

*Journal of Organometallic Chemistry*, 149 (1978) 149–159  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## STRUCTURE ELECTRONIQUE DE SILACYCLOPENTENES-2 ET -3

C. GUIMON, G. PFISTER-GUILLOUZO\*,

*Laboratoire de Chimie Organique Physique, I.U.R.S., Avenue Philippon, 64000 Pau (France)*

G. MANUEL et P. MAZEROLLES

*Laboratoire des Organométalliques Université Paul Sabatier, 31077 Toulouse Cédex (France)*

(Reçu le 2 novembre 1977)

### Summary

Photoelectron spectroscopy is used to compare the electronic structures of 1,1'-dimethylsilacyclopent-3-ene, 1,1'-dimethylsilacyclopent-2-ene and several phenyl, vinyl and allyl derivatives. When a  $\pi$  orbital is on  $\alpha$  position of the silicon atom, a hyperconjugation ( $\alpha(\text{Si}-\text{C})-\pi$  interaction) and a homoconjugation ( $p_{\pi}-d_{\pi}$  interaction) are observed. The polarization induced by the  $P_{\pi}-d_{\pi}$  interaction explains the differences of nucleophilic reactivity showed by the compounds studied. Also, the analysis of the shifts of first ionization potentials made it possible to propose a conformation for 1,1'-diallylsilacyclopent-3-ene.

### Résumé

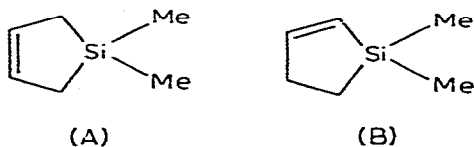
Les structures électroniques comparées du diméthyl-1,1' silacyclopentène-3, du diméthyl-1,1' silacyclopentène-2 et de quelques uns de leurs dérivés phénylés vinylés et allylés sont analysées à l'aide de la spectroscopie photoélectronique dans un cadre perturbatif. Dans tous les cas où une liaison  $\pi$  se trouve en position  $\alpha$  de l'atome de silicium, on observe outre une hyperconjugaison (interaction  $\sigma(\text{Si}-\text{C})-\pi$ ), une homoconjugaison (interaction  $p_{\pi}-d_{\pi}$ ) non négligeable. La polarisation de la molécule induite par cette interaction  $p_{\pi}-d_{\pi}$  explique les différences de réactivité nucléophile présentées par les composés étudiés. De plus, l'analyse de l'évolution des premiers potentiels d'ionisation permet, dans certains cas, de proposer des hypothèses raisonnables sur la conformation des molécules.

---

La structure électronique de molécules organosiliciées a fait l'objet ces dernières années de nombreuses études expérimentales et théoriques. Ces travaux ont essentiellement porté sur l'interprétation des propriétés physico-chimiques spé-

cifiques de ces composés par rapport à leurs homologues carbonés. Divers phénomènes ont été invoqués, en particulier l'hyperconjugaison  $\sigma-\pi$  et l'homoconjugaison  $p_\pi-d_\pi$ . L'existence d'interactions entre orbitales frontières [1] a de façon générale été mise en évidence par diverses techniques expérimentales et théoriques. En particulier, la spectroscopie photoélectronique (SPE) s'est révélée être bien adaptée à ce type d'étude. En effet, la détermination des potentiels d'ionisation des molécules à l'état gazeux associée aux résultats de calculs quantiques permet une évaluation assez précise des énergies des orbitales moléculaires \* ainsi que la description de celles-ci.

Dans ce travail, nous avons utilisé cette technique expérimentale associée à des calculs ab-initio à base minimale STO 3G [3] afin d'obtenir des informations sur la structure électronique de deux composés cycliques insaturés à cinq chaînons, l'un présentant une double liaison C=C en  $\beta$  du silicium, le diméthylsilacyclopentène-3 (A), l'autre la double liaison en  $\alpha$  du silicium, le diméthylsilacyclopentène-2 (B), ainsi que de certains de leurs dérivés substitués sur l'hétéroatome et au niveau de la double liaison intracyclique.



### Diméthyl-1,1' silacyclopentène-3 (A) et diméthyl-1,1' silacyclopentène-2 (B)

Les conclusions tirées d'études SPE [4,5] et de calculs CNDO/2 [6] et MINDO/2 [7] sur le composé A ont été confirmées par des données de RMN  $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$  [8] et de spectroscopie de vibrations IR et Raman [9], à savoir l'existence d'une interaction  $p_\pi-d_\pi$  vraisemblablement très faible sinon nulle. Comme toute interaction "à travers l'espace" [10-14], cette homoconjugaison est fonction de la différence énergétique des orbitales  $p_\pi$  et  $d_\pi$  mais également de leur recouvrement mutuel. Celui-ci doit être faible dans le composé A, contrairement aux cas où les centres associés aux orbitales en interaction sont plus proches et où l'on a bien détecté une telle homoconjugaison [16-20].

