

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

### XIII \*. ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE PAR SPECTROMETRIES RMN, INFRAROUGE ET RAMAN DE DISILA-1,2 ET DIGERMA-1,2 CYCLOHEXENES-4 ET DIGERMA-1,2 CYCLOALCANES

ANNETTE MARCHAND, PIERRE GERVAL (avec la collaboration technique de B. BARBE,  
M. PETRAUD et A. CAUBIT)

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

MARGUERITE JOANNY et PIERRE MAZEROLLES

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

GRECO IVB (France)

(Reçu le 9 février 1981)

#### Summary

$^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  NMR, infrared, Raman and UV spectra of a series of 1,2-disila- and 1,2-digerma-cyclohex-4-enes and 1,2-digermacycloalkanes with 5-, 6- and 7-membered rings are studied.

The results of these studies can be compared with those of 1-sila- and 1-germa-cyclopent-3-enes previously studied. Such a comparison shows that the ring strain in disila- and digerma-cyclohexenes is very weak and that their non planar structure results in a  $\sigma(\text{CH}_2-\text{M})-\pi(\text{C}=\text{C})$  conjugation and a double “ $\beta$  effect”.

#### Résumé

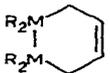
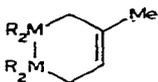
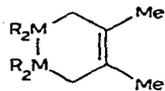
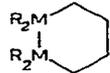
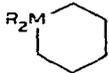
Nous avons étudié par spectrométrie RMN ( $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$ ), infrarouge, Raman et UV, une série de disila-1,2 et digerma-1,2 cyclohexènes-4 et de digerma-1,2 cycloalcanes.

La comparaison des résultats de cette étude avec celle de sila-1 ou germa-1 cyclopentènes-3, précédemment publiée, montre que la tension dans les disila- et digerma-cyclohexènes est très faible et qu'un double “effet  $\beta$ ” provoqué par la conjugaison  $\sigma(\text{CH}_2-\text{M})-\pi(\text{C}=\text{C})$  apparaît du fait de la non planéité des cycles.

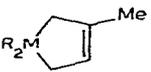
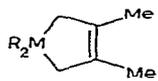
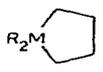
---

\* Pour parties XI et XII réf. 1 et 2.

TABLEAU I  
LISTE DES COMPOSÉS ÉTUDIÉS

$R_2M$					
$H_2C$	1a'	2a'	3a'	7a'	7a'
$Me_2C$	1a		3a		
$Me_2Si$	1b	2b	3b	7b[4]	9b
$Et_2Ge$	1c	2c	3c	7c	9c

$R_2M$					
$H_2C$	4a'	5a'	6a'		8a'
$Me_2C$	4a		6a	8a	8a
$Me_2Si$	4b	5b	6b	—	8b
$Me_2Ge$	4c	5b	6c	—	8c
$Et_2Ge$	—	—	—	15c	—

Nous avons entrepris une étude physico-chimique par spectrométrie RMN, infrarouge, Raman et UV d'une série de dérivés cycliques à six chaînons saturés et insaturés renfermant une liaison Si—Si ou Ge—Ge; leur synthèse a été décrite antérieurement [3—6].

La liste des composés examinés est indiquée sur le Tableau 1 où figurent également certaines molécules à cinq chaînons qui nous ont été nécessaires pour une analyse comparative.

### I. Résonance magnétique nucléaire

Tous les déplacements chimiques relatifs aux dérivés étudiés par RMN ( $^{13}C$  et  $^{29}Si$ ) sont rassemblés sur les Tableaux 2 et 3.

#### A. Carbone 13

Nous avons enregistré les spectres de trois disila-1,2 cyclohexènes-4 (1b à 3b), de trois digerma-1,2 cyclohexènes-4 (1c à 3c), des composés saturés 7b et 7c et des *cis*-oléfines disiliciée 10b et digermaniée 10c (Fig. 1). Sur cette figure, nous avons aussi rapporté les valeurs trouvées pour des sila-1 et germa-1 cyclopentènes-3 précédemment publiées [7—8], afin de pouvoir établir des comparaisons entre ces groupes de molécules.

L'examen des Tableaux 2 et 3 et de la Fig. 1 montre que:

(1) Les carbones  $C_\alpha$  sont plus blindés dans les dérivés siliciés et germaniés que dans leurs isologues carbonés; cet effet proviendrait de la plus faible électronégativité du silicium et, dans une moindre mesure du germanium, par rapport à celle du carbone.

TABLEAU 2

RMN  $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$ : DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DE DIVERS DÉRIVÉS SILICIÉS ET CARBONÉS

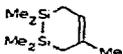
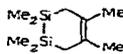
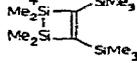
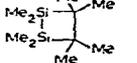
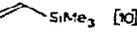
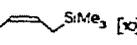
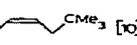
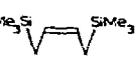
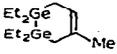
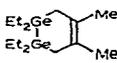
No.	Composé	$^{13}\text{C}$			$^{29}\text{Si}$
		$\delta(\text{C}_\alpha)$	$\delta(\text{C}_\beta)$	$\delta(\text{C}_{\text{Me}_n\text{Si}})$ ( $n = 2$ ou $3$ )	$\delta(\text{Si})$
1b		17.4	125.9	-3.3	-22.3
2b		17.4	133.8	-3.3	-22.1
		22.8	118.6	-3.7	-22.0
3b		22.5	124.2	-3.8	-22.1
7b		17.0	26.2	-4.1	-19.5
9b		10.1	24.6 [16]		-1.2
4b	 [7]	17.8	130.7	-2.3	+16.5
8b	 [8]	13.4	27.7	-1.5	+16.8
7b	 [9]	200.8		-0.6 *	-12.5 *
14b	 [9]	31.1		-3.4	-11.6
12b	 [10]	139.5	130.6		-6.8 [11]
12a	 [10]	149.0	109.0		
13b	 [10]	18.45	126.5		0.4
13a	 [10]	43.3	128.6		
10b		18.2	123.5	-1.5	1.2
		23.2	124.7	-1.7	0.4
	$[\text{Me}_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}]_2$				-24.8
	$(\text{Me}_3\text{Si})_2$				-19.7
	$[\text{Me}_2(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Si}]_2$				-18.1
	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Me}_2$				-18.6 *, -18.1

