

Journal of Organometallic Chemistry, 137 (1977) 11–22
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**APPLICATION DES SPECTROGRAPHIES RMN ^{13}C ET ^1H A L'ETUDE DE
DERIVES CYCLIQUES DU SILICIUM ET GERMANIUM. INTERACTIONS
 $p_\pi-d_\pi$**

M.L. FILLEUX-BLANCHARD,

*Laboratoire de Chimie Organique Physique, E.R.A. no. 315, 38 Boulevard Michelet, 44037
Nantes Cédex (France)*

NGUYEN-DINH AN

*Laboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences et des Techniques, 25030 Besançon
Cédex (France)*

et G. MANUEL

*Laboratoire des Organométalliques, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31077
Toulouse Cédex (France)*

(Reçu le 2 mars 1977)

Summary

The properties of 1-sila- and 1-germa-cyclopent-2-(or -3)-enes with various substituents have been investigated by ^{13}C and ^1H NMR spectroscopies. Values of chemical shifts and coupling constants in olefinic cyclic systems and in aromatic or ethylenic substituents attached to the hetero atom suggest the presence of a mesomeric $p_\pi-d_\pi$ interaction, particularly for the silicon atom. Studies at low temperatures give conformational data, which have been compared with data from the literature.

Résumé

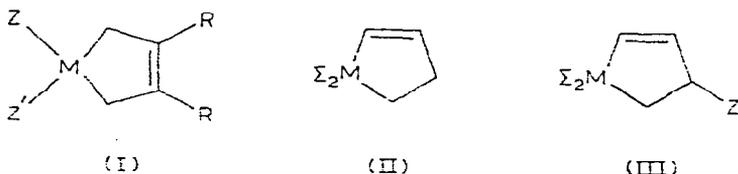
Une série de sila-1 et germa-1 cyclopent-2 (ou -3) ènes diversement substitués a fait l'objet d'une étude par spectrographies RMN ^{13}C et ^1H . L'examen des déplacements chimiques et constantes de couplage des systèmes éthyléniques cycliques et des substituants éthyléniques ou aromatiques portés par l'hétéro-atome suggère l'intervention d'une interaction mésomère $p_\pi-d_\pi$ particulièrement en ce qui concerne le silicium. Les mesures à très basse température apportent des informations d'ordre conformationnel qui ont été confrontées aux données de la littérature.

Divers phénomènes sont susceptibles de se superposer au simple modèle inducteur associé au caractère relativement électropositif du silicium: en particulier l'hyperconjugaison $\sigma-\pi$ et l'effet mésomère $p_\pi-d_\pi$. La possibilité d'interactions entre les orbitales $3d$ vacantes du silicium et les électrons adjacents [1] a donné lieu à de nombreuses recherches de réactivité chimique [2,3] ou de spectrographie: spectres électroniques [3], vibrationnels [4], ultra violets [5], RMN [6,8-12]. Citons également l'étude des complexes à transfert de charge [7]. La spectrographie RMN ^{13}C a été appliquée à l'examen des dérivés acétyléniques siliciés et germaniés [13-15], cycliques [16] et aromatiques [17].

Dans le cas présent nous avons utilisé les spectrographies ^1H et ^{13}C en vue d'obtenir des informations sur les effets électroniques relatifs à l'introduction de silicium et germanium dans des dérivés du cyclopentène. On pouvait espérer également obtenir des renseignements d'ordre stéréochimique.

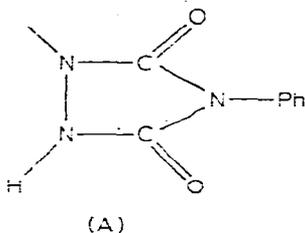
Pártie expérimentale

Les composés étudiés appartiennent aux trois séries I-III. Les hétérocyclo-



pentènes I avec $\text{M} = \text{Si}$ figurant au Tableau 2 ont été obtenus selon la référence [18]. Les cycles du type I avec $\text{M} = \text{Ge}$ (Tableau 3) ont été synthétisés selon [19] et [20].

