(\text{SnC}_3)$.

Vibrations des groupes M—N

Pour les quatre molécules, on attend théoriquement en l'absence de tout couplage, une vibration de valence $\nu(\text{MN})$ et deux vibrations de déformation que nous appellerons $\delta(\text{MN})$ et $\gamma(\text{MN})$.

(A) $M = \text{Si}$. Le calcul des modes normaux de vibration du composé $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ [9] a conduit aux résultats suivants: les fréquences expérimentales 671 et 589 cm^{-1} ont pour origine les vibrations de valence $\nu(\text{SiN})$ et $\nu_s(\text{SiC}_3)$ légèrement couplées entre elles.

Les modes $\delta(\text{SiN})$ et $\gamma(\text{SiN})$ ne sont pas purs mais couplés respectivement avec les "rockings" $r_{\perp}(\text{SiC}_3)$ et $r_{\parallel}(\text{SiC}_3)$; ils donnent lieu aux deux couples de bandes observées: 336-195 cm^{-1} et 248-136 cm^{-1} (Tableau 3).

Pour la molécule siliciée I, nous attribuons à la vibration $\nu(\text{SiN})$ l'absorption observée à 636 cm^{-1} et à $\nu_s(\text{SiC}_3)$ la raie Raman forte et polarisée 638 cm^{-1} .

Nous faisons correspondre à l'ensemble $\delta(\text{SiN})-r_{\perp}(\text{SiC}_3)$ les fréquences 335 et 200 cm^{-1} et à l'ensemble $\gamma(\text{SiN})-r_{\parallel}(\text{SiC}_3)$ les fréquences 299 et 184 cm^{-1} par analogie avec $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ et Me_3SiOMe [4]. La raie à 217 cm^{-1} est affectée à $\delta_s(\text{SiC}_3)$ en accord avec d'autres dérivés siliciés [3,4].

(B) $M = \text{Ge}$. La détermination du champ de force de valence du dérivé $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$ [9] a montré que les élongations $\nu(\text{GeN})$ et $\nu_s(\text{GeC}_3)$ étaient très couplées et participaient aux modes normaux 578 et 555 cm^{-1} . Dans le cas de $\text{Et}_3\text{GeNMe}_2$, ce sont les bandes situées à 573 et 534 cm^{-1} qui correspondent à ces mêmes mouvements. La position des vibrations $\delta(\text{GeN})$ et $\gamma(\text{GeN})$ n'a pu être déterminée en l'absence de données expérimentales précises dans le domaine spectral inférieur à 200 cm^{-1} .

Dans le cas des dérivés II et III, nous faisons correspondre les bandes à 590 ± 2 cm^{-1} aux couples $\nu_s(\text{GeC}_3)-\nu(\text{GeN})$ en même temps qu'aux vibrations $\nu_a(\text{GeC}_3)$ et $\nu_s'(\text{GeC}_3)$, et les fortes raies Raman situées à 545 ± 1 cm^{-1} à l'ensemble $\nu_s(\text{GeC}_3)$ et $\nu(\text{GeN})$ par analogie avec les résultats précédents [1,9].

(C) $M = \text{Sn}$. Lors de l'étude des modes de vibration du motif $\text{C}_3\text{SnN}(\text{CH}_3)_2$, la vibration $\nu(\text{SnN})$ a été calculée à 593 cm^{-1} et les déformations δ et $\gamma(\text{SnN})$ à 277 et 201 cm^{-1} [8].

Par analogie avec ces résultats, nous retenons pour $\nu(\text{SnN})$ la forte raie Raman située à 590 cm^{-1} sur le spectre de IV et les bandes à 278 et 206 cm^{-1} pour δ et $\gamma(\text{SnN})$.

Vibrations caractéristiques des noyaux pyrazoles

(A) Etude théorique

Les spectres infrarouges du pyrazole en phase vapeur, à l'état solide et en solution ont été étudiés et discutés par Zecchina [11]. Nous avons utilisé ces résultats ainsi que ceux de Perchard sur l'imidazole [12] pour proposer une attribution des bandes du noyau pyrazole.