TABLEAU 3

RMN  $^{13}\text{C}$ : DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DE DIVERS DÉRIVÉS GERMANIÉS ET CARBONÉS

No.	Composé	$\delta(\text{C}_\alpha)$	$\delta(\text{C}_\beta)$	$\delta(\text{C}_\gamma)$
1c		18.8	126.5	
2c		18.8	128.0	
		24.0	123.4	
3c		23.9	125.8	
7c		14.4	27.6	
9c		11.4	26.4	30.9
15c		16.4	24.8	
4c		19.2	131.4	
8c	 [13]	14.5	28.6	
10c		19.7		
1a'	 [12]	24.5	126.2	22.1
7a'		26.6	26.6	26.6

(2) Les carbones  $\text{C}_\beta$  des composés 1b et 1c ont des déplacements chimiques identiques à ceux du cyclohexène 1a' [12] en accord avec des résultats obtenus pour des cyclopentènes siliciés et germaniés [7,8].

(3) Pour les dérivés saturés à cinq chaînons non substitués ou diméthylés en position 1,  $\text{R}_2\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$  ( $\text{R} = \text{H}$  ou  $\text{Me}$ ;  $\text{M} = \text{C}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ), l'effet des méthyles sur  $\delta(^{13}\text{C}_\alpha)$  est du même ordre pour  $\text{M} = \text{Si}$  ou  $\text{Ge}$  ( $\Delta\delta \sim 6.5$  ppm) mais nettement supérieur pour les composés carbonés ( $\Delta\delta = 16$  ppm) (Fig. 1) [13].

Par ailleurs, la diminution du déplacement chimique observée, quand on passe du cyclopentane 8a' au cyclopentène 4a', pourrait s'expliquer par une tension plus grande du dérivé insaturé 4a', le cyclopentène étant plus tendu que le cyclopentane [14]. De plus, le  $^{13}\text{C}_\alpha$  de la molécule linéaire 13a (43.3 ppm) est moins blindé que celui du cyclopentène 4a' (22.1 ppm) (Tableau 2).

En série siliciée ou germaniée, on s'attendait à ce qu'il en soit de même pour les composés 8b et 4b, 8c et 4c (Fig. 1). Or le déblindage correspondant est de 4.4 ppm pour  $\text{M} = \text{Si}$  et de 4.7 ppm pour  $\text{M} = \text{Ge}$ .

