

*Journal of Organometallic Chemistry*, 135 (1977) 23-37  
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

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

### X \*. SILA-1 ET GERMA-1 CYCLOPENTENES-3

A. MARCHAND, A. MILLAN, J. DUNOGUES,

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

G. MANUEL et P. MAZEROLLES

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

avec la collaboration technique de MARIE-HELENE SOULARD

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

(Reçu le 19 janvier 1977)

#### Summary

The infrared and Raman spectra of six 1-sila- and three 1-germa-3-cyclopentenes have been compared with cyclopentene and methylcyclopentenes spectra.

The majority of the bands observed for the nine compounds have been assigned, in particular characteristic vibration bands of the ring were identified. These are very little perturbed by the introduction of a silicon or germanium atom into the ring.

#### Résumé

Les spectres de vibration IR et Raman de six sila-1 et trois germa-1 cyclopentènes-3 ont été comparés à ceux du cyclopentène et des méthylcyclopentènes.

La plupart des bandes observées pour les neuf composés ont reçu une attribution et, en particulier, les bandes caractéristiques des modes de vibration du cycle ont été mises en évidence. Elles sont relativement peu perturbées par l'introduction dans le cycle d'un atome de silicium ou de germanium.

---

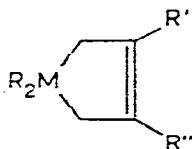
#### Introduction

Ce travail s'insère dans un ensemble de recherches traitant des propriétés physico-chimiques de dérivés cycliques à cinq chaînons renfermant un atome

---

\* Pour la partie IX, voir réf. 31.

de silicium, de germanium ou d'étain [1]. Nous présentons ici une analyse systématique des spectres infrarouges et Raman de 9 sila-1 (ou germa-1) cyclopentènes-3 désignés par les numéros I à IX (Tableau 4), motivée par les raisons suivantes: si le cyclopentène et ses dérivés ont donné lieu à des études complètes [2,3], aucun diorgano-1,1 sila-1 (ou germa-1) cyclopentène-3 du type:



n'avait été examiné jusqu'ici en détail par ces techniques. En effet, seules quelques données relatives à la double liaison C=C de dérivés X pour lesquels R = H, D, F, Cl et R' = R'' = H, M = Si ont été publiées par Laane et al. [4-6].

Comme nous disposions des composés I à IX préparés par des méthodes mises au point dans nos laboratoires [7-9], nous avons décidé d'entreprendre ce travail afin de mettre en évidence les bandes caractéristiques de ces produits et en particulier de préciser l'influence de l'atome de silicium ou de germanium sur certaines vibrations du cycle comparativement au cyclopentène.

De nombreuses études physico-chimiques utilisant d'autres techniques ont conduit à admettre que le cycle des sila-1 et germa-1 cyclopentènes-3 était approximativement plan et que les résultats pouvaient s'interpréter sans faire appel à une interaction du type  $p_{\pi} \rightarrow d_{\pi}$  (ou  $\sigma \rightarrow \pi$ ) entre l'atome de silicium ou de germanium (ou une liaison Si-C ou Ge-C allylique) et la double liaison [4,9-15]. Cependant, Shimanouchi a montré le premier qu'il pouvait y avoir une possibilité de torsion du cycle dite "ring-puckering" qui pouvait se manifester pour les petites molécules cycliques par des fréquences de vibration de cycle hors du plan, situées entre 50 et 250  $\text{cm}^{-1}$  [16].

Laane et al. situent ces vibrations au-dessous de 200  $\text{cm}^{-1}$  pour les cyclopentènes [17] et les dérivés du type X [4-6] à la suite de Shimanouchi [16] en indiquant que, parmi les bandes IR et Raman observées entre 2800 et 3100  $\text{cm}^{-1}$ , il peut aussi y avoir des bandes dues à des combinaisons avec les modes d'inversion du cycle [5].

Dans le travail que nous présentons, les produits ont été étudiés en solution dans des solvants appropriés et nous n'avons pas pu mettre en évidence ce type de vibration.

En ce qui concerne le dénombrement des vibrations prévues, nous ne formulons au départ aucune hypothèse sur la structure des dérivés étudiés et nous n'envisagerons que les vibrations de groupe.

Rappelons que l'on attend les vibrations  $\nu$ ,  $\delta$  et  $\gamma$  pour chaque CH,  $2\nu$ ,  $\delta$ ,  $w$ ,  $tw$  et  $r$  pour chaque  $\text{CH}_2$  et pour  $\text{SiR}_2$  ou  $\text{GeR}_2$ ,  $3\nu$ ,  $3\delta$ ,  $2r$  et  $1t$  pour chaque  $\text{CH}_3$  et 9 vibrations de squelette.

Dans le cas des dérivés phénylés, on prévoit 60 vibrations pour les deux groupes phényles.

Les conditions expérimentales seront précisées à la fin du texte. Nous avons réuni sur les Fig. 1 et 2, à titre d'exemple, les spectres Raman et les spectres d'absorption des dérivés germaniés.

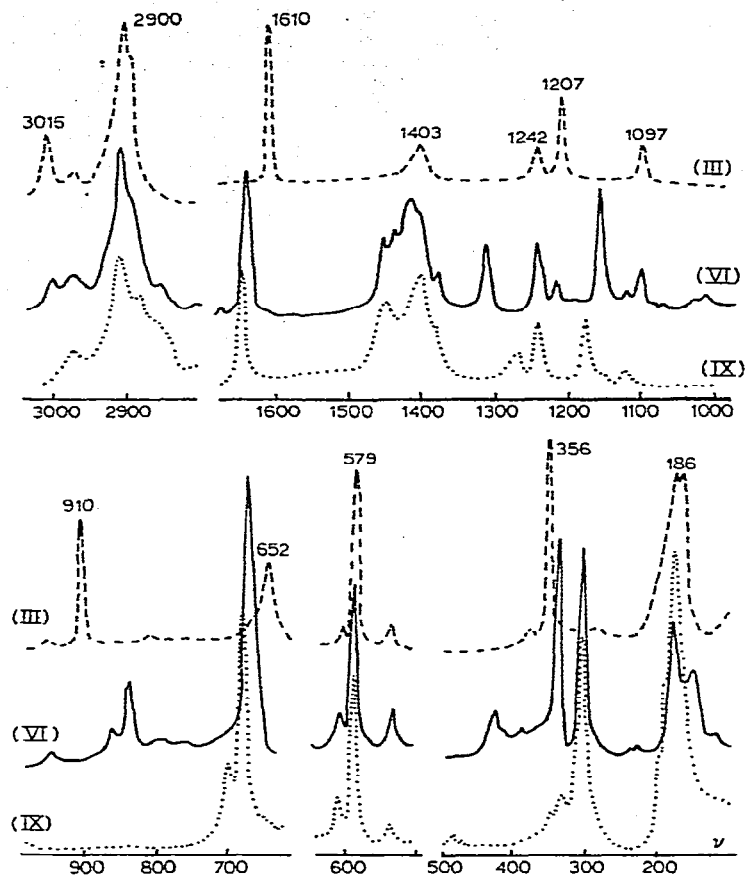


Fig. 1. Spectres Raman observés entre  $3200$  et  $100^{-1}$  pour les dérivés III (-----), VI (—) et IX (· · · · ·). L'intensité des bandes situées entre  $650$  et  $500\text{ cm}^{-1}$  a été diminuée de moitié.