Nous avons admis que le cycle restait plan dans nos molécules, ce qui devrait donner lieu à 13 vibrations de type A' et 5 vibrations de type A'' réparties comme suit: deux déformations dans le plan Δ , une vibration dite "respiration" R , quatre vibrations de valence dans le plan ω , trois $\nu(\text{CH})$, et trois $\delta(\text{CH})$. Pour la classe A'' , on attend deux déformations du cycle hors du plan et trois $\gamma(\text{CH})$.

(B) Résultats expérimentaux et discussion

Les Fig. 1 et 2 montrent que les spectres infrarouges des composés I, II et IV présentent de grandes analogies alors que ceux des dérivés germaniés II et III sont assez différents.

Nous identifions donc les bandes du cycle pyrazolé dans les composés comportant ce noyau non substitué et nous étudierons séparément le dérivé germanié III en le comparant au 3,5-diméthylpyrazole [10,11].

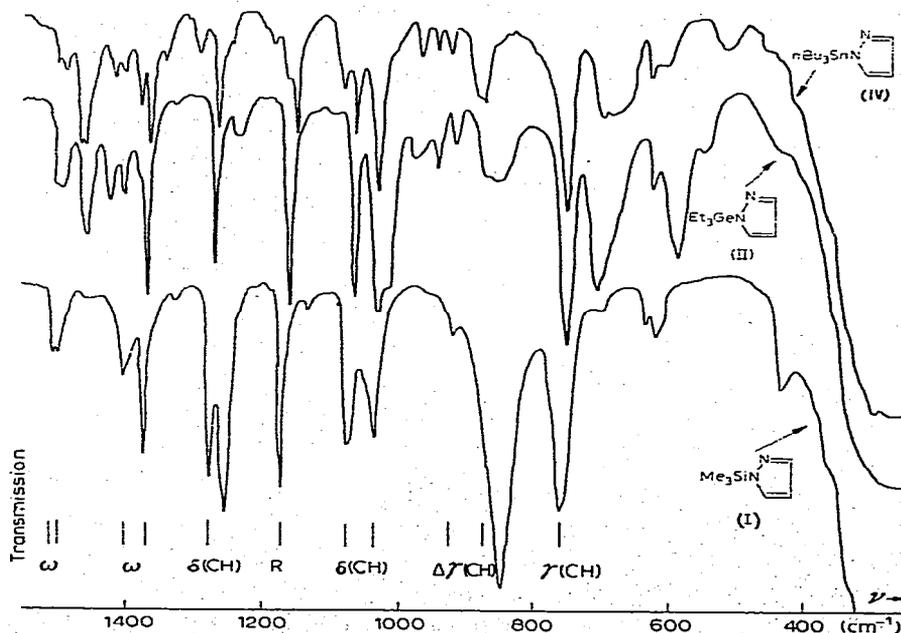


Fig. 1. Spectres infrarouges entre 1500 et 400 cm^{-1} des dérivés I—III à l'état liquide pur.

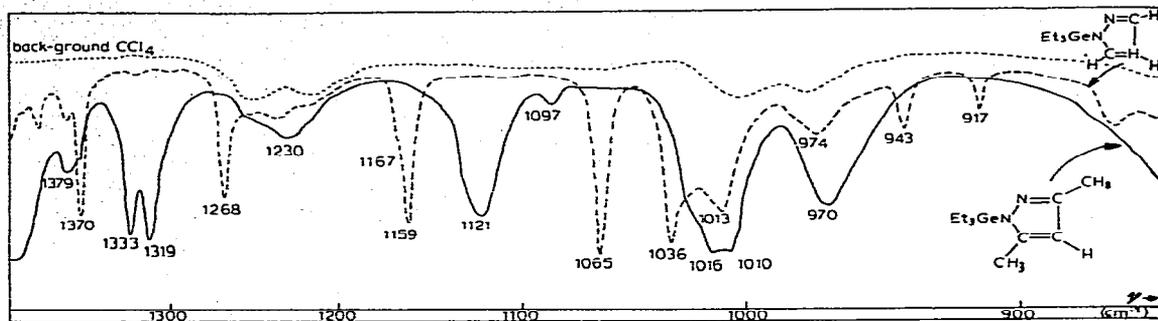


Fig. 2. Comparaison entre 1350 et 850 cm^{-1} des spectres infrarouges des dérivés du germanium II et III mis en solution dans CCl_4 (C 0.1 M; épaisseur de cellule 0.1 mm).