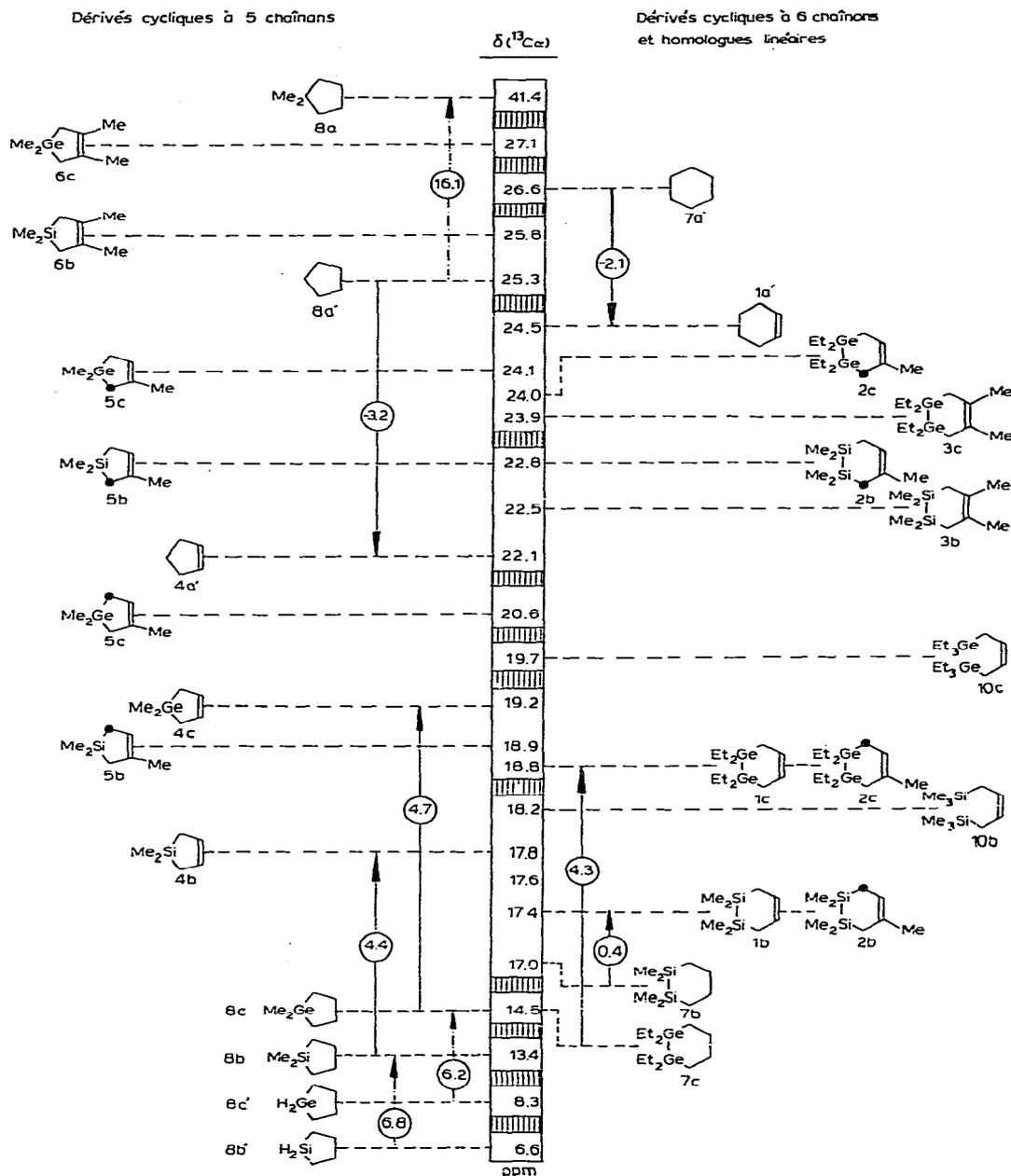


Fig. 1. Comparaison des déplacements chimiques  $\delta(^{13}\text{C})$  observés pour des dérivés à cinq et six chaînons.

Ces différences observées entre les deux séries ( $M = \text{C}$  et  $M = \text{Si}$  ou  $\text{Ge}$ ) montrent que les effets électroniques des atomes de  $\text{Si}$  ou de  $\text{Ge}$  ne sont pas les mêmes dans le cas des dérivés cycliques insaturés organométalliques et de leurs isologues saturés.

(4) Les déplacements chimiques des carbones  $C_\alpha$  des molécules **1b** et **1c** sont de grandeur équivalente à celle du triméthylsilyl-1 butène-2 (**13b**), ce qui semble exclure une tension appréciable des sila- et germa-cyclohexènes. Ces mêmes carbones  $C_\alpha$  sont moins blindés dans les composés insaturés **1b** ou **1c** que dans leurs isologues saturés **7b** ou **7c**; l'effet de blindage est inverse de celui observé en série carbonée **7a'** et **1a'**.

(5) Indépendamment de la taille du cycle, les carbones  $C_\alpha$  des dérivés mono-germaniés **8c** et **9c** sont plus blindés que ceux, respectivement, des composés digermaniés **15c** et **7c** (Tableau 3).

(6) Les valeurs des constantes de couplage  $J(^{13}\text{C}-\text{H})$  ne sont pas très différentes pour les diverses molécules siliciées ou germaniées et pour leurs isologues carbonés. Exemple:  $J(^{13}\text{C}_\alpha-\text{H})$  157 Hz (cyclohexène) et 164 Hz (dérivé **1b**).

### B. Silicium 29

(1) Le Tableau 2 montre que les déplacements chimiques du  $^{29}\text{Si}$  diminuent du disilacyclohexène **1b** ( $-22.3$  ppm) au disilacyclobutène **11b** ( $-12.5$  ppm), donc qu'ils évoluent vers les champs faibles lorsque la taille du cycle décroît. Il en est de même si l'on compare les valeurs relatives aux dérivés saturés **7b** et **14b** ( $\Delta\nu_{7-14} = 7.9$  ppm) ou **9b** et **8b** ( $\Delta\nu_{9-8} = -18$  ppm). Ce résultat s'accorde avec les remarques déjà mentionnées en RMN du  $^{29}\text{Si}$  pour les silacycloalcanes [8] contrairement à l'évolution observée en  $^{13}\text{C}$  pour les cycloalcanes [15].

(2) La variation des déplacements chimiques entre le disila-1,2 cyclohexène **1b** et le dérivé saturé **7b** ( $\Delta\nu_{1-7} = 2.8$  ppm) est inverse de celle que l'on attend. En effet:

(a) L'étude des composés de type  $\text{Me}_3\text{Si}\Sigma$  ou  $\text{Me}_2\Sigma\text{Si}-\text{Si}\Sigma\text{Me}_2$  ( $\Sigma = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ) montre un blindage croissant pour la séquence allyle, alkyle, vinyle [11,16]. Remarquons que dans la deuxième série,  $\delta(^{29}\text{Si})$  est identique dans  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Me}_2$  et dans  $[\text{Me}_2(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Si}]_2$  ( $-18.1$  ppm).

(b) L'examen des spectres du disilane linéaire  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiMe}_3$  et du disila-1,2 cyclohexane **7b** n'indique aucune différence importante entre les  $\delta(^{29}\text{Si})$ .

Dans ces conditions, on devrait donc observer pour le composé **1b** un déplacement chimique de l'ordre de  $-18$  ppm. Or la valeur expérimentale de  $-22.3$  ppm se situe plus près de celle du divinyl-disilane ( $-24.8$  ppm) que de celle du diallyl-disilane ( $-18.1$  ppm).

Les tensions de cycle devant être faibles dans les dérivés cyclohexéniques disiliciés et digermaniés, il semble vraisemblable d'attribuer le comportement particulier de ces molécules à un effet électronique résultant d'une conjugaison entre les orbitales  $\pi$  de la double liaison éthylénique et une des orbitales des atomes de silicium (ou de germanium). Cette hypothèse sera de nouveau examinée lors des études infrarouges, Raman et ultraviolettes.

## II. Infrarouge et Raman

Les spectres infrarouges et Raman des trois disila-1,2 cyclohexènes-4 (**1b** à **3b**) et des trois digerma-1,2 cyclohexènes-4 (**1c** à **3c**) ont été étudiés de  $3650$   $\text{cm}^{-1}$  à  $200$  ou  $100$   $\text{cm}^{-1}$ . Ceux du tétraméthyl-1,1,2,2 disila-1,2 cyclohexane (**7b**) et des tétraéthyl-1,1,2,2 digerma-1,2-cyclopentane (**15c**), -cyclohexane

(7c) et -cycloheptane (16c) ont été également enregistrés et interprétés\*.