Les silacyclopentènes du type II et III avec $\text{Z} = \text{Br}$ ont été préparés selon [21] et [22]. Les cycles III renfermant $\text{Z} = \text{A}$ ont été isolés selon [23] et [24]. Les



cycles II et III sont regroupés dans le Tableau 4.

Les échantillons sont étudiés en solution dans l'acétone- d_6 (proportions en volume $\approx 80\%$) sauf certains dérivés peu solubles de la série III qui ont été étudiés en milieu très dilué. Les mesures à très basse température sont effectuées dans le chlorure de vinylidène ou le chlorure de vinyle (proportions environ 5-10%). Les spectres ^1H et ^{13}C sont réalisés à l'aide du spectrographe Varian XL-100-12. L'étude ^{13}C en transformée de Fourier utilise la calculatrice Varian 620-f, 16 K. Les spectres ^{13}C non découplés sont obtenus à l'aide de la technique de découplage en créneaux.

Les motifs protoniques du type ABC et AA'BB' ont été analysés (diagonalisation et itération) à l'aide des programmes LACON (calculatrice IBM 1130) et

IRTCAL (calculatrice Bruker BNC 28). Dans certains cas la technique de double irradiation a été employée pour amener une simplification des spectres permettant l'analyse.

Résultats et discussions

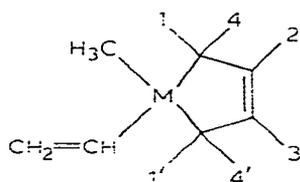
Les valeurs des déplacements chimiques ^{13}C et les principaux résultats concernant les couplages protoniques sont groupés dans les Tableaux I–V.

Mise en évidence d'un effet mésomère $p_{\pi}-d_{\pi}$

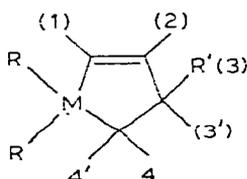
L'examen des déplacements chimiques et constantes de couplage révèle des particularités qui ne peuvent s'expliquer que dans le cadre d'une écriture mésomère.

(suite à la p. 16)

TABLEAU I
CONSTANTES DE COUPLAGE PROTONIQUES EN Hz



	M = Si	M = Ge
$J_{1,4} = J_{1',4'}$	-18.31	-16.89
$J_{1,1'} = J_{4,4'}$ ^a	+2.03	+2.35
$J_{1,4'} = J_{1',4}$ ^a	+1.58	+2.06
$J_{2,3}$	7-7.5	7-7.5
$J_{1,2}$	≈1.6	≈1.6



M	R	R'	$J_{1,2}$	$J_{1,3}$	$J_{2,3}$	$J_{4,4'}$	$J_{3,4}$	$J_{3,4'}$	$J_{3,3'}$
Si	CH ₃	H	10	2.2	2.5	-15.35	9.87	4.33	-18.55
Si	C ₆ H ₅	H	10.1	2.2	2.5	-14.71	9.53	4.21	-17.84
Si	C ₆ H ₅	A ^b	10	2.5	1.5	-15	8	7	
Ge	C ₆ H ₅	A ^b	9.2	2.3	2	-14	8.5	5.7	
Ge	CH ₃	A ^b	9	1.9	1.6	-13.7	8.5	6.5	

^a Valeurs à comparer avec celles observées dans les cycles à cinq chaînons par Brailions [35].

^b

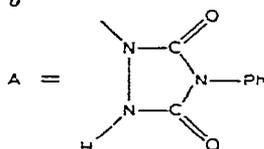
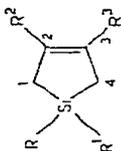