Nous avons ainsi pu mettre en évidence plusieurs suites de bandes observées sur les spectres des différents composés et qui n'avaient pas encore reçu d'attribution.

Zecchina [11] attribue aux quatre vibrations du noyau de type A' et noté ω les bandes à 1530, 1446, 1394 et 1359 cm^{-1} dans le pyrazole et à 1508, 1423, 1380 et 1316 cm^{-1} dans le *N*-deutéropyrazole. On peut noter que la substitution sur l'azote d'un hydrogène par un deutérium entraîne une diminution des fréquences.

Dans nos composés, nous pensons que les suites 1499 \pm 5, 1412 \pm 12, 1378 \pm 4 et 1317 \pm 11 cm^{-1} ont la même origine.

En effet, on n'observe aucune bande vers 1530 cm^{-1} pour I, II et IV, mais un doublet vers 1500 cm^{-1} dont l'une des composantes serait due à ω_1 . Il en est de même pour l'absorption à 1535 cm^{-1} dans III, par analogie avec le 3,5-diméthylpyrazole dans lequel Zecchina situe la plus haute vibration ω à 1596 cm^{-1} .

Dans le cas du dérivé silicié, nous hésitons entre 1412 et 1402 cm^{-1} pour ω_2 , la première de ces bandes correspondant déjà à $\delta_s'(\text{CH}_3)_{\text{Si}}$. Pour respecter l'abaissement de fréquences dû à la substitution, on pourrait retenir les raies Raman à 1423 (I), 1404 (II) et 1400 cm^{-1} (IV). Les bandes à 1423 \pm 1 cm^{-1} des dérivés germaniés proviennent de $\delta(\text{CH}_2)_{\text{Ge}}$ comme dans les alcoxytriéthylgermaniums [6]. Si dans les composés II à IV, il est normal de pointer une ou plusieurs bandes de fréquences voisines de 1375 cm^{-1} et affectées aux déformations symétriques des méthyles liés au carbone, dans le cas du dérivé silicié, par contre, aucune bande n'est attendue dans cette région. Pour cette raison, nous avons attribué la suite à 1378 cm^{-1} au mode ω_3 du cycle.

Nous avons affecté à la vibration ω_4 les faibles bandes observées à 1317 \pm 11 cm^{-1} car leurs fréquences diminuent quand on augmente la masse du substituant de l'azote, ce que l'on peut noter sur le Tableau 4 dans le cas des pyrazoles.

La vibration dite "respiration" du cycle *R* correspond toujours à une raie Raman intense et polarisée: elle est située à 1121 cm^{-1} dans le pyrazole.

Nous attribuons à ce mode les bandes Raman intenses et polarisées observées à 1172 (Si) I, 1161 (Ge) II, 1156 cm^{-1} (Sn) IV. Par analogie avec le 3,5-diméthylpyrazole où *R* est abaissée à 965 cm^{-1} , nous retenons pour le dérivé III la seule raie Raman forte et polarisée de la région: 1019 cm^{-1} .

On constate que dans nos composés la respiration du cycle se situe toujours à

TABLEAU 4

ATTRIBUTIONS DES FREQUENCES FONDAMENTALES DU NOYAU PYRAZOLE POUR DIFFERENTS COMPOSES (ν en cm^{-1} , P ñ polarisée.)