Les attributions ont été établies par comparaison avec des travaux antérieurs [1,2,17-22]. Nous limiterons notre discussion à l'analyse des vibrations

$\nu(\text{C}=\text{C})$ ,  $\nu_s \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{M} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]$  ou  $\nu_s \left[ \begin{array}{c} \text{M} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{M} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]$ . En effet, seules les fréquences provenant de ces modes varient en fonction du type de composés cycliques étudiés.

#### A. Vibrations $\nu(\text{C}=\text{C})$

Sur le Tableau 4 les fréquences attribuées à la vibration  $\nu(\text{C}=\text{C})$  dans l'étude des six dérivés 1b à 3b, 1c à 3c sont indiquées et comparées à celles des cyclohexènes diversement substitués 1a' à 3a' et à celles que nous avons précédemment obtenues pour une série de sila-1 et germa-1 cyclopentènes-3 [22].

L'examen de ce tableau entraîne les remarques suivantes:

(1) Pour chaque type de dérivés cycliques (siliciés ou germaniés), la position de la vibration  $\nu(\text{C}=\text{C})$  ne dépend pas de la nature de l'élément M. De plus, elle reste constante quel que soit le groupe R lié à l'atome de silicium ou de germanium.

Ces deux observations avaient déjà été faites dans le cas des sila-1 et germa-1 cyclopentènes-3 [22]:  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1610  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{Me}_2\text{Si}$  et  $\text{Me}_2\text{Ge}$ , 1611  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{Ph}_2\text{Si}$ . Elles tendent à prouver que les effets électroniques des groupes siliciés et germaniés  $\text{R}_2\text{M}$  sont à peu près identiques dans chacune des séries de composés cycliques: 1b à 3b, 1c à 3c, 4b à 6b, 4c à 6c.

(2) Plus la double liaison est substituée par des groupements à effet +I, plus la fréquence de vibration  $\nu(\text{C}=\text{C})$  est élevée quelle que soit la taille du cycle. Cette remarque est en accord avec des résultats antérieurs [14,18,22].

La Fig. 2 représente les fréquences Raman  $\nu(\text{C}=\text{C})$  observées pour divers dérivés linéaires et cycliques.

(1) L'étude comparative des cycles à cinq chaînons avec leurs dérivés ouverts correspondants indique la même différence  $\Delta\nu$  d'environ 40  $\text{cm}^{-1}$  que M soit du carbone, du silicium ou du germanium.

Cette valeur  $\Delta\nu$  serait due à une certaine tension des cycles à cinq chaînons. On sait, par exemple, que le cyclopentène est tendu: angle C-C=C 111° [14,22].

La comparaison des composés isologues renfermant une double liaison substituée ou non, montre une forte augmentation des  $\Delta\nu$  [ $\Delta\nu_{4a-4b}$  (ou 4c) = 8 ou 9  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\Delta\nu_{6a-6b}$  (ou 6c) = 36 ou 37  $\text{cm}^{-1}$ ] qui ne peut pas s'expliquer uniquement par l'accroissement de tension du cycle. Elle pourrait provenir d'une variation de l'angle dièdre  $\phi$  de la molécule selon le degré de substitution de la double liaison. Il a été observé dans le sila-1 cyclopentène-3 qu'à une faible valeur de  $\phi$  (environ 16°) [28] était associé un léger "effet  $\beta$ " ( $\Delta\nu = 6 \text{ cm}^{-1}$ ). Nous avons montré [22] que cet "effet  $\beta$ " augmentait avec la substitution, les orbitales  $\sigma(\text{CH}_2-\text{M})$  et  $\pi(\text{C}=\text{C})$  se recouvrant d'autant plus que le plissement était important.

\* Les tableaux rassemblant les nombres d'onde des bandes observées pour l'ensemble de ces dérivés ainsi que les attributions proposées peuvent être envoyés au lecteur intéressé.