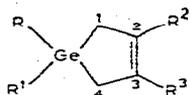
TABLEAU 2

DEPLACEMENTS ^{13}C DANS L'ACETONE- d_6 ^a

R	R ¹	R ^{2 b}	R ^{3 b}	$\delta(\text{R})$	$\delta(\text{R}_1)$	$\delta(\text{C}_1)$	$\delta(\text{C}_2)$	$\delta(\text{C}_3)$	$\delta(\text{C}_4)$
CH ₃	CH ₃	H	H	-2.3	-2.3	17.8	130.7	130.7	17.8
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	-1.7	-1.7	18.9	124.9	139.6	22.8
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-1.8	-1.8	25.8	131	131	25.8
Ph	Ph	H	H	c	c	10.9	130.9	130.9	16.9
Ph	Ph	H	CH ₃	c	c	17.7	125	139.8	21.8
Ph	Ph	CH ₃	CH ₃	c	c	24.4	130.7	130.7	24.4
Ph	CH ₃	H	H	c	-3.8	17.7	131.2	131.2	17.7
CH ₂ =CH	CH ₃	H	H	132.5 137.4	-4.2	16.9	130.8	130.8	16.9
CH ₂ =CH	Ph	H	H	134.2 135.2	c	16.2	130.8	130.8	16.2
CH ₂ =CHCH ₂	Ph	H	H	114 133.6		15.4	130.8	130.8	15.4
CH ₂ =CHCH ₂	CH ₂ =CHCH ₂	H	H	20.8 113.7 134.2 20.7		14.3	130.9	130.9	14.3

^a Couplages $J(^{13}\text{C}-\text{H})$: carbones sp^3 : $^1J(\text{CH})$ 123-125, $^2J(\text{C}-\text{CH})$ 2-3, $^3J(\text{C}-\text{CH})$ 6-8 Hz; carbones sp^2 : $^1J(\text{CH})$ 156-159, $^2J(\text{C}-\text{CH})$ 3-4, $^3J(\text{C}-\text{C}-\text{CH})$ 6-8 Hz.
^b $\delta(\text{R}^2)$ 19.3-22.9; $\delta(\text{R}^3)$ 19.3-22.9. ^c $\delta(\text{C}_1) \approx 135.7$, $\text{C}_0 \approx 134.3$, $\text{C}_m \approx 128.2$, C_p 129.5.

TABLEAU 3
PARAMETRES ^{13}C DANS L'ACETONE- d_6 ^a



R	R ₁	R ₂ ^b	R ₃ ^b	$\delta(\text{R})$ $\delta(\text{R}_1)$	$\delta(\text{C}_1)$	$\delta(\text{C}_2)$	$\delta(\text{C}_3)$	$\delta(\text{C}_4)$
CH ₃	CH ₃	H	H	-2.2 -2.2	19.2	131.4	131.4	19.2
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	-2 -2	20.6	125.9	140.4	24.1
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	-2.3 -2.3	27.1	130.6	130.6	27.1
CH ₃	CH ₂ =CH	H	H	-4.5 130.6 138.2	18.1	131.4	131.4	18.1
Ph	Ph	H	H	^c	18	131.1	131.2	18
Ph	Ph	H	CH ₃	^c	19.2	125.5	140	22.5
Ph	Ph	CH ₃	CH ₃	^c	25.8	131	131	25.8

^a Couplages ^{13}CH : carbones sp^3 (1.4): $^1J(\text{CH})$ 126-130, $^2J(\text{C}-\text{CH})$ 4-6, $^3J(\text{C}-\text{C}-\text{CH})$ 6-7; carbones sp^2 (2.3): $^1J(\text{CH})$ 155-158, $^2J(\text{C}-\text{CH})$ 4-5, $^3J(\text{C}-\text{C}-\text{CH})$ 5-7. ^b $\delta(\text{R}^2)$ 19.5, $\delta(\text{R}^3)$ 19.5-22.6. ^c $\delta(\text{C}_1)$ 137.5, $\delta(\text{C}_O)$ 134.3, $\delta(\text{C}_m)$ 128.5, $\delta(\text{C}_p)$ 129.