Nous avons reporté dans la Fig. 1 les premiers potentiels d'ionisation verticaux (PI) du cyclopentène, du silacyclopentène, de son dérivé *gem*-diméthylé (A), ainsi que celui du diméthyl-1,1' silacyclopentène-2 (B). Tout en confirmant la conclusion précédente, la comparaison du premier potentiel d'ionisation des trois premiers composés (9.18, 9.21 et 9.1 eV) montre également la très faible incidence des interactions entre les orbitales doublement occupées  $\pi(\text{C}=\text{C})$ ,  $\sigma(\text{Si}-\text{H})$  et  $\sigma(\text{Si}-\text{CH}_3)$  \*\*.

Il n'en est pas de même du diméthyl silacyclopentène-2 (B) qui, de par la proximité des orbitales  $\pi(\text{C}=\text{C})$  et  $\sigma(\text{Si}-\text{CH}_3)$ , doit présenter une hyperconju-

\* Rappelons que selon le théorème de Koopmans [2], ces énergies orbitales sont en première approximation et au signe près égales aux potentiels d'ionisation correspondants.

\*\* Cette interaction  $\sigma-\pi$  est généralement appelée hyperconjugaison depuis les travaux de Eaborn et Parker [21].

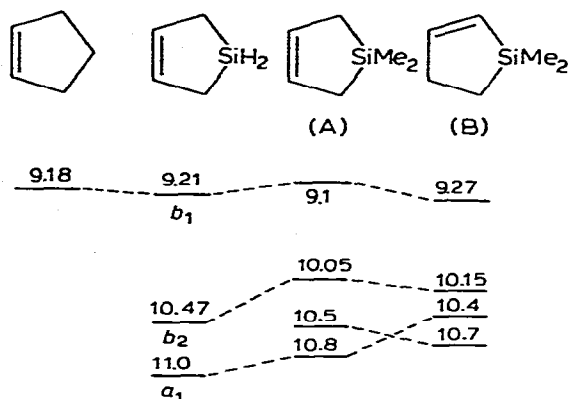


Fig. 1. Premiers potentiels d'ionisation verticaux (eV) du cyclopentène [15], du silacyclopentène-3 [5], du diméthyl-1,1' silacyclopentène-3 (A) et du diméthyl-1,1' silacyclopentène-2 (B).

gaison non négligeable \* tendant à destabiliser l'orbitale occupée la plus haute ( $\pi(\text{C}=\text{C})$ ). Or cette orbitale est, au contraire, légèrement stabilisée (Fig. 1). Etant donné le faible effet inductif du groupement  $\text{Me}_2\text{Si}$  \*\* qui d'ailleurs aurait tendance à destabiliser  $\pi(\text{C}=\text{C})$ , il semble que cette stabilisation ne peut être due qu'à une interaction  $p_\pi-d_\pi$ . L'existence de cette homoconjugaison précédemment observée ou calculée dans des composés organosiliciés linéaires [16, 17, 24] est confirmée par les réactivités nucléophiles comparées des composés A et B comme nous le verrons par la suite.

Les spectres photoélectroniques (Fig. 2 et 3) des composés A et B ainsi que de leurs dérivés substitués présentent dans la région 10–11 eV un large massif composé de trois bandes qui se recouvrent partiellement. Ces bandes résultent de l'ionisation d'électrons  $\sigma$  localisés sur les liaisons Si–C intra et extra-cycliques. En accord avec un calcul STO 3G (Fig. 4), ces trois potentiels sont associés à deux orbitales  $\sigma$  du cycle ( $b_2$  et  $a_1$ , pour une symétrie  $C_{2v}$  de la molécule) et à une orbitale  $b_1$  localisée sur les liaisons Si–CH<sub>3</sub>. Ce massif se réduit en effet à deux bandes dans le spectre du silacyclopentène-3 à 10.47 et 11.0 eV [5]. Cette observation est cohérente avec l'ordre de stabilité des orbitales  $\sigma(\text{Si}-\text{CH}_3)$  et  $\sigma(\text{Si}-\text{H})$ . Il faut cependant remarquer que la séquence proposée dans la Fig. 1. ( $b_2, a_1$ ) est inverse de celle calculée pour les homologues du cyclobutane [25, 26]. En accord avec Schweig et al. [4] nous proposons que l'orbitale  $b_1$  localisée sur les liaisons Si–CH<sub>3</sub> s'intercale entre les orbitales  $b_2$  et  $a_1$ . En effet, la substitution des atomes d'hydrogène liés au silicium par des groupements méthyles ne peut que provoquer une déstabilisation des orbitales  $b_2$  et  $a_1$ , par suite de l'interaction de ces orbitales avec les orbitales  $\sigma(\text{Si}-\text{CH}_3)$ ,  $\pi(\text{CH}_3)$  et  $\pi'(\text{CH}_3)$  [27]. Etant donné la disposition spatiale de ces différentes orbitales, les interactions  $a_1-\sigma(\text{Si}-\text{CH}_3)$  et  $a_1-\pi(\text{CH}_3)$  doivent être plus faibles que l'interaction  $b_2-\pi'(\text{CH}_3)$ . En effet, les orbitales  $a_1$ ,  $\sigma(\text{Si}-\text{CH}_3)$  et  $\pi(\text{CH}_3)$  se trouvent dans des plans presque perpendiculaires alors que les orbitales  $b_2$  et  $\pi'(\text{CH}_3)$  sont dans

\* Une interaction du même type a été mise en évidence entre les orbitales  $\sigma(\text{Si}-\text{CH}_3)$  et  $n_0^G$  de la triméthylsilacétone [22].