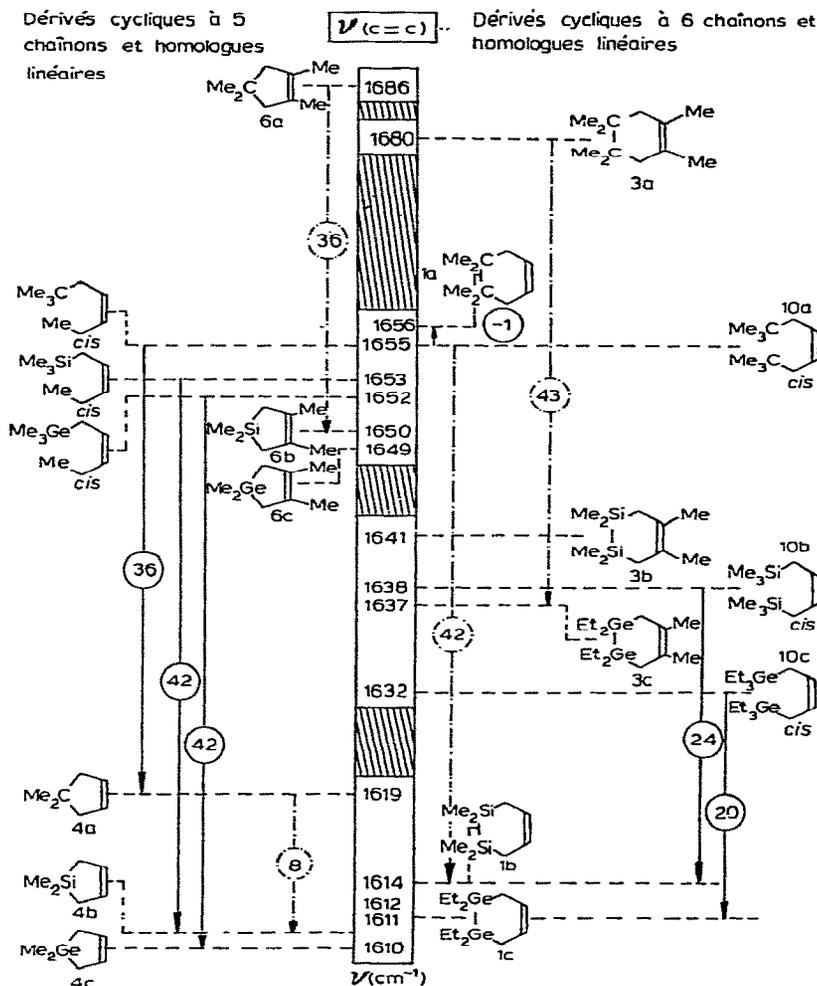


Fig. 2. Comparaison des fréquences  $\nu(\text{C}=\text{C})$  observées pour des dérivés à cinq et six chaînons.

(2) L'étude des cycles à six chaînons et des dérivés ouverts correspondants indique un comportement particulier des composés siliciés et germaniés comparé à celui des carbonés.

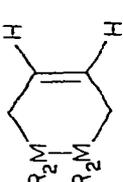
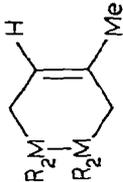
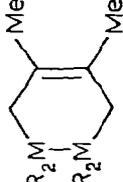
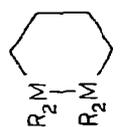
En effet, les fréquences  $\nu(\text{C}=\text{C})$  du tétraméthyl-3,3,4,4 cyclohexène-1 (1a) et du *cis*-tétraméthyl-2,2,7,7 octène-4 (10a) ( $\Delta\nu_{1a-10a} = 1 \text{ cm}^{-1}$ ) sont identiques (Fig. 1). Il n'y a donc pas de tension du cycle à six chaînons. Par contre, une différence appréciable est observée pour les dérivés siliciés et germaniés:  $\Delta\nu_{1b-10b}^{\text{Si}} = -24 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta\nu_{1c-10c}^{\text{Ge}} = -20 \text{ cm}^{-1}$ .

La présence de deux atomes M dans le cycle pourrait être responsable de l'abaissement important constaté dans les disila-1,2 et digerma-1,2 cyclohexènes-4.

Comme certains résultats récents [29–31] montrent que l'introduction d'une liaison M–M en  $\gamma$  de la double liaison ne doit pas entraîner de tension supplémentaire dans un cycle à six chaînons, on peut interpréter ces comportements

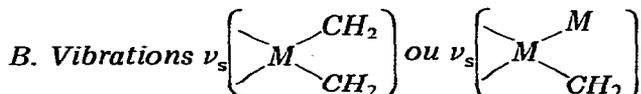
TABLEAU 6

FRÉQUENCES RAMAN ATTRIBUÉES À LA VIBRATION  $\nu_5(\text{M})$ 

$R_2M$		No.	$\nu_5(\text{M})$	No.		No.	$\nu_5(\text{M})$	No.		No.	$\nu_5(\text{M})$	No.		No.	$\nu_5(\text{M})$
$H_2C$	1a'	822													
$Me_2Si$	1b	595	2b	635	3c	632	7a'	802 chaise							
				619			7b	612							
$Et_2Ge$	1c	523	2c	548	3c	549	7c	539							
$R M$															
$H_2C$	4a'	895 [25]	5a'	882 [26]	6a'	911 [26]	8a'	889 [32]							
$Me_2C$	4a	900 [27]					8a	888 [24]							
$H_2Si$	4b'	699 [14]					8b'	684 [33]							
$Me_2Si$	4b	614 [22]	5b	633	6b	634	8b	598 [34]							
$Me_2Ge$	4c	579 [22]	5c	584 [22]	6c	584 [22]	8c	540 [24]							

différents par une conjugaison entre les orbitales  $\pi$  de la double liaison et une des orbitales de l'élément M, comme nous l'avons vu en RMN.

On remarque d'autre part, que dans les molécules cycliques à six chaînons, la différence  $\Delta\nu$  observée entre les  $\nu(\text{C}=\text{C})$  du composé carboné et du dérivé silicié (ou germanié) est de l'ordre de  $40 \text{ cm}^{-1}$ :  $\Delta\nu_{1a-1b} \approx \Delta\nu_{2a-2b} \approx \Delta\nu_{3a-3b} \approx \Delta\nu_{3a-3c}$ , etc. Donc, les  $\Delta\nu$  restent constants indépendamment du nombre de méthyles liés à la double liaison (Tableau 4 et Fig. 2). Les conformations des cycles à six chaînons sont donc à peu près analogues, contrairement à celles des composés cycliques à cinq chaînons.



Ces vibrations symétriques, identifiées par leur forte intensité et leur polarisation sur les spectres Raman, sont les seuls modes avec  $\nu(\text{C}=\text{C})$  dont les fréquences varient en fonction de la nature des composés et de l'effet de masse; elles s'abaissent d'autant plus que le nombre d'atomes de silicium ou de germanium augmente (Tableau 5).

Le spectre du dérivé dissymétrique 2b présente des bandes à  $635$  et  $619 \text{ cm}^{-1}$  qui pourraient provenir des deux  $\nu_s(\text{C}=\text{C})$  possibles contrairement au composé 2c où une seule bande est observée ( $548 \text{ cm}^{-1}$ ), ce qui pourrait s'expliquer par l'effet de masse plus important des groupes  $\text{Et}_2\text{Ge}$  par rapport aux groupes  $\text{Me}_2\text{Si}$ .