TABLEAU 4
PARAMETRES ^{13}C DANS L'ACETONE- d_6



M	R ^a	R'	$\delta(\text{C}_1)$	$\delta(\text{C}_2)$	$\delta(\text{C}_3)$	$\delta(\text{C}_4)$	$J(\text{C}_1\text{H})$	$J(\text{C}_2\text{H})$	$J(\text{C}_3\text{H})$	$J(\text{C}_4\text{H})$
Si	CH ₃	H	131.3	153.9	33.2	9.9	142	154	128.5	122
Si	CH ₃	Br	133.2	153.8	54.2	23.5	141	165	156	128
Si	Ph	H	127.2	156.0	32.4	8.1	155	155	129	124
Si	Ph	^b	133.4	155.1	63.5	13.2	160	162	135	128
Si	Ph	Br	130.2	156.7	54	22.6				
Ge	CH ₃	^b	137.4	146.7	64.1	14.3	158	161	145	130
Ge	Ph	^b	133.2	149.7	69.9	13.4	165	165	145	130

^a $\delta(\text{R})$: $\delta(\text{CH}_3)$ (M = Si) +1 à -1, (M = Ge) 1.5; $\delta(\text{C}(\text{aromatiques}))$ (M = Si) C₁ 135.9, C_O 135.6, C_m 128.3, C_p 131, (M = Ge) C_O 135, C_m 129.2, C_p 130.1.

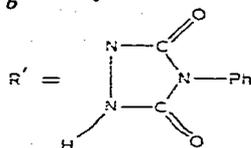
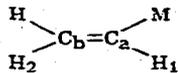
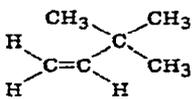


TABLEAU 5

EFFETS LIES A LA NATURE DE M DANS LE MOTIF: 

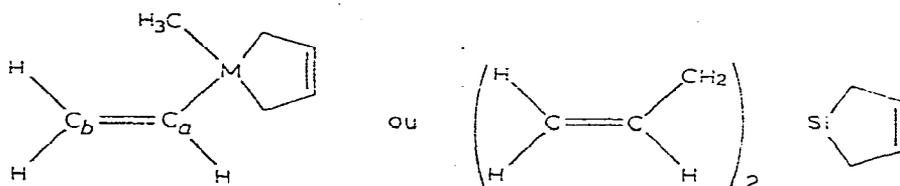
M	C	Ge	Si
E_y^a	2.50	2.25	2.07
$\delta(^{13}\text{C}_a)$	148.4 ^b	138.2	137.4
$\delta(^{13}\text{C}_b)$	108.4 ^b	130.6	132.5
$\Delta\delta(^{13}\text{C}_a-\text{C}_b)$	40	7.6	4.9
$\Delta q(\text{C}_a-\text{C}_b)^c$	0.25	0.69	0.03
$\Delta\delta(\text{H}_1-\text{H}_2)$	0.95	0.69	0.29
$\Delta q(\text{H}_1-\text{H}_2)^d$	0.095	0.069	0.029
$J(^{13}\text{C}_a\text{H})$	160	156	147
$J(^{13}\text{C}_b\text{H})$	153	160	153
$J(^{13}\text{C}_b=\text{CH})$	≈5-6	12	12

^a Des déterminations de E_y et une discussion des échelles d'électronégativité ont été effectuées par

Limouzin [6b]. ^b Valeurs de $\delta(^{13}\text{C})$ déterminées sur le composé  [25]. ^c $\Delta\delta(^{13}\text{C})$ 160

ppm/électron π [26]. ^d $\Delta\delta(\text{H})$ 10 ppm/électron π [27].

Examinons par exemple les motifs éthyléniques fixés sur l'hétéroatome M:



(M = Si, Ge)

L'analyse protonique des systèmes $\text{CH}_2=\text{CH}$ donne accès aux valeurs des constantes de couplages:

	C	Ge	Si
$J_{\text{HH}trans}$	+17.01	+20.42	+20.34
$J_{\text{HH}cis}$	+10.37	+13.68	+14.54
$J_{\text{HH}gem}$	+2.15	+3.25	+3.46

En tenant compte de la formule [6a] reliant les valeurs de J à l'électronégativité de Y dans les motifs $\text{CH}_2=\text{CHY}$:

$$J_{trans}/J_{cis} = 1.04[(2.1 + E_y)/2] - 0.77$$

les valeurs apparentes de l'électronégativité E dans la série considérée sont ainsi de 2.25 pour le germanium et 2.07 pour le silicium, la valeur pour le carbone se situant aux alentours de 2.5.