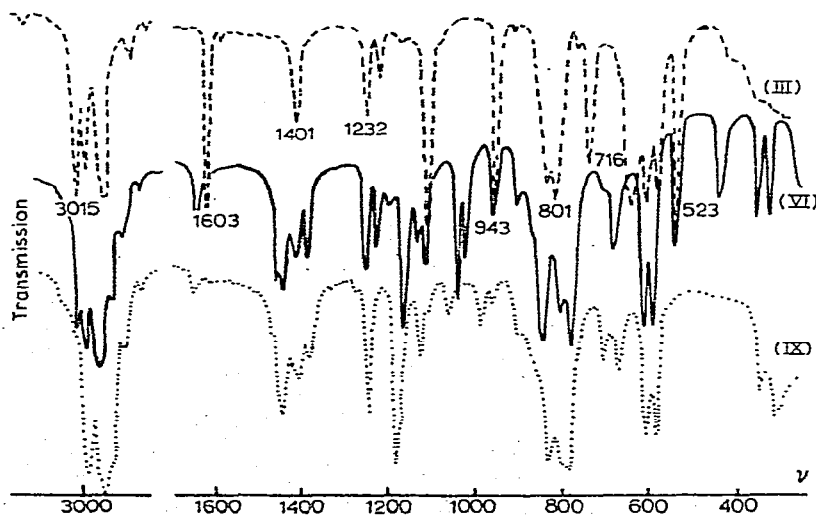


Fig. 2. Spectres infrarouges observés entre  $3200$  et  $100^{-1}$  pour les dérivés III (---), VI (—) et IX (· · · · ·).

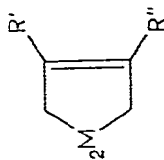


TABLEAU 1

FREQUENCES CARACTERISTIQUES DES GROUPES METHYLENES LIES A M DANS DES DERIVES DU TYPE  $\text{Me}_2\text{M}$ 

Attributions	II		V		VIII		III		VI		IX	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
$\nu_s^s$ et												
$\nu_a(\text{CH}_3)\text{M}$	2956F	2957mf	2958F	2962mf	2950mf	2956mf	2975mf	2974mf	2975mf	2974F	2975f	2074f
$\nu_s(\text{CH}_3)\text{M}$	2899f	2896FP	2894f	2900mFP		2896FP	2905F	2905FP	2911F	2904F	2910FP	2088FP
$\delta_s(\text{CH}_3)\text{M}$	1443ff	1445ff	1440mF	1438mF	1438mF	1440mFP	1405m	1403m	1444m	1434mF	1435mf	1401mf
$\delta_s(\text{CH}_3)\text{M}$	1408mF	1408mF	1406mF	1407mFP	1396mf	1401FP	1405m	1242mp	1236m	1396mf	1400mf	1234mF
$\delta_s(\text{CH}_3)\text{M}$	1246F	1257mf	1248F	1254mf	1246F	1251mf	1240m	819F	828F	1234mF	1243mf	1240mF
$\nu(\text{CH}_3)\text{M}$	842FF	848mf	840FF	846ff	838FF	842mf	801F	808ff	788mF	828F	836m	828F
$\nu(\text{CH}_3)\text{M}$	724FF	724mFP	724mF	728mFP	736mF	736f	745f	745f	763F	763F	791f	794F
$\nu_a(\text{MC}_2)$	690c	690ff	699f	698mFP	693mf	695FFP	608F	606mf	604F	603mF	605F	605m
$\nu_s(\text{MC}_2)$	615F	614FFP	636mf	639FFP	635mf	634FFP	582F	579FFP	580F	580mF	584FFP	584FFP
$\delta(\text{MC}_2)$		208mFP		201FFP		200FFP		186mf	175mF		166mF	184F
$\nu(\text{MC}_2)$											165mF	

II: M = Si, R' = R'' = H; V: M = Si, R' = R'' = Me; VIII: M = Si, R' = R'' = Me; III: M = Ge, R' = R'' = H; VI: M = Ge, R' = R'' = Me; IX: M = Ge, R' = R'' = Me.  
 Nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ ; FF, très fort; mF, moyennement fort; m, moyen; mf, moyennement faible; f, faible, ff, très faible; c, épaulement; P, polarisé.

## Résultats et discussion

L'identification des bandes dues aux vibrations propres des différents cycles (2ème partie) n'a été possible qu'après avoir caractérisé les vibrations attribuables aux groupes substituants R de l'élément M (M = Si, Ge) et éventuellement celles provenant des substituants R' et R'' de l'hétérocyclopentène (1ère partie).

### 1ère partie

#### I. Vibrations des groupes méthyles liés au silicium ou au germanium

Nous avons précédemment étudié ce type de vibrations. Le Tableau 1 rassemble les attributions que nous proposons par comparaison avec les travaux antérieurs [18–20].

On remarque, comme cela a déjà été noté [19], que les vibrations de valence  $\nu_a((\text{CH}_3)\text{M})$  et  $\nu_s((\text{CH}_3)\text{M})$  ont des fréquences plus élevées pour le germanium que pour le silicium [21]. Par contre, les déformations  $\delta_a((\text{CH}_3)\text{M})$  et  $\delta'_s((\text{CH}_3)\text{M})$  sont peu sensibles à la nature de l'hétéroélément alors que la déformation symétrique  $\delta_s((\text{CH}_3)\text{M})$  subit un abaissement de fréquence quand on passe de M = Si à M = Ge [20,22].

Comme on le voit sur le Tableau 1, la position des "rockings" parallèles  $r_1((\text{CH}_3)\text{M})$  décroît avec la masse. L'un d'eux correspond toujours à une forte absorption. Il n'en est pas de même pour les "rockings" perpendiculaires qui ont été difficiles à identifier dans les dérivés siliciés. Pour les composés germaniés, si l'on se réfère à la molécule  $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$  [23], ces vibrations ont été calculées à 755 et 747  $\text{cm}^{-1}$ . On note pour III une faible bande à 745  $\text{cm}^{-1}$  (attribuée à  $r(\text{CH}_2)$ ) et des absorptions fortes à 763  $\text{cm}^{-1}$  pour VI et à 781  $\text{cm}^{-1}$  pour IX. En l'absence de calcul de vibrations, il nous est impossible de donner plus de précision.

Les vibrations de torsion  $t((\text{CH}_3)\text{Si})$  et  $t((\text{CH}_3)\text{Ge})$  calculées au-dessous de 200  $\text{cm}^{-1}$  dans  $\text{Me}_3\text{MNMe}_2$  (M = Si, Ge, Sn) [23] n'ont pas été identifiées.

#### II. Vibrations des groupes phényles liés au silicium

Nous donnons dans le Tableau 2 la liste des fréquences observées et leurs attributions entre parenthèses (notations de Wilson [24]).

La recherche des bandes provenant des groupes phényles, effectuée par comparaison avec des travaux antérieurs [25,26], a permis ensuite l'identification des modes caractéristiques des hétérocyclopentènes.

Dans les molécules  $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ , les vibrations dites "couplées", notées e, d et c [27], dérivées des modes  $\nu_1$  et  $\nu_{6a}$  susceptibles de mettre en jeu les liaisons CX ont souvent des fréquences très variables.

