

*Journal of Organometallic Chemistry*, 229 (1982) 119–129  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## ETUDE STRUCTURALE DE COMPOSES ORGANOSILICIÉS PAR DIFFUSION RAYLEIGH DÉPOLARISÉE

### IV\*. ÉTHERS-OXYDES, DÉRIVÉS SILICIÉS OXYGÈNES, TRI-, TÉTRA- ALKYLSILANES ET N-SILYLAMINES

M. BORDEAU \*\*, E. FRAINNET

*Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au  
CNRS No. 35, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence  
(France)*

et C. CLEMENT \*\*

*Centre de Recherches Paul Pascal, 33405 Talence (France)*

(Reçu le 28 octobre 1981)

#### Summary

The optical anisotropies of O—C, O—Si bonds, O—CH<sub>3</sub>, O—CMe<sub>3</sub>, O—SiR<sub>3</sub>, C—SiR<sub>3</sub> (R = Me, Et, Pr) groups and HSiR<sub>3</sub> (R = Et, Pr) systems are determined from the molecular optical anisotropies of ethers, trialkylsilanols, trialkylalcoxysilanes, hexaalkyldisiloxanes, tri- and tetra-alkylsilanes. The Z—SiR<sub>3</sub> (Z = O, N; R = Me, Et, Pr) group optical anisotropies change with the nature of the antagonistic group or groups and their magnitude, in general, is anomalously low relative to the case of carbon (Z = C) and of the groups with Z—C bonds (Z = O, N). These properties, which contrast with the stability of the anisotropy of Z—CMe<sub>3</sub> (Z = O, N) when the antagonistic group or groups change, and of the anisotropy of SiR<sub>3</sub> (R = Et, Pr) for Z = O, N, C, H, are correlated with electronic effects of the heteroatom—silicon bonds. The optical anisotropies of the N—Si bond in Me<sub>3</sub>SiNH<sub>2</sub> (unstable compound) and of the H—Si bond in Me<sub>3</sub>SiH (gaseous compound) are estimated from the higher homologs. The H—Si bond is highly anisotropic contrary to H—C on account of a strong longitudinal polarisability.

#### Résumé

Les anisotropies optiques des liaisons O—C, O—Si et des groupes ou systèmes O—CH<sub>3</sub>, O—CMe<sub>3</sub>, O—SiR<sub>3</sub>, C—SiR<sub>3</sub> (R = Me, Et, Pr), H—SiR<sub>3</sub> (R = Et, Pr) sont

\* Pour parties I à III voir [1 à 3].

\*\* Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux.

déterminées à partir des anisotropies optiques moléculaires d'éthers-oxydes, de trialkylsilanols, de trialkylalcoxysilanes, d'hexaalkyldisiloxanes, de tri- et de tétraalkylsilanes. Pour R donné, les anisotropies optiques des groupes Z—SiR<sub>3</sub> (Z = O, N; R = Me, Et, Pr) varient en fonction de la nature du ou des groupes antagonistes et leur ordre de grandeur est, en général, anormalement faible par rapport au cas du carbone (Z = C) et des groupes à liaison Z—C (Z = O, N). Ces propriétés, qui contrastent avec l'invariance de l'anisotropie de Z—CMe<sub>3</sub> (Z = O, N) lorsque le ou les groupes antagonistes varient et de l'anisotropie de SiR<sub>3</sub> (R = Et, Pr) pour Z = O, N, C, H, sont reliées à un effet électronique interne aux liaisons hétéroatome—silicium. Les anisotropies optiques de la liaison N—Si dans Me<sub>3</sub>SiNH<sub>2</sub> (composé instable) et de la liaison H—Si dans Me<sub>3</sub>SiH (composé gazeux) sont estimées à partir des homologues supérieurs. La liaison H—Si est très anisotrope contrairement à H—C en raison d'une forte polarisabilité longitudinale.