\*\* Selon les différentes tables établies [23], l'électronégativité du silicium est en effet plus faible que celle du carbone.

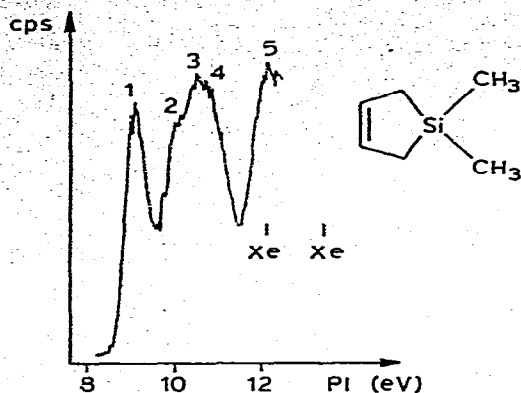


Fig. 2. Spectre photoélectronique du diméthyl-1,1' silacyclopentène-3 (A).

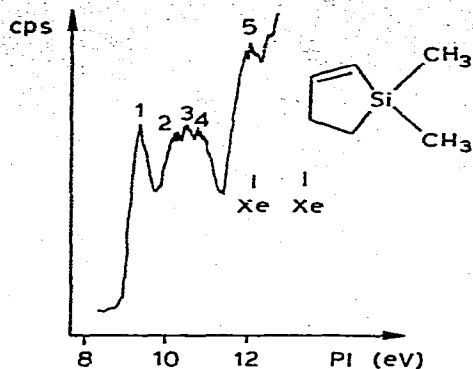


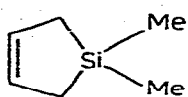
Fig. 3. Spectre photoélectronique du diméthyl-1,1' silacyclopentène-2 (B).

des plans parallèles ce qui favorise leur recouvrement. Il s'en suit que l'orbitale  $b_2$  doit être destabilisée de manière plus nette par le groupement méthyle que ne l'est orbitale  $a_1$ . C'est bien ce que l'on observe expérimentalement si l'on adopte la séquence  $b_2, b_1, a_1$ : l'énergie de l'orbitale  $b_2$  celle de l'orbitale  $a_1$  passe de 11.0 eV à 10.8 eV.

Dans le cas du diméthyl-1,1' silacyclopentène-3, il semble par contre que l'orbitale de symétrie  $\pi$  (antisymétrique par rapport au plan du cycle) soit plus stable que les deux orbitales  $\sigma$ , du moins en admettant que le calcul STO 3G reflète bien la réalité (Fig. 4).

### Dérivés substitués du diméthyl-1,1' silacyclopentène-3

Nous avons reporté dans la Fig. 5 les potentiels d'ionisation des dérivés vinylés et allylés du silacyclopentène-3. La comparaison de ces potentiels avec ceux du composé A, du triméthyl vinylsilane et du triméthylallylsilane montre le manque d'interaction effective entre l'orbitale  $\pi(C=C)$  du cycle et celles des groupements substituants. En effet, les spectres du méthyl-1 vinyl-1' silacyclo-

 (A)	Calc.	7.67 ( $b_1$ )	9.66 ( $b_2$ )	9.73 ( $b_1$ )	9.88 ( $a_1$ )
	Exp.	9.1	10.05	10.5	10.8

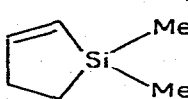
 (B)	Calc.	7.66 ( $a''$ )	9.44 ( $a'$ )	9.52 ( $a'$ )	10.19 ( $a''$ )
	Exp.	9.27	10.15	10.4	10.7

Fig. 4. Potentiels d'ionisation calculés (STO 3G) et expérimentaux (eV) du silacyclopentène-3 et du silacyclopentène-2. Dans les calculs les orbitales  $d$  ne sont pas prises en compte.