	Pyrazole [11]	N-deutéro- pyrazole [11]	N-deutéro- imidazole [12]	Dérivés I, II, IV (présent travail)	3,5-diméthyl pyrazole [11]	Dérivé III (présent travail)
	gaz IR	sol. CCl_4 IR	sol. H_2O IR ou R	liquide IR ou R	sol. CCl_4 IR	liquide IR ou R
A' $\nu(\text{CH})$	3140	3124	3140	3132 ± 3	3139	
$\nu(\text{CH})$	3074	3079	3120	3097 ± 2		3116
ω_1	1530	1508	1506 P	1499 ± 5	1596	1535
ω_2	1446	1423	1485 P	1412 ± 12	1478	1416
ω_3	1394	1380	1359 P	1378 ± 4	1409	1379
ω_4	1359	1316	1323 P	1317 ± 11	1312	1319
R	1121	1139	1136 P	1172—1156	965	1019
$\delta(\text{CH})$	1253	1212	1252 P	1271 ± 6		
$\delta(\text{CH})$	1057	1066	1106	1069 ± 10		
$\delta(\text{CH})$	1021	1025	1069	1036 ± 4	1014	1029
Δ_1	931	915	948	944 ± 8	783	775
Δ_2	910	900	862		739	748
A'' $\gamma(\text{CH})$	879	879	904	875 ± 5	854	853
$\gamma(\text{CH})$	833	838	830	834 ± 8		
$\gamma(\text{CH})$	744	743	747	747 ± 3		
Γ'	668	664	660	669 ± 3	667	666
Γ''	612	614	615	$622 \pm 3?$	647	644

une fréquence supérieure à celle des pyrazoles non métallés alors que l'introduction d'un substituant MR_3 du fait de sa masse devrait provoquer un abaissement de fréquence. Cependant, comme les groupements substituants possèdent des vibrations de basse fréquence, ce mode de respiration peut être fortement modifié ce qui peut exalter sa fréquence. Cette augmentation pourrait aussi provenir de l'effet électronique des substituants MR_3 . Seul, un calcul des modes normaux de vibration pourrait résoudre ce problème en séparant les effets électroniques des effets mécaniques.

L'identification des vibrations de déformation de la chaîne Δ (dans le plan) n'est pas très sûre dans le cas des pyrazoles. Zecchina [11] propose les bandes 931 et 910 cm^{-1} par analogie avec d'autres dérivés hétérocycliques dont l'imidazole.

Pour cette molécule, Perchard [12] montre que les déformations planes sont plus ou moins couplées avec d'autres vibrations et que l'une d'elles est sensible à la deutériation sur l'azote.

On peut alors proposer de faire correspondre à une vibration Δ la suite Raman à $944 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$. Pour l'autre vibration, nous ne précisons pas, car dans le cas du triiodo-2,4,5 imidazole, son attribution n'est pas donnée.

D'autre part, le Tableau 4 montre que les vibrations Δ sont très perturbées par la présence de méthyles sur le cycle puisque dans le 3,5-diméthylpyrazole en phase solide elles se situent à 783 et 739 cm^{-1} [11]. Les bandes 775 et 748 cm^{-1} du dérivé III, qui n'ont pas reçu d'attribution, auraient la même origine Δ_1 et Δ_2 .

Nous affectons aux vibrations de valence $\nu(\text{CH})$ les bandes situées à 3132 ± 3 et $3098 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ dans I, II et IV, et à 3116 cm^{-1} dans III. Les absorptions ob-

servées à 3055 cm^{-1} ne sont pas dues à $\nu(\text{CH})$ car dans le thiazole [13] et l'imidazole [12], on n'a pas d'aussi basses fréquences.

Trois suites de bandes intenses, dont les fréquences décroissent avec la masse de l'élément M et qui n'apparaissent pas sur les spectres du composé III nous semblent provenir des modes $\delta(\text{CH})$. Elles sont situées à 1271 ± 6 , 1069 ± 10 et $1034 \pm 3\text{ cm}^{-1}$. Les deux dernières ont des fréquences voisines de celles observées dans les pyrazoles mais la troisième est à une fréquence de 20 cm^{-1} plus élevée peut-être du fait d'un couplage avec le respiration du cycle. On a vu que cette dernière vibration se situe à une fréquence supérieure à celle que ne laissait prévoir la présence d'un atome métallique sur le noyau pyrazole.

Dans le composé III, la bande Raman à 1029 cm^{-1} correspond à $\delta(\text{CH})$; cette position est 15 cm^{-1} plus haute que dans le 3,5-diméthylpyrazole vraisemblablement par suite du même couplage que ci-dessus.