## Introduction

Afin d'étudier les structures géométriques et électroniques de composés organosiliciés par diffusion Rayleigh dépolarisée (DRD), nous avons, dans nos précédents articles [1 à 4], déterminé les anisotropies optiques des liaisons (AOL) C—H, C—C, =C—C, C=C, N—H, N—C, N—Si et des groupes (AOG) =C—Me, C—MMe<sub>3</sub>, =C—MMe<sub>3</sub>, C<sub>φ</sub>—MMe<sub>3</sub> (M = C, Si), N—Me, N—*t*-Bu, N—SiR<sub>3</sub> (R = Me, Et, Pr), N<sub>py</sub>—Me, N<sub>py</sub>—SiMe<sub>3</sub> (py = pyrrole). Nous avons vu que ces paramètres étant tous positifs, les liaisons et les groupes précédents sont plus polarisables dans la direction longitudinale.

Dans le présent travail, nous nous intéressons plus particulièrement aux systèmes Si—O—C et Si—O—Si, mais aussi, à titre comparatif, aux *N*-silylamines, aux tri- et tétraalkylsilanes.

Nous allons donc tout d'abord déterminer les AO de liaisons et de groupes à symétrie de révolution ou pris comme tels dans les systèmes Si—O—C et Si—O—Si. Ces AOL et AOG sont calculées par comparaison des anisotropies optiques moléculaires (AOM) théoriques (Tableau 1) et expérimentales (Tableau 2) d'éthers-oxydes, de trialkylsilanols, de trialkylalcoxysilanes et d'hexaalkyldisiloxanes [1] dont les géométries sont connues ou assimilables à celles, connues, de molécules voisines (Tableau 2). Une première analyse des résultats obtenus pour les systèmes Si—O et Si—N permettra ensuite de mettre en évidence le caractère particulier de leurs AO par rapport aux systèmes carbonés correspondants.

Rappelons [1,2] que l'AOM  $\gamma^2$  est une fonction du second degré des AOL et AOG  $\gamma_i$ ; dans le cas de liaisons ou de groupes à symétrie de révolution, par définition:

$$\gamma_i = \alpha_{\parallel}^i - \alpha_{\perp}^i \quad (1)$$

$\alpha_{\parallel}^i$  et  $\alpha_{\perp}^i$  étant les polarisabilités optiques (PO) principales longitudinale et transversale. Dans les cas de O—C, O—Si, O—Me, O—*t*-Bu, O—SiR<sub>3</sub> (R = Me, Et, Pr), le choix de la valeur de la racine physiquement acceptable de  $\gamma_i$  est effectué au

moyen du critère des "limites physiques d'existence" défini dans les précédents articles [1 et 2].

## I. Anisotropies optiques des groupes O—CH<sub>3</sub>, O—CMe<sub>3</sub>, O—SiR<sub>3</sub> (R = Me, Et, Pr) et des liaisons O—C, O—Si

### A. Anisotropies optiques des groupes O—CH<sub>3</sub>, O—CMe<sub>3</sub> [11] et de la liaison O—C

L'étude des AOM de MeOMe, t-BuO-t-Bu et t-BuOMe \* montre que  $\gamma_{\text{OMe}}$  et  $\gamma_{\text{O-t-Bu}}$  sont de même signe: t-BuO-t-Bu donne  $\gamma_{\text{O-t-Bu}} = \pm 1.37 (\pm 0.04) \text{ \AA}^3$ ; l'une ou l'autre de ces valeurs portée dans l'expression de l'AOM de t-BuOMe ne conduit qu'à une seule solution possible pour  $\gamma_{\text{OMe}}$ , de même signe que  $\gamma_{\text{O-t-Bu}}$  (respectivement  $+0.82 \text{ \AA}^3$  et  $-0.82 (\pm 0.04) \text{ \AA}^3$ , l'équation se réduisant ici à une équation du premier degré; par ailleurs, MeOMe donne directement  $\gamma_{\text{OMe}} = \pm 0.88 (\pm 0.04) \text{ \AA}^3$  en accord avec la valeur obtenue à partir de t-BuOMe.

En fait, le signe de ces AO est positif, comme on peut le montrer des trois façons suivantes:

(1°) Par le calcul des limites physiques de  $\gamma_{\text{O-t-Bu}}$ ; en effet, comme pour C-t-Bu [2], on a:

$$\gamma_{\text{O-t-Bu}} = \gamma_{\text{OC}} - \gamma_{\text{CMe}} \quad (2)$$

avec  $-0.81 \text{ \AA}^3 < \gamma_{\text{OC}} < 1.62 \text{ \AA}^3$  [1] et  $0 < \gamma_{\text{CMe}} < 0.28$  [2] d'où

$$-1.09 \text{ \AA}^3 < \gamma_{\text{O-t-Bu}} < 1.62 \text{ \AA}^3 \quad (3)$$

ce qui élimine la racine  $-1.37 \text{ \AA}^3$  de  $\gamma_{\text{O-t-Bu}}$ .