Ainsi, les intenses absorptions observées à  $1116 \pm 2$  et  $1104 \pm 3$   $\text{cm}^{-1}$  ont-elles été attribuées aux modes  $e_1$  et  $e_2$  [26]. Nous proposons pour les composés I, IV et VII, d'affecter respectivement à  $d_1$  les bandes à 701, 699 et 697  $\text{cm}^{-1}$  et à  $d_2$  les raies Raman à 671, 674 et 670  $\text{cm}^{-1}$ . Nous ne retenons pas la suite située à 725  $\text{cm}^{-1}$  car, de fréquence relativement constante, elle peut correspondre au mode  $\nu_{11}$ .

On peut constater que la fréquence des vibrations e décroît suivant la séquence  $\text{PhCH}_3$  [28]  $e_1$  1208;  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_2$  [25]  $e_1$  1119; composé I  $e_1$  1118,  $e_2$  1103;

TABLEAU 2

FRÉQUENCES IR ET RAMAN DES BANDES OBSERVEES POUR LES DERIVES I, IV ET VII RENFERMANT LE GROUPE  $\text{Ph}_2\text{Si}<$  ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ )

## Dérivé I

*Infrarouge.* 3136f, 3086mf (7a), 3069F (20a), 3051F (2), 3018FF ( $\nu(\text{CH})$  et 20b), 2998F, 2914mf ( $\nu_a(\text{CH}_2)$ ), 2888mf ( $\nu_s(\text{CH}_2)$ ), 2852f, 2778f, 1652ff, 1607F ( $\nu(\text{C}=\text{C})$ ), 1589m (8a), 1486m (19a), 1427FF (19b), 1419e, 1402m ( $\delta(\text{CH}_2)$ ), 1376f, 1345ff, 1334f (14), 1313f, 1301mf (3), 1258mf, 1203F ( $\delta(\text{CH})$ ), 1189f (9a), 1173m ( $\text{tw}(\text{CH}_2)$ ), 1118FF ( $e_1$ ), 1110F ( $\delta=\text{CH}$ ), 1103F ( $e_2$ ), 1068f, 1032mf (18a), 1001m (12 et 1), 947mf, 916f, 856f (10a), 816mf, 805m, e 790f, 734e, 721mf (11), e 701mf ( $d_1$  et cycle), 695F (4), 639mf ( $\gamma(\text{CH})$ ), 618ff, 517mf ( $e_1$ ), 467m (16b), 461f, 417mf (cycle), 375f ( $t(\text{C}=\text{C})$ ), 360ff, 315f, 300f, 265f.

*Raman.* 3178fP, 3139fP, 3049fP (2), 3023mP ( $\nu(\text{CH})$  et 20b), 3003f, 2967f, 2918mf ( $\nu_a(\text{CH}_2)$ ), 2889mFP ( $\nu_s(\text{CH}_2)$ ), 2851f, 2784f, 1648ff, 1610mP ( $\nu(\text{C}=\text{C})$ ), 1589F (8a), 1571mf (8b), 1433ff (19b), 1397m, 1373ff, 1347ff, 1337ff (14), 1205mP ( $\delta(\text{CH})$ ), 1190m (9a), 1159m (9b), 1118mP ( $e_1$ ), 1103mP ( $e_2$ ), 1031FP (18a), 998fFP (12 et 1), 989mf (5 et 17a), 947ff, 915mP (cycle), 855ff, 832ff, 817f, 806ff, 747f, 727f (11), 707f ( $d_1$  et cycle), 671 mFP, ( $d_2$ ), 640mf ( $\gamma(\text{CH})$ ), 522 m (6b), 375f, 366ff, 298f, 268 268mFP, 243mFP ( $e_2$ ), 229f, 220f, 198ff, 183f, 158f.

## Dérivé IV

*Infrarouge.* 3135ff, 3085f (7a), 3066mf (20a), 3046m (2), 3018m (20b), 3006mf ( $\nu(\text{CH})$ ), 2997mf, 2956mf, 2925mf ( $\nu_a(\text{CH}_2)$ ), 2905mf ( $\nu_s(\text{CH}_3)$ ), 2878mf ( $\nu_s(\text{CH}_2)$ ), 2847f, 1613mf, 1643mf ( $\nu(\text{C}=\text{C})$ ), 1594mf (8a), 1575mf (8b), 1489mf (19a), 1451mf ( $\delta_s(\text{CH}_3)$ ), 1432F (19b), 1406mf ( $\delta(\text{CH}_2)$ ), 1396F, 1375mf ( $\delta_s(\text{CH}_3)$ ), e 1347f, 1337m (14), 1320mf, 1307mf (3), 1263mf, 1248f, 1214FF ( $\delta(\text{CH})$ ), 1188mf (9a), 1157FF (9b et  $r(\text{CH}_3)$ ), 1114FF ( $e_1$ ), 1102F ( $e_2$ ), 1065m, 1029mf, (18a) 1022F, 1067F (1 et 12), 999F (5), 987f (17a), 971f, 942m, 915f, 890mf, 842F, 803F, 794e, 756F ( $t(\text{CH}_2)$ ), 725F (11), 699FF ( $d_1$  et 4), 675ff, 669ff, 660f, 618ff (6b), 579mf, 532f, e 513, 503F ( $e_1$ ), 464mf (16b), 428 mF, 400m (cycle), 370f ( $t(\text{C}=\text{C})$ ).

*Raman.* 3049FP (2), 3006fP ( $\nu(\text{CH})$ ), 2961f, 2928f ( $\nu_a(\text{CH}_2)$ ), 2911mP ( $\nu_s(\text{CH}_3)$ ), 2884mP ( $\nu_s(\text{CH}_2)$ ), 2852f, 1648mP ( $\nu(\text{C}=\text{C})$ ), 1598mf (8a), 1578mf (8b), 1489f (19a), 1450mf ( $\delta_s(\text{CH}_3)$ ), 1406mf ( $\delta(\text{CH})$ ), 1378mf ( $\delta_3(\text{CH}_3)$ ), 1350mf, 1315mf, 1220f ( $\delta(\text{CH})$ ) 1198mf (9a), 1164mP (9b et  $r(\text{CH}_3)$ ), 1116mP ( $e_1$ ), 1037FP (18a), 1009fFP (1 et 12), 995mf (5 et 17a), 853fP, 674FP ( $d_2$  et cycle), 625 mFP (6b), 587f, 320f, 280ff, 244mFP ( $e_2$ ), 153f.

## Dérivé VII

*Infrarouge.* 3085ff (7a), 3069mf (20a), 3054mf (2), 3022ff (20b), 3012ff, 3001mf, 2977mf, 2909f ( $\nu_s(\text{CH}_3)$ ), 2875mf ( $\nu_s(\text{CH}_2)$ ), 2857mf, 2771ff, 2722ff, 1647f ( $\nu(\text{C}=\text{C})$ ), 1592m (8a), 1577ff (8b), 1474mf (19a), 1430F (19b), 1406mf ( $\delta(\text{CH}_2)$ ), 1381mf ( $\delta_s(\text{CH}_3)$ ), 1373e ( $\delta_s(\text{CH}_3)$ ), 1333ff (14), 1299f (3), 1264mf, 1186e (9a), 1137F ( $r(\text{CH}_3)$ ), 1152F (9b et  $r(\text{CH}_3)$ ), 1116FF ( $e_1$ ), 1103e ( $e_2$ ), 1068ff, 1052ff, 1029mf (18a), 997f (1 et 12), 981f ( $\delta$  et 17a), 825ff, 807ff ( $r(\text{CH}_3)$ ), 775FF ( $r(\text{CH}_2)$ ), 764f, 749f, 732FF (11), 697fFP ( $d_1$  et 4), 520e, 505fP ( $c_1$ ), 469mf (16b), 418m, 394F (cycle).