L'étude comparative ^1H et ^{13}C conduit aux résultats du Tableau 5.

La variation de $\delta(^{13}\text{C}_b)$ ne suit pas les variations d'électronégativité: le déplace-

entraîne:

$$\begin{aligned} \Delta\delta(C_1)(\text{environ } -4 \text{ ppm}), & \quad \Delta\delta(C_2) = +3 \text{ ppm} \\ \Delta\delta(C_4)(\text{environ } -1 \text{ ppm}), & \quad \Delta\delta(C_3) = -0.6 \text{ ppm} \end{aligned}$$

Des modifications sont également observées sur les constantes de couplage: ${}^2J({}^{13}\text{C}_1\text{H})$ (+10 Hz), les autres valeurs de ${}^2J(\text{CH})$ augmentant légèrement ainsi que la valeur de ${}^2J({}^{13}\text{C}_1\text{—Si})$ (+3 Hz).

Le même sens de variation des paramètres est observé dans la série où la double liaison cyclique se situe en β du silicium: déplacement $\delta({}^{13}\text{C}_1)$ (+1—1.6 ppm), augmentation de ${}^2J(\text{C}_1\text{H})$ (1.5 Hz), augmentation de ${}^2J({}^{13}\text{C}_1\text{—Si})$ (+4 Hz).

Les déplacements vers les champs forts des carbones sp^3 C_1 ou C_4 pourraient s'interpréter par un effet γ (31); toutefois, en tenant compte des longueurs des liaisons C—Si déterminées par diffraction électronique [32,33], il semble que l'effet calculé suivant le modèle, d'ailleurs contesté, de Grant et Cheney [34] soit faible. Les variations des constantes de couplage suggèrent une modification des propriétés électroniques de l'hétéroatome. Suivant les calculs de charge nette effectués par la méthode CNDO sur le système $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ [6], la charge négative due à l'effet mésomère $p_\pi\text{—}d_\pi$ se localise essentiellement sur les carbones avoisinant le silicium:

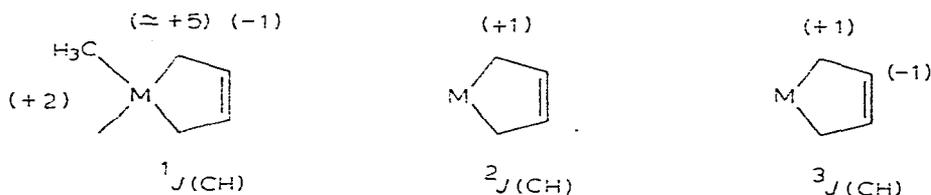
$$\begin{aligned} \Delta q(\text{Si}) + 0.69, & \quad \Delta q(\text{CSi}) - 0.16 \\ \Delta q(\text{SiCH}_3) - 0.21, & \quad \Delta q(\text{CH}_3) + 0.0286 \end{aligned}$$

Cette représentation pourrait expliquer les résultats observés: déplacement des carbones C_α vers les champs forts, déplacement des $(\text{C}_\alpha)\text{H}$ vers les champs faibles (0.3—0.5 ppm).

Les résultats expérimentaux s'accordent donc pour montrer que les orbitales d jouent un rôle notable dans la chimie des dérivés cycliques du silicium et germanium.

Informations sur les couplages

Les variations observées lors du remplacement du silicium par le germanium sont les suivantes:



Les ${}^2J(\text{CH})$ des carbones sp^3 et sp^2 diminuent de 2 à 3 Hz sous l'effet de l'introduction de méthyles sur la double liaison. De tels effets sont observés dans les benzène et mésitylène [36]. Par contre ces valeurs tendent à augmenter lorsque M est porteur de groupements aromatiques.