Le même raisonnement nous incite à affecter à $\gamma(\text{CH})$ les bandes à 875 ± 5 , 834 ± 8 et $747 \pm 3\text{ cm}^{-1}$ absentes des spectres de III. Remarquons que la fréquence de la deuxième suite augmente en même temps que la masse de l'élément comme c'était déjà le cas dans les pyrazoles.

Pour le 3,5-diméthylpyrazole germanié, $\gamma(\text{CH})$ est à 853 cm^{-1} par analogie avec le pyrazole substitué par des méthyles.

Des deux dernières vibrations Γ du noyau pyrazole la première correspond à la suite $669 \pm 3\text{ cm}^{-1}$ et la seconde à $622 \pm 3\text{ cm}^{-1}$. On remarque que dans III, elle s'élève à 643 cm^{-1} comme dans le 3,5-diméthylpyrazole.

Cette attribution n'est pas du tout sûre. La suite à $440 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ pourrait peut-être provenir du couplage de Γ avec des vibrations (M—N) mais en l'absence de calcul de modes normaux de vibration, nous ne pouvons pas le confirmer.

Conclusion

Cette étude montre que la plupart des bandes du cycle des dérivés non métallés se retrouvent sur les spectres des composés étudiés I—IV; le métal ne semble donc pas avoir d'influence importante sur les vibrations du cycle à l'exception de quelques modes tels que les déformations et la respiration du cycle.

Il a été montré par RMN [16,19,20] qu'il peut y avoir un réarrangement intramoléculaire des noyaux pyrazolés siliciés et germaniés. Du point de vue de la spectroscopie moléculaire, on ne peut pas voir de différences dans le cas des dérivés I, II et III car les substituants sont identiques.

D'autre part, les spectres IR et Raman ne subissant pas de modification en fonction de la dilution du composé, on peut penser qu'il n'y a pas d'auto-association.

Remarquons que O'Brien [16] indique que les spectres IR des composés préparés présentent une forte bande vers $1050\text{--}1010\text{ cm}^{-1}$, caractéristique de la vibration $\nu(\text{SiN})$. Nous pensons, comme le montre ce travail, que la vibration $\nu(\text{SiN})$ ne se situe pas du tout dans ce domaine de fréquence et qu'il s'agit d'une vibration du cycle. O'Brien s'appuie sur les résultats de Ashby [17] qui proposait une attribution de $\nu(\text{SiN})$ sous toutes réserves dans les silylméthylpyrroles.

Nous ne pouvons déterminer la structure des dérivés étudiés en l'absence de calcul de modes de vibration. Toutefois, le *N*-silylpyrrole a un squelette plan

comme l'a montré Glidewell [18] par diffraction électronique. Il est possible qu'il en soit de même dans le cas du dérivé silicié I.

La détermination du champ de force de valence des molécules de type Me_3MNMe_2 ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) est en cours. Elle permettra de préciser la structure de tels composés, d'évaluer la force des liaisons métal—azote et de réaliser une comparaison valable avec d'autres dérivés contenant cette même liaison.

Partie expérimentale

Syntheses

(A) *Dérivé silicié I.* Le triméthylsilylpyrazole a été synthétisé par action de l'hexaméthylsilylamine sur le pyrazole en présence d'acide sulfurique [21].

(B) *Dérivés germaniés II, III.* Le *N*-triéthylgermyldiméthyl-3,5 pyrazole (III) a été préparé par transamination de R_3GeNMe_2 sur l'azole correspondant [20]; et le composé II par action de $(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{O}$ sur deux molécules de pyrazole [20,22], ou par action du chlorure de trialkylgermanium sur le dérivé lithié du pyrazole [20,23].

(C) *Dérivé stannique IV.* Le *N*-tributylstannapyrazole a été obtenu par action du pyrazole sur le méthoxytributylétain [24].

Caractéristiques physicochimiques

(A) *Spectrographie infrarouge.* Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrographe infrarouge Leitz double faisceau, simple passage, équipé de prismes ou de réseaux [2,6,8].