*Raman.* 3180ff, 3138ff, 3054FP (2), 2980ff, 2963mf, 2910mFP ( $\nu_s(\text{CH}_3)$ ), 2878mFP ( $\nu_s(\text{CH}_2)$ ), 2860e, 2778ff, 2723ff, 1653mP ( $\nu(\text{C}=\text{C})$ ), 1592FF (8a), 1570f (8b), 1448f ( $\delta_s(\text{CH}_3)$ ), 1431e (19b), 1409mFP ( $\delta(\text{CH}_2)$ ), 1381mf ( $\delta_s(\text{CH}_3)$ ), 1338ff (14), 1274ff, 1209e, 1194e (9a), 1174f ( $r(\text{CH}_3)$ ) 1158f (9b et  $r(\text{CH}_3)$ ), 1126f ( $e_1$ ), 1107mFP ( $e_2$ ), 1031fFP (18a), 1002fFP (1 et 12), 981 e (5 et 17a), 917mf, 857ff, 832ff, 698FP (4 et cycle), 670fFP ( $d_2$ ), 619mFP (6b), 546f, 236mFP ( $e_2$ ).

$\text{Ph}_2\text{SO}$  [29]  $e_1$  1086,  $e_2$  1054;  $\text{Ph}_2\text{SeO}$  [29]  $e_1$  1060,  $e_2$  1052  $\text{cm}^{-1}$ . Ces valeurs montrent l'influence, sur ce mode, de la masse de l'élément M lié au noyau benzénique indépendamment de l'angle  $\text{C}_{\text{Ar}}$ —élément—substituant ou  $\text{C}_{\text{Ar}}$ —élément— $\text{C}_{\text{Ar}}$ .

Par contre, les autres substituants de l'hétéroatome (Si par exemple) ne jouent aucun rôle puisque les fréquences sont du même ordre pour le composé I,  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_2$  et d'autres phénylsilanes [26,30].

### III. Vibrations caractéristiques de la liaison silicium—ou germanium—carbone (Tab. 1)

Les vibrations  $\nu_a(\text{MC}_2)$ ,  $\nu_s(\text{MC}_2)$  et  $\delta(\text{MC}_2)$  ont été identifiées par comparaison avec les résultats obtenus sur  $\text{Me}_3\text{MOMe}$  [18—20] et  $\text{Me}_3\text{MNMe}_2$  [23] (M = Si ou Ge).

Nous avons attribué, de la même façon, les vibrations de "rocking"  $r(\text{MC}_2)$  mais ce résultat est donné sous toutes réserves compte-tenu du fait que certaines de ces vibrations sont particulièrement sensibles à la structure de la molécule [23,31].

#### IV. Vibrations des méthyles liés au carbone (Tableau 3)

Les bandes correspondant aux vibrations de valence  $\nu((\text{CH}_3)\text{C})$  et de déformation  $\delta((\text{CH}_3)\text{C})$  sont souvent masquées par les forts massifs dûs à  $\nu((\text{CH}_3)\text{M})$  ou  $\delta(\text{CH}_3\text{M})$ .

Toutefois, une intense raie Raman polarisée observée pour VIII à  $2911 \text{ cm}^{-1}$  pourrait provenir de  $\nu_s((\text{CH}_3)\text{C})$ ; cette vibration n'apparaît pas sur les spectres des dérivés I, II, III qui ont un cycle non substitué par des méthyles mais est présente en épaulement pour V, et a une forte intensité dans les composés germaniés VI et IX où elle est superposée à  $\nu_s((\text{CH}_3)\text{Ge})$  (Tableaux 1 et 3).

La suite à  $1455 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  pourrait avoir pour origine  $\delta_a$  ou  $\delta'_s((\text{CH}_3)\text{C})$  car elle n'est pas observée sur les spectres de I, II et III et des silacyclopentènes X de Laane [33]. Il en est de même pour les bandes à  $1377 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$  attribuées généralement à  $\delta_s((\text{CH}_3)\text{C})$ .

Les vibrations les plus caractéristiques des méthyles liés aux carbones du cycle sont les "rocking" des  $\text{CH}_3$ . Elles donnent lieu à une suite intense située à  $1159 \pm 9 \text{ cm}^{-1}$  pour l'ensemble des dérivés IV à IX et à une forte absorption à  $1172 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  pour les composés VII à IX qui ont deux substituants méthyles.

On remarque sur les spectres Raman des dérivés IV à IX des bandes de moyenne intensité vers  $550 \text{ cm}^{-1}$  qui pourraient provenir de la déformation  $\gamma(\text{CH}_3\text{C}=\text{C})$  des méthyles du cycle par analogie avec le méthylcyclopentène où Sverdlov [2] situe cette vibration à  $582 \text{ cm}^{-1}$ . Nous avons déjà noté la présence de telles bandes dans des méthyl-5 oxa-1 germa-2 (ou stanna-2) cyclopentènes-3 [1].

Les bandes pointées à  $425 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$  pour les dérivés IV à VI, observées également pour le méthylcyclopentène [2], pourraient correspondre à la vibration de déformation  $\delta(\text{C}=\text{C}-\text{C})$  par analogie avec le propène [32].

TABLEAU 3

FREQUENCES<sup>a</sup> CARACTERISTIQUES DES GROUPES METHYLES LIES AU CARBONE DANS LES CYCLES IV A IX (voir Tableau 4)

	IV	V	VI	VII	VIII	IX
$\nu_s((\text{CH}_3)\text{C})$	2905mF 2910mP	2910e 2912eP	2911F 2910FP	2909f 2910mFP	2908e 2911mFP	2904F 2908mFP
$\delta_a$ ou $\delta'_s((\text{CH}_3)\text{C})$	1451mF 1450mf	1459mF 1457mF	1458m 1451mf	1448f	1458f	1452f
$\delta_s((\text{CH}_3)\text{C})$	1375mF 1378mf	1372f 1382mf	1382mf 1379f	1381mF 1381mf	1371f 1378f	1374mf 1381f
$r((\text{CH}_3)\text{C})$	1157FF 1164mP	1158F 1161f	1150F 1150mFP	1152f 1158f 1173F 1174f	1168mF 1168f 1173F 1176f	1159m 1162f 1170F 1174mfP
$\gamma(\text{CCC})$		567mFP	530F	546f	543mFP	533m
$\delta(\text{CCC})$	428mF	423mf 425mf	428mf 433f			

<sup>a</sup> Nombres d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ ; pour chaque composé, la première ligne correspond à l'infrarouge, la seconde au Raman, sauf pour  $\gamma(\text{CCC})$  (1 seule ligne de fréquences observées en Raman).