L'examen de la Fig. 3 relative aux fréquences  $\nu_s(\text{C}=\text{C})$  des molécules saturées et insaturées entraîne les remarques suivantes:

(1) Pour les composés à cinq chaînons le  $\Delta(\nu_{\text{insaturé}} - \nu_{\text{saturé}})$  est toujours dans le même sens quelque soit M mais décroît du germanium au carbone:  $\Delta\nu_{4c-8c} = 39 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\Delta\nu_{4b-8b} = 16 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta\nu_{4a'-8a'} = 6 \text{ cm}^{-1}$ . Ce comportement s'explique par une tension accrue du cycle lorsque l'on passe d'un dérivé saturé à un composé insaturé, le faible "effet  $\beta$ " ne compensant pas l'effet de tension du cycle [35,36].

(2) Pour les composés à six chaînons, les carbonés se distinguent des siliciés et des germaniés par une variation de fréquences en sens inverse:  $\Delta\nu_{1a'-7a'} = +20 \text{ cm}^{-1}$  alors que  $\Delta\nu_{1b-7b}$  ou  $\Delta\nu_{1c-7c} = -17$  ou  $-16 \text{ cm}^{-1}$ . Pour les disila- ou digerma-cyclohexènes, l'effet de tension étant peu important, la diminution observée serait due à une forte conjugaison  $\sigma(\text{CH}_2\text{M})-\pi(\text{C}=\text{C})$ , comme nous le verrons par la suite lors de l'étude UV.

(3) La comparaison des dérivés à cinq et six chaînons montre que  $\Delta\nu_{6b-4b}^{\text{Si}}$  est inférieure à  $\Delta\nu_{3b-1b}^{\text{Si}}$  d'une part, et que  $\Delta\nu_{6c-4c}^{\text{Ge}}$  est inférieure à  $\Delta\nu_{3c-1c}^{\text{Ge}}$  d'autre part. Il semble donc qu'en série cyclopenténique les effets électroniques croissants des méthyles soient compensés par une augmentation de "l'effet  $\beta$ " avec la substitution.

(4) La fréquence  $\nu_s(\text{C}=\text{C})$  s'élève en fonction de la substitution de la double liaison par des méthyles montrant ainsi l'influence, non négligeable, de ces groupes alkyles malgré leur éloignement.

L'ensemble des résultats infrarouges et Raman concernant les vibrations  $\nu(\text{C}=\text{C})$  et  $\nu_s(\text{C}=\text{C})$  montre que, les disila- et digerma-cyclohexènes examinés n'étant pas plans, un fort "effet  $\beta$ " existe, provoqué par les deux atomes de silicium et de germanium qui conjugent leur action.

Dérivés à 5 chaînons

Dérivés à 6 chaînons

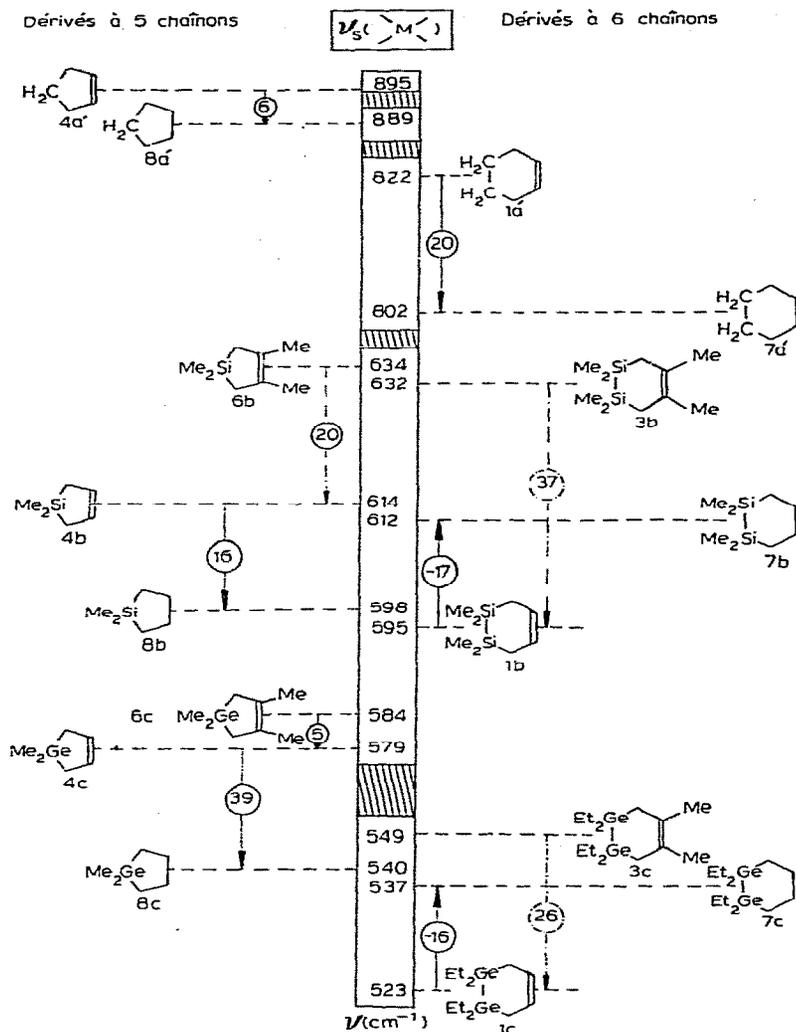


Fig. 3. Comparaison des fréquences  $\nu_s(>M<)$  observées pour des dérivés à cinq et six chaînons.