Toutes les amines, très hydrolysables, ont été manipulées en caisson rigoureusement desséché par de l'actigel sous atmosphère d'argon.

Selon le domaine spectral considéré, nous avons utilisé le tétrachlorure de carbone, le cyclohexane ou l'hexane comme solvants intertes et le chlorure de méthylène comme donneur de proton; tous étaient conservés sur tamis moléculaire.

Les solutions de concentrations de l'ordre de 0.1 à 1 *M* étaient placées dans des cellules d'épaisseur 0,1 mm à faces de NaCl ou KBr.

(B) *Spectrographie Raman.* Les spectres de diffusion des composés à l'état pur ou en solution dans le tétrachlorure de carbone, ont été enregistrés sur un spectrographe Raman Coderg type CH-1 à source Laser He-Ne (raie excitatrice à 6328 Å) de puissance 100 mW. En général, la fente utilisée a une largeur spectrale de 4 à 8 cm^{-1} .

Remerciements

Nous remercions Mesdemoiselles C. Garrigou-Lagrange et M.T. Forel, Maîtres de Recherche au C.N.R.S., pour leurs précieux conseils lors de la discussion.

Bibliographie

- 1 A. Marchand, M. Rivière-Baudet et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 107 (1976) 33.
- 2 A. Marchand, J. Valade, M.T. Forel, M.L. Josien et R. Calas, *J. Chim. Phys.*, 59 (1962) 1142.
- 3 J. Dedier, A. Marchand, M.T. Forel et E. Frainnet, *J. Organometal. Chem.*, 81 (1974) 161.
- 4 A. Marchand et M.T. Forel, *Bull. Soc. Chim., Fr.*, (1975) 72.
- 5 K.M. Mackay et R. Watt, *Spectrochim. Acta.*, A, 23 (1967) 2761.

- 6 A. Marchand, M. Massol, J. Barrau et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 175.
- 7 A. Marchand, P. Gerval, M. Massol et J. Barrau, *J. Organometal. Chem.*, 74 (1974) 209 et 227.
- 8 A. Marchand, C. Lemerle et M.T. Forel, *J. Organometal. Chem.* 42 (1972) 353.
- 9 A. Marchand, M.T. Forel et M. Rivière-Baudet, à paraître.
- 10 G. Zerbi et C. Alberti, *Spectrochim. Acta.*, 19 (1963) 1261.
- 11 A. Zecchina, L. Cerruti, S. Coluccia et E. Borello, *J. Chem. Soc.*, B, (1967) 1363.
- 12 C. Perchard, A.M. Bellocq et A. Novak, *J. Chim. Phys.*, 62 (1965) 1344 et A.M. Bellocq, Thèse 3ème cycle, Bordeaux, 1965.
- 13 G. Davidovics, C. Garrigou-Lagrange, J. Chouteau et J. Metzger, *Spectrochim. Acta. A*, 23 (1967) 1477.
- 14 A. Marchand, M.T. Forel, F. Metras et J. Valade, *J. Chim. Phys.*, 61 (1964) 343.
- 15 H. Kriegsmann, *Z. Elektrochem.*, 61, (1957) 1088.
- 16 D.H. O'Brien et C. Hrung, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) 185.
- 17 B.A. Ashby, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 405.
- 18 C. Glidewell, A.G. Robiette et G.M. Sheldrick, *J. Mol. Struct.*, 9 (1971) 476.
- 19 F.A. Cotton et D.J. Ciappenelli, *Synthesis Inorg. Metalorg. Chem.*, 2 (1972) 197.
- 20 J. Elguero, M. Rivière-Baudet et J. Satgé, *C.R. Acad. Sci. Paris. Sér C*, 266 (1968) 44.
- 21 L. Birkofer, P. Richter et A. Ritter, *Chem. Ber.*, 93, (1960) 8204.
- 22 F. Rijkens, M.J. Janssen et G.J.M. van der Kerk, *Réc. Trav. Chim. Pays-Bas*, 84 (1965) 1597.
- 23 M. Rivière-Baudet, Thèse, Toulouse, 1972.
- 24 R. Gassend, J.C. Maire et J.C. Pommier, à paraître.