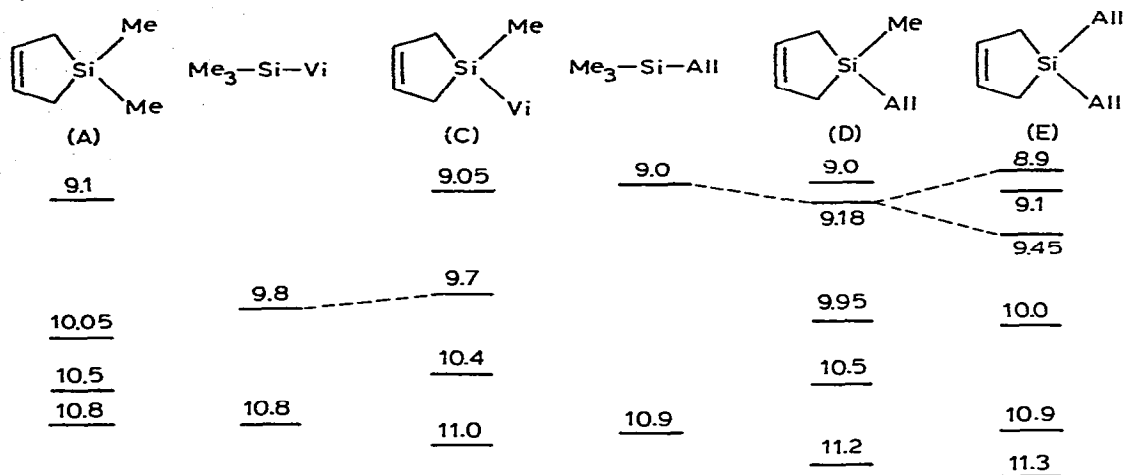


Fig. 5. Potentiels d'ionisation verticaux comparés du triméthyl vinylsilane [17], du méthyl-1 vinyl-1' silacyclopentène-3, du triméthyl allylsilane [17], du méthyl-1 allyl-1' silacyclopentène-3 et du diallyl-1,1' silacyclopentène-3.

pentène-3 (C) (Fig. 6) et du méthyl-1 allyl-1' silacyclopentène-3 (D) (Fig. 7) correspondent sensiblement à la superposition des spectres de A et respectivement de  $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$  et  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  [16,17]. Ainsi, les premiers potentiels d'ionisation de ces derniers composés mesurés respectivement à 9.8 eV et 9.0 eV correspondent aux potentiels de 9.7 eV du composé C et de 9.18 eV du composé D. L'écart entre ces deux valeurs est du en partie à l'interaction  $p_\pi-d_\pi$  non négligeable seulement dans le cas où la double liaison  $\text{C}=\text{C}$  est en  $\alpha$  du silicium (groupement vinyle). En outre, la comparaison des premiers potentiels d'ionisation du triméthyl allylsilane (9.0 eV) et de son homologue carboné, le diméthyl-4,4' pentène-1 (9.6 eV) met en évidence la forte interaction entre les orbitales  $\pi(\text{C}=\text{C})$  et  $\alpha(\text{Si}-\text{CH}_2)$ . Ainsi que l'ont confirmé des calculs CNDO/2 [28] et EHT [29], cette hyperconjugaison est facilitée par une conformation où la liaison  $\text{Si}-\text{CH}_2$  est, en projection de Newman, parallèle aux orbitales  $p_\pi$ . Ceci correspond dans la Fig. 8 à la forme  $\text{D}_1$  ( $\alpha 90^\circ$ ). Dans la forme  $\text{D}_2$  ( $\alpha 180^\circ$ ) cette hyperconjugaison est nulle; l'orbitale  $\pi(\text{C}=\text{C})$  devrait alors être nettement plus

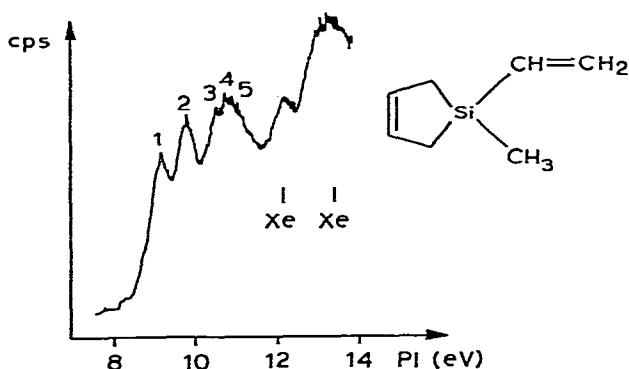


Fig. 6. Spectre photoélectronique du méthyl-1 vinyl-1' silacyclopentène-3 (C).

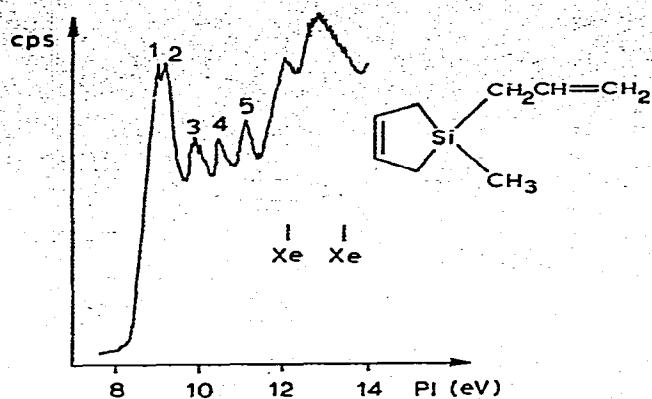


Fig. 7. Spectre photoélectronique du méthyl-1 allyl-1' silacyclopentène-3 (D).

stable que ce que l'on observe. Il semble donc bien que, comme le triméthylallylsilane, le méthyl-1 allyl-1' silacyclopentène-3 adopte à l'état gazeux la forme  $D_1$ .