(2°) Par comparaison des deux racines de  $\gamma_{\text{OMe}}$  obtenues à partir de MeOMe avec les valeurs du paramètre  $S_{\text{O}} = \gamma_{\text{OC}} - \gamma_{\text{H}}$  calculées à partir du dioxanne-1,4 (théoriquement  $\gamma_{\text{OMe}} = S_{\text{O}}$ ) [13]: en effet, avec la valeur  $\Gamma_{\text{cy}} = 0.63 \text{ \AA}^3$  déterminée dans un cycle analogue, le cyclohexane, et si l'on suppose la conformation chaise avec tous les angles tétraédriques, on calcule  $S_{\text{O}} = +0.87 \text{ \AA}^3$  et  $S_{\text{O}} = -0.24 \text{ \AA}^3$ ; l'accord entre  $\gamma_{\text{OMe}}$  et  $S_{\text{O}}$  est donc révisé seulement pour les valeurs positives.

(3°) A partir de l'anisole PhOMe, on calcule les valeurs de  $\gamma_{\text{C}\phi\text{O}}$  correspondant aux deux valeurs possibles de  $\gamma_{\text{OMe}}$ :

$$\text{pour } \gamma_{\text{OMe}} = +0.88 \text{ \AA}^3, \quad S_{\text{C}\phi\text{O}} = \gamma_{\text{C}\phi\text{O}} = 1.15 \text{ \AA}^3 \text{ ou } -7.15 \text{ \AA}^3$$

$$\text{pour } \gamma_{\text{OMe}} = -0.88 \text{ \AA}^3, \quad S_{\text{C}\phi\text{O}} = \gamma_{\text{C}\phi\text{O}} = 2.22 \text{ \AA}^3 \text{ ou } -8.66 \text{ \AA}^3 \quad **$$

La limite physique inférieure  $-1.37 \text{ \AA}^3$  de  $\gamma_{\text{C}\phi\text{O}}$  [1] élimine les racines négatives de ce paramètre; de plus, la valeur  $\gamma_{\text{C}\phi\text{O}} = 2.22 \text{ \AA}^3$  est anormalement élevée; elle est de l'ordre de grandeur de l'AO d'une double liaison C=C [4], ce qui paraît anormal car la conjugaison entre l'oxygène et le cycle benzénique,

\* Comme dans la plupart des autres cas, nous utilisons pour t-BuO-t-Bu et t-BuOMe, les valeurs des AOM mesurées en solution cyclohexanique, c'est-à-dire dans les conditions où sont réduites au maximum les corrélations d'orientation possibles entre molécules de soluté. L'AOM de MeOMe a été déterminée à 25°C à l'état liquide pur [13]; ce composé étant gazeux à température ordinaire il a été liquéfié à -30°C, filtré sur charbon actif à cette température puis scellé dans une cellule spécialement conçue à cet effet.

\*\*  $\gamma_{\text{CH}} = \gamma_{\text{H}} = 0$  [4].

ne donne qu'un caractère partiel de double liaison. Seule la valeur  $\gamma_{\text{C}\phi\text{O}} = 1.15 \pm 0.20 \text{ \AA}^3$  est à retenir; elle est légèrement supérieure à  $\gamma_{\text{CO}}$  comme on peut l'attendre.

En définitive, nous obtenons  $\gamma_{\text{O-t-Bu}} = +1.37 \pm 0.04 \text{ \AA}^3$  et  $\gamma_{\text{OMe}} = \gamma_{\text{OC}} = +0.88 \pm 0.04 \text{ \AA}^3$ . Ces valeurs sont voisines respectivement de celles de  $\gamma_{\text{N-t-Bu}} = +1.35 \pm 0.05 \text{ \AA}^3$  et de  $\gamma_{\text{NMe}} = \gamma_{\text{NC}} = +0.98 \pm 0.02 \text{ \AA}^3$  [3], ce qui est logique compte tenu du fait que les PO moyennes des liaisons C—O et C—N sont également peu différentes [1].