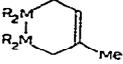
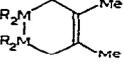
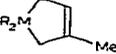
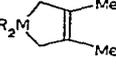
### III. Ultraviolet

Afin de préciser la nature de la conjugaison mise en jeu dans ces composés, nous avons entrepris une étude UV des dérivés insaturés et cycliques indiqués sur le Tableau 6.

Son examen montre principalement un effet bathochrome pour les composés allyliques siliciés et germaniés par rapport à leurs homologues carbonés. Cet effet est d'ailleurs plus important pour les dérivés cycliques.

De plus, les valeurs à peu près équivalentes de  $\lambda_{\max}$  pour le monoallyldisilane et le diallyl-1,2 disilane indiquent que les effets électroniques ne se transmettent pas à travers la liaison Si-Si. Dans ces conditions, l'abaissement de fréquences

TABLEAU 6  
LONGUEURS D'ONDE DES BANDES D'ABSORPTION UV:  $\lambda_{\max}$  EN nm

Composés	$R_2M$		
	$H_2C$	$Me_2Si$	$Et_2Ge$
	183 [44]	213	212
		211	210
	194 [44]	208	210
	180 [45]	201	
		204	
		207	
$Me_3MCH=CH_2$	180 [40]	180 [40]	
$Me_3SiCH_2CH=CH_2$		207.5	
$Me_5Si_2CH_2CH=CH_2$		205.5	
$[Me_2(CH_2=CHCH_2)Si]_2$		206	
$Me_3SiCH_2CH=CHCH_2SiMe_3$		209	
$[Me_2(CH_2=CH)Si]_2$		226	
$Me_6Si_2$		193 [40]	

observé pour les disila-1,2 ou les digerma-1,2 cyclohexènes-4 ainsi que leurs faibles potentiels d'ionisation (environ 8 eV) [46] ne peuvent s'expliquer que par une hyperconjugaison  $\sigma(C-M)-\pi$ , en accord avec divers travaux portant sur les allylsilanes [10b,36,47-50].

Ceci est d'autant plus vrai que la forme chaise croisée, conformation préférentielle des cyclohexènes [37-39] n'est peut-être pas la seule possible dans notre cas. En effet, la forme bateau pourrait exister du fait de l'accroissement des longueurs de liaisons  $M-M$  et  $M-C$  qui entraîne une diminution de la gêne stérique. (Rappelons que la barrière de rotation de  $Me_3Si-SiMe_3$  n'est que de 1.05 kcal mol<sup>-1</sup> contre 1.88 kcal mol<sup>-1</sup> dans  $H_3C-CH_3$  [30]). Dans cette conformation, le recouvrement des orbitales  $\sigma(M-C)$  et  $\pi$  doit être favorisé, les deux liaisons étant presque perpendiculaires. "L'effet  $\beta$ " serait ainsi accentué et provoquerait l'abaissement de fréquences constaté pour les liaisons  $C=C$  en spectroscopies Raman, infrarouge et ultraviolette.

## Conclusion

Ce travail a non seulement apporté des informations sur la nature de la conjugaison existant dans des disila-1,2 et digerma-1,2 cyclohexènes-4 mais a aussi permis de proposer une attribution de toutes les bandes infrarouges et Raman observées.

Un telle identification était indispensable pour mettre en évidence par spectro-métries les entités intermédiaires que nous essayons d'obtenir par pyrolyse de ces composés.

## Partie expérimentale

### A. Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN ont été enregistrés sur des appareils Brücker WH90 pour  $^{29}\text{Si}$  et WP60 pour  $^{13}\text{C}$ , en prenant le chloroforme deutérié comme solvant et le TMS comme référence interne.

Les spectres ont été réalisés à 17.87 MHz pour  $^{29}\text{Si}$  et 15.08 MHz pour  $^{13}\text{C}$ , en découplage total et en off-résonance.

### B. Spectrographie infrarouge et Raman

Les spectres infrarouges ont été enregistrés soit sur spectrographe un Leitz dou faisceau, simple passage, équipé de prismes ou de réseaux dans les conditions standard [18], soit sur un spectrographe Perkin-Elmer modèle 225. Les cellules utilisées étaient équipées de faces en NaCl, KBr, TlBr (KRS5) selon les régions analysées.

Les spectres Raman des composés ont été enregistrés: (1) sur un spectrographe Coderg type CH-1 à source laser He-Ne (raie excitatrice à 632.8 nm) de puissance 80 mW. En général, la fente utilisée avait une largeur spectrale de 4 à 8  $\text{cm}^{-1}$ .

(2) sur un spectrographe Coderg type Ph-1 équipé d'une source laser à Argon ionisé (raie excitatrice à 488 nm) de puissance variable de 40 à 100 mW.

### C. Spectrographie ultraviolette

Les spectres UV des produits en solution dans l'heptane ( $c \sim 10^{-4} \text{ M/l}$ ) ont été enregistrés sur un appareil Beckman modèle 25.