## 2ème Partie. Vibrations caractéristiques des sila-1 (ou germa-1) cyclopentènes-3 (I à IX)

Le Tableau 4 rassemble les fréquences des bandes que nous avons attribuées aux vibrations des différents cycles par comparaison avec le cyclopentène [3] et des silacyclopentènes-3 [6].

Parmi les bandes infrarouges et Raman observées dans la région de 2600 à 3000  $\text{cm}^{-1}$  et provenant des vibrations de valence des CH, des  $\text{CH}_2$  et des  $\text{CH}_3$ , il peut y avoir des bandes dues à des combinaisons avec les modes d'inversion du cycle [5,16].

### I. Vibrations de valence $\nu(\text{C}=\text{C})$

Les suites Raman intenses et polarisées observées à  $1610 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  pour les composés I à III,  $1643 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  pour IV à VI et  $1651 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  pour VII à IX sont attribuées à  $\nu(\text{C}=\text{C})$ : la fréquence augmente nettement avec le degré de substitution de la double liaison ce qui est normal, tandis que les intensités des bandes infrarouges diminuent [8]. Ces observations sont en accord avec des résultats précédents [1,2,33].

On note, d'autre part, que la position en  $\beta$  du métal sur le cycle a peu d'influence quand on passe du silicium au germanium.

La présence de substituants R sur le silicium ne modifie pas sensiblement la fréquence  $\nu(\text{C}=\text{C})$  qui se trouve être égale à 1608 (R = H), 1607 (D), 1605 (F), 1604 (Cl) ou  $1611 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ).

Sur les spectres du cyclopentène et des méthyl-1 et diméthyl-1,2 cyclopentènes, les vibrations  $\nu(\text{C}=\text{C})$  se situent respectivement à 1614, 1657 et  $1686 \text{ cm}^{-1}$  [2]. En l'absence de substituant sur la double liaison, on voit que les cycles envisagés possèdent des fréquences  $\nu(\text{C}=\text{C})$  très voisines.

Si l'on compare les angles  $\text{C}-\text{C}=\text{C}$  dans le cyclopentène et le sila-1 cyclopentène-3 (respectivement  $111^\circ$  [2] et  $119^\circ$  [10]), le cyclopentène est plus tendu, ce qui devrait abaisser sa fréquence de vibrations  $\nu(\text{C}=\text{C})$  par rapport à celle de ses isologues siliciés et germaniés, l'effet de masse du silicium ou du germanium étant ici très faible. (Rappelons que si l'on passe du cyclohexène au cyclopentène puis au cyclobutène,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  baisse de 1657 à 1614 puis à  $1566 \text{ cm}^{-1}$ ).

La position de la fréquence de vibration  $\nu(\text{C}=\text{C})$  pour les germa- et sila-cyclopentènes pourrait être due à un léger "effet  $\beta$ ". Cet effet, observé pour les allylsilanes et germanes linéaires et qui entraîne un abaissement de la fréquence de la double liaison  $\nu(\text{C}=\text{C})$  ( $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ ) ne peut s'exercer dans les germa- et sila-cyclopentènes en raison de l'orthogonalité des orbitales  $\sigma$  des liaisons Si (ou Ge)— $\text{CH}_2$  et  $\pi$  de la double liaison [9,33—35], si l'on admet la planéité du cycle. Par contre, l'hypothèse d'un cycle légèrement plissé (phénomène de "ring puckering") entraînerait un faible "effet  $\beta$ ". Signalons que des résultats dans ce sens ont été obtenus par RMN du  $^{13}\text{C}$  [15b].

### II. Vibration de torsion $t(\text{C}=\text{C})$

Observée à une fréquence relativement fixe vers  $370 \text{ cm}^{-1}$  pour les silacyclopentènes [4—6], la vibration de torsion  $t(\text{C}=\text{C})$  correspond dans les composés étudiés à la suite à  $372 \pm 13 \text{ cm}^{-1}$ .



### III. Vibrations $\nu(=CH)$ , $\delta(=CH)$ et $\gamma(=CH)$

Ces vibrations ne doivent apparaître que sur les spectres des dérivés I à VI. Cette remarque, jointe aux données bibliographiques, a permis d'identifier la plupart d'entre elles (Tableau 4).

(1)  $\nu(=CH)$ . La vibration  $\nu(=CH)$  située à  $3070\text{ cm}^{-1}$  pour le cyclopentène [2] s'observe à  $3042\text{ cm}^{-1}$  pour le silacyclopentène [6] et à  $3019$  ou  $3015\text{ cm}^{-1}$  pour les diméthyl-sila- ou -germa-cyclopentènes I à III.

Il est curieux de constater que le remplacement des H par des  $\text{CH}_3$  sur le silicium entraîne un abaissement de  $20\text{ cm}^{-1}$  environ sur  $\nu(=CH)$  alors que la substitution sur Si de H par Fou Cl n'a aucun effet, pas plus que le remplacement de Si par Ge.

Cette observation pourrait résulter d'une influence à longue distance des liaisons C—H des groupes méthyles liés au silicium ou au germanium sur la vibration  $\nu(\text{C}=\text{CH})$  (plutôt qu'à l'effet donneur des groupes méthyles).

On note, d'autre part, une décroissance de la fréquence  $\nu(=CH)$  d'une dizaine de  $\text{cm}^{-1}$  quand on substitue un hydrogène par un méthyle sur la double liaison en accord avec ce qui a été précédemment observé sur le cyclopentène [2].

(2)  $\delta(=CH)$ . Si tous les auteurs s'accordent sur l'attribution des bandes provenant de  $\nu(=CH)$ , on constate des divergences pour les vibrations  $\delta(=CH)$  et  $\omega(\text{CH}_2)$ .

Deux vibrations  $\delta(=CH)$  sont attendues entre  $1400$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Nous faisons correspondre à l'une d'elles les intenses absorptions observées à  $1103$  (I),  $1097$  (II) et  $1094\text{ cm}^{-1}$  (III) en accord avec Harris [3] et Laane [6]. Comme dans le cas des silacyclopentènes-3 [6] les raies Raman correspondantes ne sont pas polarisées.

Pour la deuxième vibration  $\delta(=CH)$ , nous retenons la suite de bandes Raman polarisées situées à  $1205 \pm 1\text{ cm}^{-1}$  dans les composés I à III, interprétation coïncidant avec celle d'Harris [3] et de Sverdlov [2] pour le cyclopentène. Laane [6] préfère attribuer au "wagging"  $w(\text{CH}_2)$  les bandes qu'il observe vers  $1200\text{ cm}^{-1}$  dans les silacyclopentènes, ce que confirme son calcul du champ de force de valence.

On remarque que les fréquences que nous attribuons à  $\delta(=CH)$  s'élèvent quand on place un méthyle sur la double liaison. Si nous retenions le résultat de Laane et affectons à  $\delta(=CH)$  les bandes à  $1347 \pm 4\text{ cm}^{-1}$ , on noterait un abaissement de fréquence en fonction de la substitution pour l'une des vibrations  $\delta(=CH)$  alors que l'autre s'élèverait, ce qui paraît peu vraisemblable.

Toutefois, comme nous n'avons pas observé de bandes vers  $1300\text{ cm}^{-1}$  pour les composés VII à IX, et en l'absence d'un calcul de modes normaux de vibration, notre choix ne peut être donné qu'avec réserve.