Peu de valeurs des constantes de couplage ${}^{29}\text{Si}\text{—}{}^{13}\text{C}$ ont été observées jusqu'ici si l'on excepte les travaux de Levy [15] et Harris [37]. Nous avons

relevé les valeurs suivantes de 2J :

Si—CH₃ \approx 50 Hz SiCH₂ (carbone cyclique sp^3) 48—55 Hz

Si—CH (carbone sp^2) 62—65 Hz

Si—C_{ar} 65 Hz

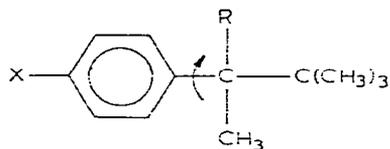
Informations conformationnelles

Les mesures par RMN de 1H et de ^{13}C dans le domaine des basses températures ($< -110^\circ C$) font apparaître des élargissements très sensibles de certaines

raies. Dans la série $R_2Si\langle \bigcirc \rangle$, pour $R = CH_3$ par exemple, si aucune modification spectrale n'est observée en RMN de ^{13}C , pour $R' = C_6H_5$ les raies des carbones sont extrêmement élargies à l'exception des raies associées aux carbones non protonés des systèmes aromatiques et des raies des solvants. Quelle que soit la nature de R, les spectres protoniques tendent à s'élargir.

Une rotation empêchée des cycles aromatiques autour des liaisons carbone—silicium peut être envisagée (un certain caractère de double liaison étant créé par l'effet mésomère $p_\pi-d_\pi$ invoqué précédemment). Toutefois ce phénomène ne peut expliquer la décoalescence probable des carbones *para* aromatiques et des carbones du système pseudo penténique. Les résultats pourraient s'interpréter par la coexistence d'une disposition bloquée des systèmes aromatiques (*gauche*) et d'une non planéité penténique. A basse température la symétrie moyenne par rapport à un plan perpendiculaire à la double liaison serait détruite.

Les mesures n'ayant pu être techniquement poursuivies au-delà de $-140^\circ C$, les spectres en échange lent n'ont pu être obtenus et la limite supérieure de la valeur de $\Delta G^*(T_c)$ serait de 20 kJ mol^{-1} . Cette valeur est compatible avec les résultats des travaux concernant les rotations empêchées de cycles [38]. Bien que les barrières dans ces systèmes soient fréquemment d'origine stérique, les travaux d'Anderson [39] montrent l'importance des facteurs électroniques (rôle de X) dans la valeur de la barrière:



($R = H, Cl$; $\Delta G = 31 - 38 \text{ kJ mol}^{-1}$)

Par contre les barrières correspondant à l'inversion de cycles à cinq atomes sont réputées de faible valeur (environ $1 \text{ à } 3 \text{ kJ mol}^{-1}$) dans les dérivés $\langle \square \rangle X$, $X = CH_2, O, S$ [40—42]. Il est donc hasardeux de conclure d'autant plus qu'un élargissement des carbones protonés pourrait être provoqué par une diminution du temps de relaxation T_2^* .

La conformation des cycles dérivés du cyclopentène a fait l'objet de nom-

* Toutefois l'élargissement dû à une valeur élevée du temps de corrélation devrait se manifester de manière plus importante en résonance protonique.

TABLEAU 6

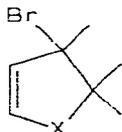
VARIATION DU RAPPORT $R = {}^3J_{cis}/{}^3J_{trans}$ EN FONCTION DE LA NATURE DE X DANS DES DERIVES CYCLOPENTENIQUES

	X					
	CO	CH ₂	S	O	SiMe ₂	SiPh ₂
R	3.2	1.68	1.33	1.28	2.28	2.20
Structure	plane [48]		non plane [49-51]			

breux travaux: selon des calculs de mécanique moléculaire [43] et des travaux en IR moyen et lointain [44,45], en Raman [46] et les moments dipolaires [47], une disposition plane du silacyclopent-3 ène est fréquemment admise. Par contre des mesures récentes de diffraction électronique [32,33] indiquent un angle dièdre d'environ 16°.

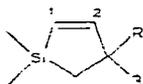
L'examen des valeurs des constantes de couplage 3J entre protons vicinaux apporte des informations sur la conformation des systèmes. Suivant les relations de Karplus le rapport J_{cis}/J_{trans} est de l'ordre de quatre dans les cycles à cinq chaînons presque plans et diminue sensiblement lorsque le cycle devient moins plan. Nos valeurs ont donc été comparées aux données de la littérature (Tableau 6).