Le spectre du diallylsilacyclopentène-3 (E) (Fig. 9) présente deux bandes (à 8.9 eV et 9.45 eV) associées aux deux groupements allyles. A priori, cet éclatement peut avoir deux causes différentes. Il peut tout d'abord provenir d'une interaction directe entre les deux orbitales  $\pi(C=C)$ . Dans ce cas, les deux groupements présenteraient la même conformation que le composé D au niveau des groupements allyles. Il semble toutefois probable que la gêne stérique engendrée par la proximité des atomes d'hydrogène et de carbone défavorise cette forme par rapport à une autre où cette gêne serait minimisée. On est alors amené à proposer pour ce composé deux orientations différentes des groupements allyles, l'une proche de  $D_1$  ( $\alpha \approx 90^\circ$ ), l'autre voisine de  $D_2$  ( $\alpha \approx 180^\circ$ ). Le premier groupement est alors associé au potentiel de 8.9 eV et le second au potentiel de 9.45 eV.

La très faible influence du substituant conjugué lié au silicium sur l'orbitale  $\pi(C=C)$  du cycle, remarquée précédemment, peut être à nouveau observée dans le cas des composés phénylés du silacyclopentène-3 (Fig. 10). On peut d'ailleurs faire la même constatation dans le cas du composé B: la substitution des deux groupements méthyles par deux groupements phényles ne modifie pas la valeur de l'énergie  $\pi(C=C)$ . Il en est de même lors d'une bromation du sommet

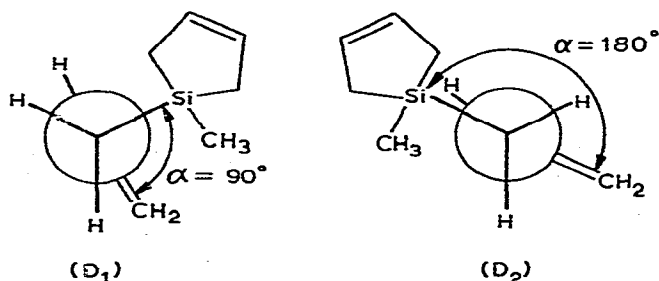


Fig. 8. Conformations possibles du méthyl-1 allyl-1' silacyclopentène-3 (D).

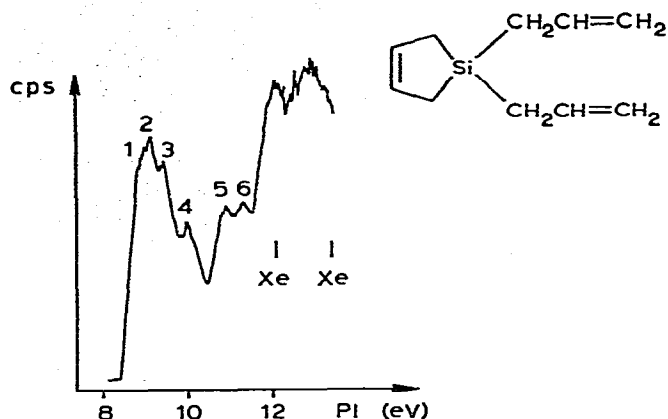


Fig. 9. Spectre photoélectronique du diallyl-1,1' silacyclopentène-3 (E).

4. Dans ce cas toutefois l'absence de variation du premier potentiel d'ionisation n'est pas le fait d'un défaut d'interaction, mais d'une compétition entre deux effets contraires, l'effet stabilisant dû à l'électronégativité de l'halogène, et l'effet déstabilisant dû à l'interaction des orbitales  $\pi(\text{C}=\text{C})$  et  $n_{\text{Br}}^{\pi}$ . Cette indépendance des structures électroniques du cycle A et des substituants se retrouve dans les homologues germaniés. Ainsi, le premier potentiel d'ionisation du diméthyl-1,1' et du diphényl-1,1' germacyclopentène-3 sont identiques aux incertitudes expérimentales près (9.0 eV) alors que celui du dichloro-1,1' germacyclopentène-3 est mesuré à 9.87 eV, seul l'effet inductif stabilisant du chlore étant de quelque importance.

A l'inverse des groupements liés au silicium, les groupements méthyles liés aux carbones de la double liaison ont un effet déstabilisant très net sur l'énergie de  $\pi(\text{C}=\text{C})$  (Fig. 10). Il en est encore de même des homologues germaniés: l'orbitale  $\pi(\text{C}=\text{C})$  passe de -9.0 eV dans le diméthyl-1,1'-germacyclopentène-3 à 8.66 eV