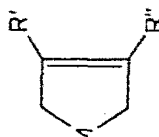
(3)  $\gamma(=CH)$ . Les déformations hors du plan  $\gamma(=CH)$  ont fait l'objet d'une discussion par Laane qui les situe à  $670\text{ cm}^{-1}$  pour le silacyclopentène-3 et vers  $650\text{ cm}^{-1}$  pour les composés dans lesquels le silicium est substitué par du fluor ou de chlore. Nous observons pour les dérivés I à III des bandes infrarouges et Raman à  $642 \pm 4\text{ cm}^{-1}$  qui n'existent pas sur les spectres des autres dérivés et que nous attribuons à  $\gamma(=CH)$ .

Comme pour les silacyclopentènes X [6], la fréquence de ces vibrations semble légèrement décroître avec l'augmentation de masse des substituants de l'atome M.

Nos attributions pour  $\delta$  et  $\gamma(=CH)$  sont compatibles avec les résultats obtenus

(suite sur la page 34)

TABLEAU 4

FREQUENCES  $\alpha$  CARACTERISTIQUES DES CYCLES  $R_2M$ 

I, II, III: R = R'' = H; IV, V, VI: R' = H; R'' = Me; VII, VIII, IX: R' = R'' = Me

	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		IX	
	M = Si	R = Ph	M = Si	R = Me	M = Ge	R = Me	M = Si	R = Ph	M = Si	R = Me	M = Ge	R = Me	M = Si	R = Ph	M = Si	R = Me	M = Ge	R = Me
$\nu(\text{=CH})$	3018FF	3019F	3019F	3015F	3015F	3006mF	3006mF	3008m	3008m	3002f	3002f	3002f	3002f	3002f	3002f	3002f	3002f	3002f
$\nu(\text{C=C})$	3029mP	3021FP	3021FP	3016mP	3016mP	3006fP	3006fP	3006f	3006f	1637f	1635mf	1635mf	1637f	1637f	1637f	1635mf	1635mf	1635mf
$\delta(\text{=CH})$	1607F	1610mP	1610mP	1610mP	1608m	1643mF	1643mF	1637f	1637f	1642FP	1639mP	1639mP	1637f	1642f	1642f	1639mP	1639mP	1639mP
	1203F	1200F	1200F	1206mFP	1208mf	1214FF	1214FF	1216mf	1216mf	1218mf	1211mf	1211mf	1216mf	1218mf	1218mf	1211mf	1211mf	1211mf
$\delta(\text{=CH})$	1103F	1103F	1103F	1206mFP	1207mFP	1220f	1220f	1218mf	1218mf	1102F	1102mF	1102mF	1102mF	1102mF	1102mF	1102mF	1102mF	1102mF
et $\nu_2$	1108mP	1103F	1097F	1103m	1094FF	1102F	1102F	1103mF	1103mF	11097m	1102mF	1102mF	1102mF	1103mF	1102mF	1102mF	1102mF	1102mF
$\gamma(\text{=CH})$	630mF	645mf	645mf	638F	638F	638F	638F	645mf	645mf	640f	640f	640f	640f	640f	640f	640f	640f	640f
	640mf	640f	640f	652m	652m	652m	652m	652m	652m	375f	379f	379f	375f	375f	375f	375f	375f	375f
$\delta(\text{C=C})$	2914mF	2923mf	2923mf	2922mF	2922mF	2925mf	2925mf	2927mf	2927mf	2927mf	2928mF	2928mF	2927mf	2927mf	2927mf	2928mF	2928mF	2928mF
$\nu_a(\text{CH}_2)$	2918mf	2918mf	2918mf	2925mf	2925f	2925f	2925f	2930f	2930f	2930f	2930mF	2930mF	2930f	2930f	2930f	2930mF	2930mF	2930mF

$\nu_s(\text{CH}_2)$	2888mF	2899f	2895F	2878mf	2879F	2891mF	2870F	2885F
$\delta(\text{CH}_2)$ et	2889mFP	2890FP	2897FP	2884mP	2884mFP	2892mFP	2874mFP	2885F
$\delta(\text{CH}_3)$ Si, Ge	1402m	1408mF	1405m	1406mF	1406mF	1406mF	1390mF	1386mF
w(CH <sub>2</sub> )	1345f	1347f	1350f	1320mf	1308f	1401mf	1401FP	1401mf
$\nu(\text{CH}_2)$ et $\nu(\text{CH}_3)$	1173m	1170f	1172f	1315mf	1313mFP	1313mf		1189m
$\nu(\text{CH}_2)$ et $\nu_1$	1118mF	1117f	1123f	1157m	1158F	1150F	1108f	1189m
$\nu(\text{CH}_2)$ et	1118mP			1114FF	1118f	1118f	1117f	1115mf
$\nu(\text{CH}_3)$ Si, Ge	735f	740f	745f	766F	760m	763F	1120mf	
cycle	947mF	945mF	943F	942m	943m	944mf	801m	781F
	947f	950mF	948f		946mf	947f		
cycle	916ff	912ff	902f					
	915mP	915FFP	910mP	853mP	864FP	863mP		
cycle et	721mF	724FP	716mF	725FF	724mF			
$\nu(\text{CH}_3)$ Si et $\nu_{11}$	721f	724mFP			728mFP			
cycle, $\nu_4$ , $\nu_1$	701mF	690m	700f	689FF	689f	690f	693mF	694mf
et $\nu_9(\text{SiC}_2)$	707f	645mf			698mFP		696FFP	700f
cycle et $\nu_2$		640m			636mf	666m	635mF	
					633FFP	666mP	634FFP	681mFP
					567mf	525m	670FFP	520f
cycle					567mFP	530F	543mFP	533m
					390f		390mF	309mF
cycle	417mf	412mFP	356FP	400m	391mFP	340FP	383FFP	313FP

$\mu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ; la première ligne des attributions correspond aux fréquences infrarouges, la seconde aux fréquences Raman.

pour le dihydro-2,5 thiophène [37]: 1227 et 1119  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\delta(=\text{CH})$ , 669 et 641  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\gamma(=\text{CH})$ , le soufre ayant une masse du même ordre que le silicium.

Par contre, on attendrait un abaissement plus important de la fréquence ( $\gamma(=\text{CH})$ ) dans le dérivé diphénylé I à moins qu'il ne soit compensé par les effets électroniques des noyaux benzéniques.

#### IV. Vibrations relatives aux groupes $\text{CH}_2$ des cycles

(1)  $\nu_a(\text{CH}_2)$  et  $\nu_s(\text{CH}_2)$ . Une absorption d'intensité moyenne à  $2922 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$  est observée sur les spectres des composés I à VI; elle pourrait être attribuée à une vibration  $\nu_a(\text{CH}_2)$ . Les bandes ayant pour origine  $\nu_s(\text{CH}_2)$  devraient être polarisées en Raman et présentes sur les spectres de tous les composés. Seule la suite à  $2885 \pm 11 \text{ cm}^{-1}$  correspond à ces critères dans cette région. Elle est attribuée aussi à  $\nu_s((\text{CH}_3)\text{Si})$  pour les dérivés siliciés. Ces interprétations s'accordent avec celles de Laane [6].