## Bibliographie

- 1 A. Marchand, M.T. Forel et M. Riviere-Baudet, *J. Organometal. Chem.*, 156 (1978) 341.
- 2 A. Marchand, P. Gerval, P. Rivière et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 162 (1978) 365.
- 3 P. Mazerolles, M. Lesbre et M. Joanny, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 227.
- 4 M. Kumada, K. Tamao, P. Takubo et M. Ishikawa, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 43.
- 5 P. Mazerolles, M. Joanny et G. Tourrou, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) C3.
- 6 L. Birkofer et W. Wenger, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 3595.
- 7 M.L. Filleux-Blanchard, Nguyen-Dinh-An et G. Manuel, *J. Organometal. Chem.*, 137 (1977) 11.
- 8 M.L. Filleux-Blanchard, Nguyen-Dinh-An et G. Manuel, *Org. Magn. Reson.*, 11 (1978) 150.
- 9 D. Seyferth et S.C. Vick, *J. Organometal. Chem.*, 125 (1977) C11.
- 10 (a) D.E. Dorman, M. Jautelat et J.D. Roberts, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 27; (b) Y.P. Yuriev, A.A. Panasenko, V.I. Khvostenko, L.M. Khabilov, Ya. B. Yasman, M.M. Timoshenko, Yu.V. Chizhov, B.G. Zykov, I.I. Furlei et S.R. Rafikov, *J. Organometal. Chem.*, 166 (1979) 169.
- 11 R.L. Scholl, G.E. Maciel et W.K. Musker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6376.
- 12 J.K. Becconsall et P. Hampson, *J. Mol. Phys.*, 10 (1965) 21.
- 13 J. Dubac, Travaux non publiés.
- 14 L.M. Sverdlov et E.N. Krainov, *Opt. Spectrosc.*, (USSR), (Trad. anglaise), 4 (1959) 214.
- 15 J.J. Burke et P.C. Lauterbur, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 1870.
- 16 E.A. Williams et J.D. Cargioli, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, vol. 9, 1979, Academic Press; E.A. Williams, J.D. Cargioli et P.E. Donahue, *J. Organometal. Chem.*, 192 (1980) 319.
- 17 A. Marchand et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 305.
- 18 A. Marchand, M. Massol, J. Barrau et J. Satge, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 175.
- 19 R. Calas, A. Marchand, E. Fraïnnnet et P. Gerval, *Bull. Soc. Chim.*, (1968) 2478.

- 20 P.W. Jagodzinski et J. Laane et G. Manuel, *J. Mol. Structure*, **49** (1978) 239.
- 21 A. Marchand, P. Gerval, M. Massol et J. Barrau, *J. Organometal. Chem.*, **74** (1974) 227.
- 22 A. Marchand, A. Millan, J. Dunogues, G. Manuel et P. Mazerolles, *J. Organometal. Chem.*, **135** (1977) 23.
- 23 N. Neto, C. di Lauro, E. Castellucci et S. Califano, *Spectrochim. Acta A*, **23** (1967) 1763.
- 24 F. Dollish, W.G. Fateley et F.F. Bentley, *Characteristic Raman frequencies of organic compounds*, A. Wiley-Interscience, New York 1974, p. 9.
- 25 J.R. Villarreal, J. Laane, S.F. Bush et W.C. Harris, *Spectrochim. Acta, A*, **35** (1979) 331.
- 26 J.R. Durig, A.C. Shing, W.E. Bucy et C.J. Wurrey, *Spectrochim. Acta A*, **34**, (1978) 525.
- 27 J.L. Lauer, W.H. Jones Jr. et H.C. Beachell, *J. Chem. Phys.*, **30** (1959) 1489.
- 28 N.V. Veniaminov, N.V. Alekseev, S.A. Bashkirova, N.G. Komalenkova et E.A. Chernyshev, *Z. Strukt. Khim.*, **16** (1975) 290 et 918.
- 29 S.G. Baxter, D.A. Dougherty, J.P. Hummel, J.F. Blount et K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 7795.
- 30 D.A. Stanislawski, A.C. Buchanan III et R. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 7791.
- 31 J.P. Hummel, J. Stackhouse et K. Mislow, *Tetrahedron*, **33** (1977) 1925.
- 32 M.R. Fenske, W.G.B. Braun, R.V. Wiegand, D. Quiggle, R.H. McCormick et D.H. Rank, *Analyt. Chem.*, (1947) 700.
- 33 J. Laane, *J. Chem. Phys.*, **50** (1969) 1946.
- 34 J.R. Durig et M. Johnson-Streusand, *J. Raman Spectrosc.*, **8** (1980) 50.
- 35 G. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, G. Manuel et P. Mazerolles, *J. Organometal. Chem.*, **149** (1978) 149.
- 36 U. Weidner et A. Schweig, *Angew. Chem. Internat., Edit.*, **11** (1972) 146.
- 37 M. Bernard et M. Saint-Jacques, *Tetrahedron*, **29** (1973) 2539.
- 38 F.R. Jensen et C.H. Bushweller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 5774.
- 39 F. Bernardi, A. Bottoni et G. Tonachini, *Theoret. Chim. Acta*, **52** (1979) 37.
- 40 V.A. Petukhov, V.I. Zhun', V.D. Sheludyakov et V.F. Mironov, *J. General Chem., URSS*, **49** (1979) 916.
- 41 G. Pfister-Guillouzo, communication privée.
- 42 W.C. Price and A.D. Walsh, *Proc. Roy. Soc. A* **179** (1941) 201.
- 43 K. Watanabe, *J. Chem. Phys.*, **26** (1957) 542.
- 44 D.W. Turner, *J. Chem. Soc.*, (1959) 30; E.S. Stern et C.J. Timmons, *Electronic absorptions Spectroscopy in Organic Chemistry*, Edw. Arnold Ltd., London, 1970.
- 45 A.I. Scott, *U.V. Spectra of natural products*, Pergamon Press, London, 1964.
- 46 G. Pfister-Guillouzo, G. Guimon, M. Joanny et P. Mazerolles, *Travaux non publiés*.
- 47 H. Bock et W. Kaim, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102** (1980) 4429.
- 48 U. Weidner et A. Schweig, *J. Organometal. Chem.*, **39** (1972) 261.
- 49 R. Ponec et V. Chvalovsky, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **38** (1973) 3845.
- 50 H. Bock, W. Kaim, A.M. Semkow et H. Nöth, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **17** (1978) 286.