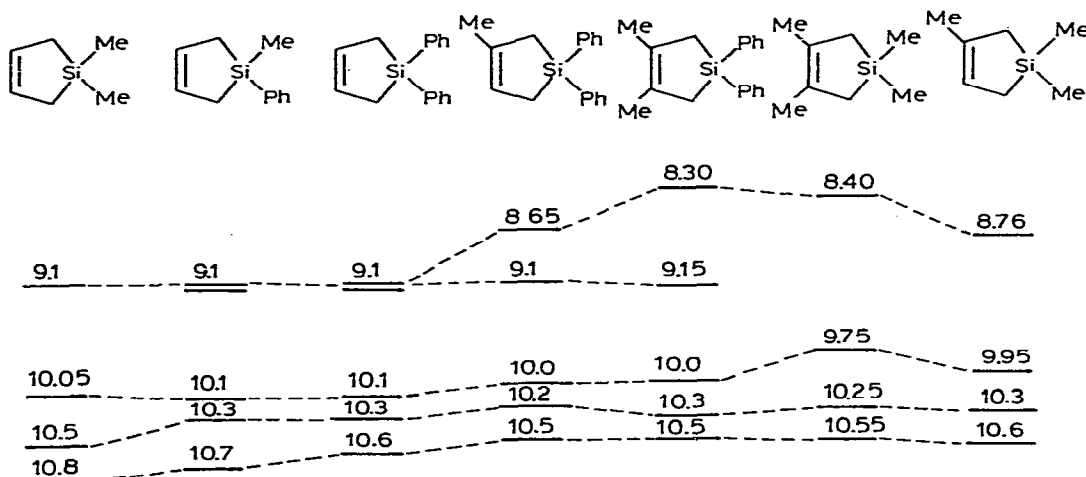


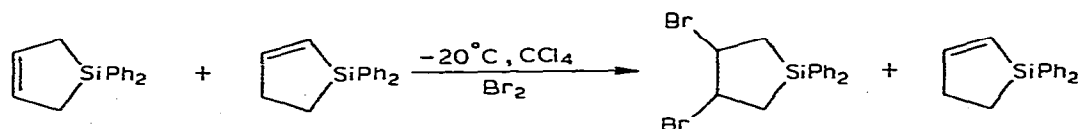
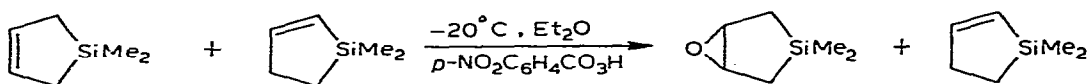
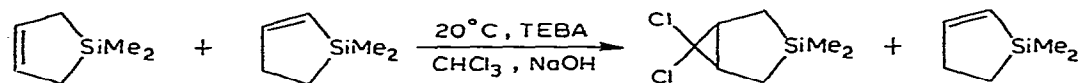
Fig. 10. Potentiels d'ionisation verticaux (eV) de divers dérivés méthylés et phénylés du silacyclopentène-3.

dans son dérivé méthyl-3 et à 8.33 eV dans son dérivé diméthyl-3,4. Ces variations importantes de l'énergie de  $\pi(\text{C}=\text{C})$  dans ces derniers cas sont dues au recouvrement plus élevé entre cette orbitale et les orbitales  $\pi(\text{CH}_3)$  des groupes méthyles [27].

Aussi bien dans le composé monophénylé que dans le composé diphenylé, la bande résultant de l'ionisation d'électrons localisés sur les groupements phényles est confondue avec la bande associée à l'orbitale  $\pi(\text{C}=\text{C})$  du cycle silapenténique. Cette bande reste à une position constante lors d'une méthylation de la double liaison, ce qui est cohérent avec l'observation précédemment faite quant à l'indépendance électronique des deux parties conjuguées de la molécule. De plus, l'absence d'éclatement de cette bande, alors qu'elle résulte de l'arrachement de quatre électrons appartenant aux orbitales dégénérées  $e_{1g}$  des deux cycles benzéniques montre la très faible interaction entre ces deux cycles, contrairement à ce qui est observé dans des molécules du type du *p*-cyclophane [30] ou même du divinylsilane [31] qui présentent des interactions directes ou par les liaisons [10, 14, 32, 33]. Par contre, elle indique également la présence d'une homoconjugaison  $p_\pi-d_\pi$ . En effet, comme dans le cas du phényltriméthylsilane [18], l'hyperconjugaison entre les orbitales  $\sigma(\text{Si}-\text{C})$  et  $\pi(e_{1g})$  doit entraîner l'éclatement de cette dernière en deux orbitales de symétrie locale  $\pi(b_1)$  et  $\pi(a_2)$  et en particulier doit destabiliser l'orbitale  $b_1$ , l'orbitale  $a_2$  conservant pratiquement l'énergie (-9.25 eV) de l'orbitale  $e_{1g}$  du benzène [34]. Le fait que l'on retrouve l'orbitale  $\pi(b_1)$  au même niveau que l'orbitale  $\pi(a_2)$  montre donc que la destabilisation de  $\pi(b_1)$  due à l'hyperconjugaison est compensée par son interaction avec l'orbitale  $d_\pi$  de même symétrie du silicium.

### Réactivité nucléophile des silacyclopentènes

Plusieurs études portant sur l'attaque électrophile de la double liaison  $\text{C}=\text{C}$  des silacyclopentènes-2 et -3 [35, 36] ont montré un comportement très différent selon la position du silicium en  $\alpha$  ou  $\beta$  de la double liaison. Un comportement identique a été observé dans le cas des composés germaniés [37,



(TEBA = chlorure de triéthyl benzyl ammonium).