(2)  $\delta(\text{CH}_2)$ ,  $\omega(\text{CH}_2)$ ,  $t\omega(\text{CH}_2)$  et  $r(\text{CH}_2)$ . La déformation des groupes méthylènes peut être attendue dans la région 1480–1400- $\text{cm}^{-1}$ . La suite à  $1405 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$  observée pour les dérivés phénylés et qui n'a pas reçu d'attribution pourrait correspondre à la vibration de déformation  $\delta(\text{CH}_2)$ . Elle provient également de déformations des méthyles liés au silicium ou au germanium pour les autres composés.

Comme nous l'avons vu, le calcul fait par Laane conduit à situer l'un des modes  $w(\text{CH}_2)$  à 1203 et l'autre à 1351  $\text{cm}^{-1}$  tandis que Harris [3] attribue à ces vibrations les bandes à 1349, 1302 et 1275  $\text{cm}^{-1}$  du cyclopentène.

Les bandes relevées à  $1347 \pm 3$  pour I à III,  $1313 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  pour IV à VI pourraient provenir de l'un de ces modes de vibration.

Les "twisting"  $\text{tw}(\text{CH}_2)$  sont situés par Harris [3] à 1130, 1099 et 1025  $\text{cm}^{-1}$  et les "rocking"  $r(\text{CH}_2)$  à 876, 803 et 775  $\text{cm}^{-1}$  pour le cyclopentène. Laane calcule deux de ces vibrations à 1199 et 1163  $\text{cm}^{-1}$  et une autre à 783  $\text{cm}^{-1}$  mais il n'observe que les bandes à 1178 et 756  $\text{cm}^{-1}$  pour le silacyclopentène. Dans les dérivés phénylés I, IV et VII, on note des absorptions intenses vers 1115  $\text{cm}^{-1}$  qui ont été attribuées à des vibrations couplées du phényle.

Comme ces bandes s'observent encore avec des intensités plus faibles sur les spectres des autres dérivés, elles peuvent également être attribuées aux vibrations  $\text{tw}(\text{CH}_2)$ .

Une suite assez variable en fréquence et en intensité située vers 1170  $\text{cm}^{-1}$  pour les dérivés I à III pourrait correspondre à l'autre "twisting".

La fréquence de cette vibration s'élève quand on passe du cyclopentène aux silacyclopentènes.

Nous faisons correspondre au "rocking"  $r(\text{CH}_2)$  une suite de bandes à  $740 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  dont la fréquence s'élève quand on augmente la masse des substituants sur la double liaison.

#### V. Vibrations caractéristiques des cycles I à IX (Tableau 4)

Ces vibrations sont attendues au-dessous de 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Les intenses absorptions observées pour les composés I à III à  $945 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à l'une d'elles en accord avec Laane [6]. La présence d'un méthyle lié à l'un des carbones  $\text{sp}^2$  atténue l'intensité de la bande à 945  $\text{cm}^{-1}$  qui disparaît quand la double liaison est tétrasubstituée (composés VII à IX).

A la suite de bandes Raman polarisées à  $912 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$  pour I à III, nous faisons correspondre une vibration de squelette symétrique par analogie avec les silacyclopentènes de type X. Cette fréquence est, d'après Sverdlov [2] caractéristique d'une chaîne cyclopenténique.

Il est possible que les bandes fortes observées vers  $720 \text{ cm}^{-1}$  qui proviennent déjà de  $r((\text{CH}_3)\text{Si})$  dans les dérivés II, V, VIII et de  $\nu_{11}$  dans les composés phénylés masquent une autre vibration de cycle visible à  $716 \text{ cm}^{-1}$  pour le composé germanié III. Comme on ne note aucune intense absorption pour les cycles substitués par des méthyles, cette interprétation reste assez incertaine.

La suite de fréquence fixe, voisine de  $700 \text{ cm}^{-1}$ , correspond à la bande à  $699 \text{ cm}^{-1}$  du silacyclopentène: elle est souvent cachée par d'autres modes:  $\nu_a(\text{SiC}_2)$ , dans les diméthylsilacyclopentènes et la vibration de noyau  $\nu_4$  dans les diphenylsilacyclopentènes.

En examinant les résultats de Harris [3] et Laane [6], on remarque que l'un des modes appelé  $\nu_{26}$  est situé à  $695 \text{ cm}^{-1}$  dans le cyclopentène et s'abaisse à  $633 \text{ cm}^{-1}$  pour le silacyclopentène; il subit ensuite une légère élévation de fréquence quand on substitue les hydrogènes par du fluor ( $640 \text{ cm}^{-1}$ ) ou du chlore ( $650 \text{ cm}^{-1}$ ). Il nous paraît donc logique de faire correspondre à cette vibration du cycle les bandes à  $640 \text{ cm}^{-1}$  dans le diméthylsila- et à  $652 \text{ cm}^{-1}$  dans le diméthylgerma-cyclopentène, augmentation de fréquence en rapport avec l'alourdissement du cycle. On note également une nouvelle augmentation de fréquence par substitution directe sur le cycle des hydrogènes éthyléniques par des méthyles:  $652$  (III),  $666$  (VI) et  $681 \text{ cm}^{-1}$  (IX). Dans les dérivés phénylés, les bandes attribuées à  $d_2$  donnent lieu à des bandes de fréquence voisine de  $670 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui a empêché la détermination de la vibration due au cycle.

La raie Raman polarisée à  $423 \text{ cm}^{-1}$  dans le sila-1 cyclopentène-3, s'élève à  $446 \text{ cm}^{-1}$  dans le difluoro-1,1 et à  $526 \text{ cm}^{-1}$  dans le dichloro-1,1 silacyclopentène-3. On serait tenté de faire correspondre à une vibration du cycle les intenses raies Raman polarisées observées pour les dérivés germaniés:  $558$  (III),  $530$  (VI) et  $533 \text{ cm}^{-1}$  (IX), qui n'ont reçu aucune attribution par ailleurs. Dans les dérivés du silicium, une suite Raman polarisée pourrait provenir de ce mode:  $412$  (II),  $391$  (V),  $383 \text{ cm}^{-1}$  (VIII). Dans les phényles, on peut s'attendre à un couplage fort qui déplace nettement cette vibration.

La Fig. 1 montre qu'entre  $450$  et  $300 \text{ cm}^{-1}$  les spectres Raman des dérivés germaniés sont très différents. En l'absence du calcul des modes normaux nous supposons que l'intense bande polarisée à  $356 \text{ cm}^{-1}$  (III) correspond à la bande à  $340 \text{ cm}^{-1}$  pour VI et à  $313 \text{ cm}^{-1}$  pour IX, et que la déformation  $\delta(\text{CH}_3-\text{C}=\text{C})$  se situe à  $313 \text{ cm}^{-1}$  pour VI et IX. Il y aurait donc, dans ce dernier cas, superposition de deux vibrations.

En infrarouge, on ne trouve le doublet  $330-310 \text{ cm}^{-1}$  que pour les composés VI et IX. Ce résultat serait en faveur de notre interprétation.

## Conclusion

Cette étude a permis l'attribution de la plupart des bandes observées en IR et Raman aux modes de vibration prévus pour les molécules examinées.