De même dans les dérivés substitués par Br, les valeurs de R sont plus faibles que dans le cas de la 4-bromocyclopenténone, elle-même non plane [52]:



$$X = \text{CO}, R = 3.5 ; X = \text{SiMe}_2, R = 1.78 ; X = \text{SiPh}_2, R = 1.77$$

Bien qu'il faille tenir compte des électronégativités différentes, les faibles valeurs de R peuvent être attribuées à des structures non planes. Par ailleurs des variations sensibles de 4J ($J_{1,3}$) avec la nature de R (1.4-2.5 Hz):



peuvent s'interpréter par la présence d'un équilibre conformationnel, les variations attendues selon l'électronégativité de R étant inférieures à 0.5 Hz [52].

Dans les dérivés  une variation du couplage $J_{2,3}$ avec la nature du substituant porté par le germanium est également observée.

Conclusion

En conclusion l'utilisation des techniques de RMN de ${}^1\text{H}$ et de ${}^{13}\text{C}$ a permis l'obtention d'informations sur les interactions électroniques dans ces dérivés

organométalliques cycliques. Les résultats s'interprètent par l'existence d'une interaction mésomère $p_{\pi}-d_{\pi}$ entre le germanium et surtout le silicium et les systèmes éthyléniques extra ou intracycliques fixés en α de l'hétéroatome: fort déplacement vers les champs faibles du carbone insaturé placé en β , diminution de la constante de couplage $^2J(\text{CH})$ liée au carbone en α . Les déplacements des carbones para des systèmes aromatiques fixés sur l'hétéroatome s'interprètent également par un effet $p_{\pi}-d_{\pi}$, de même, semble-t-il que des modifications observées dans les paramètres RMN ^{13}C des systèmes à cinq chaînons lors de l'introduction de motifs phényles sur le silicium ou germanium.

En ce qui concerne la conformation des molécules, l'ensemble des observations vérifie les conclusions de la diffraction électronique. Notons que les barrières d'inversion sont réputées faibles dans ces systèmes et donc difficilement accessibles par RMN dans le domaine de température couramment utilisé.