38]. Ainsi les additions électrophiles sont nettement plus aisées sur la double liaison en  $\beta$  que sur celle en  $\alpha$ . En particulier, dans un mélange des deux composés, on a toujours une addition sélective, que ce soit avec le dichlorocarbène, un peracide ou même le brome moléculaire [35].

Dans ce dernier cas, il faut cependant remarquer que la bromation n'est pas sélective lorsque les noyaux phényles sont remplacés par des groupements méthyles. De plus, l'époxydation du composé B est également possible, mais la réaction doit alors se faire à  $+20^\circ\text{C}$  au lieu de  $-20^\circ\text{C}$ . Dans le cas du méthyl-1 vinyl-1' silacyclopentène-3, la bromation comme l'époxydation se font sur la liaison C=C en  $\beta$  du silicium. Enfin, ces réactions sont nettement favorisées lorsque des groupements méthyles sont liés aux carbones de la double liaison.

Tous ces résultats sont cohérents dans le cadre des réactions dirigées par les orbitales frontières [39]: une attaque électrophile sera d'autant plus favorisée que le nucléophile présente une HOMO ("orbitale occupée la plus haute") de faible énergie et localisée sur le site attaqué. La plus grande réactivité observée pour le composé A diméthylé sur la double liaison par rapport au composé A lui-même s'interprète bien par les valeurs observées de leur premier potentiel d'ionisation. Par contre, la différence de réactivité observée entre les composés A et B dont les premiers potentiels d'ionisation sont très proches (9.1 eV et 9.27 eV) ne peut être expliquée qu'en terme de polarisation. En effet, pour le composé A les interactions orbitales possibles sont pratiquement négligeables. Au contraire, le composé B présente à la fois une hyperconjugaison et une homoconjugaison d'une certaine importance. L'hyperconjugaison, comme toute interaction entre orbitales doublement occupées, ne provoque aucune polarisation. Ce n'est pas le cas de l'homoconjugaison qui est une interaction entre une orbitale doublement occupée ( $\pi(\text{C}=\text{C})$ ) et une orbitale vacante ( $d_{\pi}^{\text{Si}}$ ). Cette interaction induit un transfert d'électrons de la première orbitale vers la seconde. Les atomes de carbone de la double liaison, appauvris en électrons, perdent alors une partie de leur caractère nucléophile.

Quant on introduit sur les carbones  $sp^2$  intracycliques des groupes méthyles, deux phénomènes, à savoir la déstabilisation de l'orbitale  $\pi(\text{C}=\text{C})$  et la polarisation de la double liaison [13], contribuent à augmenter la réactivité nucléophile de la molécule.

## Conclusion

L'étude en spectroscopie photoélectronique des silacyclopentènes-2 et -3 a permis de préciser leur structure électronique et conduit aux conclusions suivantes: (i) Le silacyclopentène-3 (A) ne présente aucune interaction importante entre orbitales moléculaires semi-localisées sur ses différents fragments. (ii) Le silacyclopentène-2 (B), au contraire, présente à la fois une hyperconjugaison et une homoconjugaison non négligeables. Ces deux types d'interaction ont un effet contraire sur l'énergie de l'orbitale  $\pi(\text{C}=\text{C})$  qui, de ce fait, a une valeur proche de celle déterminée dans le composé A. Cependant, l'existence de l'homoconjugaison dans le composé B qui est également observée pour tout substituant possédant une orbitale  $\pi$  en  $\alpha$  du silicium, induit une polarisation de la partie Si-C=C et rend ainsi compte du comportement nucléophile différent des deux composés. Ce type de réactivité se place dans le cadre des réactions con-

trôlées par les orbitales frontières.

Pour les deux types de composés, nous avons observé une indépendance quasi-complète entre les orbitales moléculaires du cycle et celles localisées sur les groupements liés au silicium. Dans le cas du diallyl-1,1' silacyclopentène-3, il a enfin été possible de proposer une structure conformationnelle approximative des groupements allyles.

### Partie expérimentale et théorique

Les spectres photoélectroniques ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer PS 18 à source à Hélium I (584 Å). Les potentiels d'ionisation sont déterminés à 0.03 eV près à l'exception des potentiels associés aux orbitales  $\sigma$  car les bandes correspondantes se recouvrent (il en est de même pour les composés phénylés où la bande associée à l'orbitale  $\pi(C=C)$  se recouvre avec celle qui est associée à l'orbitale  $e_{1g}$  du benzène). Les spectres ont été étalonnés à l'aide des pics  $^2P_{1/2}$  et  $^2P_{3/2}$  du xénon (12.13 et 13.43 eV) et de l'argon (15.755 et 15.93 eV).

Les calculs théoriques STO 3G ont été effectués sur des structures géométriques parues antérieurement dans la littérature [40-42].

Tous les composés étudiés ont été obtenus selon [43-46].