Si l'on compare nos résultats aux travaux effectués sur le cyclopentène et les méthylcyclopentènes, on remarque que l'introduction d'un atome de silicium ou

de germanium dans le cycle ne modifie pas profondément les fréquences caractéristiques de celui-ci bien que le cyclopentène soit un cycle plus tendu que ses homologues silicié ou germanié. Nous avons également montré que la présence d'un groupe méthyle ou phényle (dans le cas du silicium) ne perturbe pas sensiblement les vibrations du reste de la molécule. D'autre part, les vibrations des motifs  $\text{SiMe}_2$ ,  $\text{SiPh}_2$  ou  $\text{GeMe}_2$  ne sont pas non plus notablement altérées dans leur ensemble quand on introduit ces motifs dans un cycle à cinq chaînons.

En outre, la différence est beaucoup plus sensible entre le cyclopentène et les silacyclopentènes qu'entre ces derniers et leurs isologues germaniés.

En effet, en dépit des valeurs relatives des masses des atomes de silicium et de germanium, les composés siliciés et germaniés étudiés ont pratiquement les mêmes fréquences de vibration du cycle. Ces constatations laissent supposer, bien qu'aucune étude précise n'ait été publiée au sujet du germanium, que la géométrie des cycles siliciés et germaniés est très semblable.

### Conditions expérimentales

Tous les composés ont été étudiés entre  $3600$  et  $100\text{ cm}^{-1}$  à l'état pur ou en solution.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un spectrographe infrarouge Leitz double faisceau, simple passage, équipé de prismes ou de réseaux [19].

Selon le domaine spectral considéré, nous avons utilisé le tétrachlorure de carbone, le cyclohexane ou l'hexane comme solvant.

Les solutions de concentrations de l'ordre de  $0.1$  à  $1\text{ M}$  étaient placées dans des cellules d'épaisseur  $0.1\text{ mm}$  à faces de  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$  ou  $\text{ICs}$ .

Les spectres de diffusion Raman des composés I à IX ont été enregistrés sur un spectrographe Raman Coderg type CH-1 à source Laser He/Ne (raie excitatrice à  $6328\text{ \AA}$ ) de puissance  $100\text{ mW}$ . En général, la fente utilisée a une largeur spectrale de  $4$  à  $8\text{ cm}^{-1}$ . Nous avons employé, pour les poudres, le spectrographe Raman Coderg Ph-1 équipé d'une source Laser He/Ne de  $60\text{ mW}$ .

### Bibliographie

- 1 A. Marchand, M. Massol, J. Barrau et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, **63** (1973) 175; A. Marchand, P. Gerval, M. Massol et J. Barrau, *ibid.*, **74** (1974) 209 et 227; A. Marchand et P. Gerval, *ibid.*, **88** (1975) 337.
- 2 L.M. Sverdlov et E.N. Krainov, *Opt. Spectrosc.*, (USSR) (Trad. anglaise), **4** (1959) 214.
- 3 N.C. Harris et C.T. Longshore, *J. Mol. Struct.*, **16** (1973) 187.
- 4 J.R. Durig, L.A. Carreira et J. Laane, *J. Mol. Struct.*, **21** (1974) 281; J. Laane, *J. Chem. Phys.*, **50** (1969) 776.
- 5 J.D. Lewis, T.H. Chao et J. Laane, *J. Chem. Phys.*, **62** (1975) 1932.
- 6 T.H. Chao et J. Laane, *Spectrochim. Acta*, **28** (1972) 2443.
- 7 J. Dunoguès, R. Calas, J. Dédier et F. Piscioti, *J. Organometal. Chem.*, **25** (1970) 51; J. Dunoguès, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Bordeaux, 1973.
- 8 G. Manuel, P. Mazerolles, M. Lesbre et J.P. Pradel, *J. Organometal. Chem.*, **61** (1973) 147; G. Manuel, P. Mazerolles, et G. Cauquy, *Syn. Inorg. & Metal. Org. Chem.*, **4** (1974) 133; P. Mazerolles et G. Manuel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1** (1966) 327.
- 9 G. Manuel, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques No. 390, AO 4544, Toulouse, 1970.
- 10 N.N. Veniaminov, N.V. Alekseev, S.A. Bashikirova, N.G. Komalenkova et E.A. Chernyshev, *Zh. Strukt. Khim.*, **16** (1975) 290 et 918.
- 11 J.F. Blanke, T.H. Chao et J. Laane, *J. Mol. Spectrosc.*, **38** (1971) 483.

- 12 M.T. Tribble et N.L. Allinger, *Tetrahedron*, 28 (1972) 2147.
- 13 T.B. Malloy Jr., *J. Mol. Spectrosc.*, 44 (1972) 504.
- 14 I. Bertoti, S. Craddock, E.A.V. Ebsworth et R.A. Whiteford, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 937.
- 15 a. A. Schweig, U. Weidner et G. Manuel, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 11 (1972) 837.
- 15 b. N. Dinh An, M.L. Filleux, G. Manuel et G.J. Martin, *Commun. Soc. Chim. France: Apports de la RMN à la connaissance des structures chimiques et biologiques*, Nice, 1976.
- 16 T. Ueda et T. Shimanouchi, *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 4042 et 5018; 49 (1968) 470.
- 17 J.R. Villareal, L.E. Bauman et J. Laane, *J. Chem. Phys.*, 80 (1976) 1172.
- 18 A. Marchand et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 305.
- 19 A. Marchand, M.T. Forel, M. Lebedeff et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 69.
- 20 A. Marchand et M.T. Forel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 72.
- 21 W.F. Edgell et C.H. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 6486.
- 22 P. Labarbe et M.T. Forel, *J. Chim. Phys.*, 70 (1973) 180.
- 23 A. Marchand, M. Rivière-Baudet et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 107 (1976) 33; A. Marchand, M.T. Forel, M. Rivière-Baudet et J. Satgé, *J. Mol. Struct.*, à paraître.
- 24 E.B. Wilson, *J. Phys. Rev.*, 45 (1934) 706; 46 (1934) 146.
- 25 A. Marchand, M.T. Forel, F. Metras et J. Valade, *J. Chim. Phys.*, 61 (1964) 343.
- 26 R. Calas, A. Marchand, E. Frainnet et P. Gerval, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 6 (1968) 2478.
- 27 N. Le Calve et P. Labarbe, *Spectrochim. Acta A*, 26 (1970) 77.
- 28 N. Fuson, C. Garrigou-Lagrange et M.L. Josien, *Spectrochim. Acta*, 16 (1960) 106.
- 29 W. Saffioti et N. Le Calve, *Spectrochim. Acta A*, 28 (1972) 1435.
- 30 F. Hofler, *Monatsh. Chem.*, 107 (1976) 411.
- 31 A. Marchand, M. Rivière-Baudet et R. Gassend, *J. Organometal. Chem.*, 118 (1976) 27.
- 32 B. Silvi, P. Labarbe et J.P. Perchard, *Spectrochim. Acta A*, 29 (1973) 263.
- 33 L.A. Leites, T.K. Gar et V.F. Mironov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 158 (1964) 400.
- 34 W. Schafer et A. Schweig, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 898.
- 35 R. Ponec, V. Chvalovsky, E.A. Chernyshev, N.G. Komarenkova et S.A. Baskirova, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 39 (1974) 1177.
- 36 L.J. Bellamy, *The infrared spectra of complex molecules*, 2nd edition, Wiley, New-York, 1962, p. 37.
- 37 W.H. Green et A.B. Harvey, *Spectrochim. Acta A*, 25 (1969) 723.