Bibliographie

- 1 E.A.V. Eubworth, "Organometallic compounds of the group IV elements", A.G. McDiarmid (Ed.), M. Dekker, N.Y. 1968, p. 1.
- 2 J. Chatt et A.A. Williams, *J. Chem. Soc.*, (1954) 4403.
- 3 D.G. Anderson, J.R. Chipperfield et D.E. Webster, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 323.
- 4 J.M. Angelelli, R.T.C. Brownlee, A.R. Katrisky, R.D. Topsom et L. Yakhontov, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4500.
- 5 H. Alt, E.R. Franke et H. Bock, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 525.
- 6 (a) Y. Limouzin, Thèse d'Etat, Université de Provence, 1972, p. 76; (b) Y. Limouzin, Thèse d'Etat, Université de Provence, 1972, p. 245.
- 7 H. Bock et H. Alt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1569.
- 8 D.E. Webster, *J. Chem. Soc.*, (1960) 5132.
- 9 H. Sakurai et M. Ohtsura, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 81.
- 10 E.W. Randall et J.J. Zuckerman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3167.
- 11 M.E. Freeburger et L. Spialter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1894.
- 12 A.J. Smith, W. Adcock et W. Kitching, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 6140.
- 13 G. Guillermin, M. Lequan et M.P. Simonnin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5 (1973) 1649.
- 14 M.T.W. Hearn, *J. Mag. Res.*, 8 (1972) 280.
- 15 G.C. Levy, D.M. White et J.D. Cargioli, *J. Mag. Res.*, 8 (1972) 280.
- 16 Yu.K. Grishin, N.M. Sergeev et Yu.A. Vstynyuk, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 361.
- 17 J. Schraml, N.D. Chuy, C. Chvalovsky et E. Lippmaa, *J. Organometal. Chem.*, (1973) 51.
- 18 G. Manuel, P. Mazerolles et G. Cauquy, *Syn. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 4 (1974) 133.
- 19 G. Manuel, Thèse de Doctorat es-Sciences Physiques, No. 390 AO 4544 Toulouse, 1970.
- 20 G. Manuel, P. Mazerolles, M. Lesbre et J.P. Pradel, *J. Organometal. Chem.*, 61 (1973) 14.
- 21 G. Manuel, P. Mazerolles et J.M. Darbon, *J. Organometal. Chem.*, 59 (1973) C7.
- 22 J. Gril, Thèse de Doctorat de Spécialité, No. 1932, Toulouse, 1976.
- 23 M. Lesbre, A. Laporterie, J. Dubac et G. Manuel, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 280 (1975) 787.
- 24 A. Laporterie, J. Dubac et M. Lesbre, *J. Organometal. Chem.*, 101 (1975) 187.
- 25 R.A. Friedel et H.L. Retcofsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1300.
- 26 H. Spiesscke et W.C. Schneider, *Tetrahedron Lett.*, (1961) 468.
- 27 M.L. Martin et G.J. Martin, "Manuel de RMN", Azoulay, Paris, 1971, p. 39.
- 28 H. Dreeskamp et E. Sackmann, *Z. Phys. Chem.*, 34 (1962) 273.
- 29 H. Dreeskamp et G. Stegmeier, *Z. Naturforsch.*, 4, 22 (1967) 1458.
- 30 A.R. Tarpley Jr. et J.H. Goldstein, *J. Mol. Spectrosc.*, 37 (1971) 432.
- 31 D.M. Grant et E.G. Paul, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2984.
- 32 N.N. Veniaminov, N.V. Alekseev, S.A. Bashkirova, N.G. Komalenkova et E.A. Chernyshev, *Z. Strukt. Khim.*, 16 (1975) 290.
- 33 N.N. Veniaminov, N.V. Alekseev, S.A. Bashkirova, N.G. Komalenkova et E.A. Chernyshev, *Z. Strukt. Khim.*, 16 (1975) 918.
- 34 D.M. Grant et B.V. Cheney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5315.
- 35 R. Lozac'h et R. Brailon, *J. Mag. Res.*, 12 (1973) 244.
- 36 N. Muller et D.E. Pritchard, *J. Chem. Phys.*, 31 (1959) 768.
- 37 R.K. Harris et B. Lemarie, *J. Mag. Res.*, 23 (1976) 371.

- 38 S. Sternhell, In: "DNMR Spectroscopy", L.M. Jackman et F.A. Cotton (Eds.) Academic Press, 1975, Ch. 6.
- 39 J.E. Anderson, H. Pearson et D.I. Rawson, Chem. Commun., 95 (1973).
- 40 J. Laane et R.C. Lord, J. Chem. Phys., 47 (1967) 4941.
- 41 M.I. Davis et T.W. Muecke, J. Phys. Chem., 74 (1970) 1104.
- 42 T. Veda et T. Shimanouchi, J. Chem. Phys., 47 (1967) 5018.
- 43 M.T. Tribble et N.L. Allinger, Tetrahedron, 28 (1972) 2147.
- 44 T.H. Chao et J. Laane, Spectrochim. Acta 4 28 (1972) 2443.
- 45 J. Laane, J. Chem. Phys., 50 (1969) 776.
- 46 J.D. Lewis, T.H. Chao et J. Laane, J. Chem. Phys., 62 (1975) 1932.
- 47 J.R. Durig, L.A. Carreira et J. Laane, J. Mol. Struct., 21 (1974) 281.
- 48 B. Chadwick et A.C. Legon, Chem. Commun., 1136 (1971).
- 49 F.A.L. Anet et F. Leyendecker, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 156.
- 50 R.J. Abraham, K. Parry et W.A. Thomas, J. Chem. Soc. B, (1971) 446.
- 51 W.H. Green, J. Chem. Phys., 50 (1969) 1619.
- 52 G. Hajdukovic et M.L. Martin, J. Mol. Struct., 20 (1974) 105.