### Bibliographie

- 1 K. Fukui, *J. Chem. Phys.*, 20 (1952) 722; 22 (1954) 1433; 27 (1957) 1247.
- 2 T. Koopmans, *Physica*, 1 (1934) 104.
- 3 W.J. Hehre, R.F. Steward et J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 51 (1969) 2657.
- 4 A. Schweig, U. Weidner et G. Manuel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 11 (1972) 837.
- 5 I. Berteli, S. Cradock, E.A.V. Ebsworth et R. Whiteford, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 937.
- 6 J.A. Pople et D.L. Beveridge, *Approximate molecular orbital theory*, McGraw-Hill, New York, 1970.
- 7 M.J.S. Dewar, *The molecular orbital theory of organic chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1969.
- 8 M.L. Filleux-Blanchard, Nguyen-Dinh an et G. Manuel, *J. Organometal. Chem.*, 137 (1977) 11.
- 9 A. Marchand, A. Millan, J. Dunogués, G. Manuel et P. Mazerolles, *J. Organometal. Chem.*, 137 (1977) 23.
- 10 L. Salem, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 543.
- 11 R. Hoffmann, A. Imamura et W.J. Hehre, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1499.
- 12 R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.*, 4 (1971) 1.
- 13 L. Libit et R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 1370.
- 14 R. Gleiter, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 770.
- 15 P. Bischof et E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta*, 53 (1970) 1677.
- 16 H. Bock et H. Seidl, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 87.
- 17 U. Weidner et A. Schweig, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 261.
- 18 P. Bischof, M.J.S. Dewar, D.W. Goodman et T.B. Jones, *J. Organometal. Chem.*, 82 (1974) 89.
- 19 Y. Limouzin et J.C. Maire, *J. Organometal. Chem.*, 92 (1975) 169.
- 20 C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, A. Faucher, P. Mazerolles et Y. Limouzin, *J. Organometal. Chem.*, 131 (1977) 365.
- 21 C. Eaborn et S.H. Parker, *J. Chem. Soc.*, (1954) 939; (1956) 4858.
- 22 R.S. Brown, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 2446.
- 23 (a) R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 2 (1934) 782; 3 (1935) 573; (b) R.T. Sanderson, *J. Chem. Educ.*, 29 (1952) 539; 31 (1954) 238; (c) A.L. Allred et E.G. Rochow, *J. Inorg. Chem.*, 5 (1958) 269; (d) L. Pauling, *The nature of the chemical bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960; (e) J. Hinze et H.H. Jaffe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 540; (f) J.C. Phillips, *Covalent bonding in crystals, molecules and polymers*, University of Chicago Press, Chicago, III, 1969; (g) J. St John et A.N. Bloch, *Phys. Rev. Lett.*, 33 (1974) 1095; (h) G. Simons, M.E. Zandler et E.R. Talaty, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 7869.
- 24 M. Horn et J.N. Murell, *J. Organometal. Chem.*, 70 (1974) 51.
- 25 C.S. Cundy, M.F. Lappert, J.B. Pedley, W. Schmidt et B.T. Wilkins, *J. Organometal. Chem.*, 51 (1973) 99.

- 26 P.D. Mollere et K.N. Houk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 3226.
- 27 W.L. Jorgensen et L. Salem, *The organic chemist's book of orbitals*, Academic Press, New York, 1973.
- 28 U. Weidner et A. Schweig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 11 (1972) 146.
- 29 R.D. Bach et P.A. Scherr, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 1099.
- 30 E. Heilbronner et J.P. Maier, *Helv. Chim. Acta*, 57 (1974) 151.
- 31 U. Weidner et A. Schweig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 11 (1972) 536.
- 32 E. Heilbronner et A. Schmelzer, *Helv. Chim. Acta*, 58 (1975) 936.
- 33 T.K. Brunck et F. Weinhold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 4392.
- 34 D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker et C.R. Brundle, "Molecular Photoelectron spectroscopy", Wiley, 1970.
- 35 J. Gril, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, no. 1932, Toulouse, 1976.
- 36 G. Bertrand, G. Manuel et P. Mazerolles, *J. Organometal. Chem.*, 144 (1978) 303.
- 37 G. Manuel, G. Cauquy et P. Mazerolles, *Syn. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 4 (1974) 143.
- 38 G. Manuel, G. Bertrand et P. Mazerolles, *J. Organometal. Chem.*, 146 (1978) 7.
- 39 R.F. Hudson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 12 (1973) 36.
- 40 J. Laane, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 776.
- 41 M.T. Tribble et N.L. Allinger, *Tetrahedron*, 28 (1972) 2147.
- 42 N.N. Veniaminov, N.V. Alekseev, S.A. Bashkirova, N.G. Komalekkova et A.E. Chernyshev, *Z. Struk. Khim.*, 16 (1975) 290.
- 43 G. Manuel, *Thèse de Doctorat ès-Sciences*, no. AO CNRS 4544, Toulouse, 1970.
- 44 G. Manuel, P. Mazerolles et J.M. Darbon, *J. Organometal. Chem.*, 59 (1973) C7.
- 45 G. Manuel, P. Mazerolles, M. Lesbre et J.P. Pradel, *J. Organometal. Chem.*, 61 (1973) 14.
- 46 G. Manuel, P. Mazerolles et G. Cauquy, *Syn. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 4 (1974) 133.