### B. Anisotropies optiques des groupes O—SiR<sub>3</sub> (R = Me, Et, Pr) et de la liaison O—Si

Les deux racines correspondant au calcul des AO des groupes O—SiR<sub>3</sub> à partir de divers silanols, alcoxy-silanes et disiloxanes, sont portées dans le Tableau 3.

Pour ce calcul, nous utilisons les hypothèses suivantes: les groupes O—SiR<sub>3</sub> sont de révolution: cette hypothèse représente, en première approximation, la structure de O—SiMe<sub>3</sub>; pour O—SiEt<sub>3</sub> et O—SiPr<sub>3</sub>, cela constitue une moyennisation géométrique des divers isomères de rotation; pour les dérivés R<sub>3</sub>SiOΣ, la valeur de  $\gamma_{\text{O}\Sigma}$  est tirée de H<sub>2</sub>O pour Σ = H ( $\gamma_{\text{OH}} = 0.26 \text{ \AA}^3$  [16]) et des éthers-oxydes correspondants pour Σ = Me et t-Bu; pour Me<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub>-t-Bu et Me<sub>3</sub>SiOCHMe<sub>2</sub>, le paramètre  $S_{\text{CO}} = 0.88 \text{ \AA}^3$  est obtenu à partir de MeOMe,  $S_{\text{C-t-Bu}} = 1.28 \text{ \AA}^3$  est obtenu à partir des alcanes ramifiés [2]; dans Me<sub>3</sub>SiOCHMe<sub>2</sub>,  $S_{\text{CMe}}$  est égal à  $\Gamma = 0.80 \text{ \AA}^3$  caractéristique des alcanes normaux comme nous l'avons montré à partir du composé analogue Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CHMe<sub>2</sub> [21].

*Signe de  $\gamma_{\text{OSiR}_3}$ .* On constate que les limites physiques de  $\gamma_{\text{OSiMe}_3}$  (−4.10 et 3.73  $\text{\AA}^3$ ) [1] sont trop éloignées pour permettre d'éliminer une racine. Il est donc nécessaire de compléter notre critère par une donnée supplémentaire: nous utiliserons, comme dans le cas de C—SiMe<sub>3</sub> [2], la valeur  $\gamma_{\text{SiMe}} = 0$  déterminée à partir de données infrarouge par Voronkov et coll. [22]. On peut alors écrire:  $\gamma_{\text{OSiMe}_3} \simeq \gamma_{\text{OSi}}$  et les limites physiques de  $\gamma_{\text{OSi}}$  (−1.12 et 2.24  $\text{\AA}^3$ ) [1] permettent d'exclure les racines négatives −1.52  $\text{\AA}^3$  de Me<sub>3</sub>SiOH, −1.75  $\text{\AA}^3$  de Me<sub>3</sub>SiOCHMe<sub>2</sub> et −2.94  $\text{\AA}^3$  de Me<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub>-t-Bu (Tableau 3). En conclusion, seules les racines positives de  $\gamma_{\text{OSiMe}_3}$  et par suite, de  $\gamma_{\text{OSiR}_3}$  (R = Et, Pr), sont à retenir, ce qui montre que les groupes O—SiR<sub>3</sub> et la liaison O—Si sont plus polarisables dans la direction longitudinale.

Dans le paragraphe suivant, nous allons effectuer une première analyse des propriétés de  $\gamma_{\text{OSiR}_3}$ , qui se révèle être une grandeur très variable dans la série R<sub>3</sub>SiOΣ.

## II. Effets électroniques dans les liaisons O—Si et N—Si appartenant respectivement aux composés de la forme Me<sub>3</sub>SiOΣ et Me<sub>3</sub>SiNΣ<sub>1</sub>Σ<sub>2</sub>. Calcul prévisionnel des anisotropies optiques de la liaison N—Si dans Me<sub>3</sub>SiNH<sub>2</sub> et de la liaison H—Si

Afin de mieux comprendre les propriétés de l'AO des groupes O—SiR<sub>3</sub>, nous allons les comparer à celles d'autres systèmes tels que N—SiR<sub>3</sub>, H—SiR<sub>3</sub> et, en particulier, C—SiR<sub>3</sub> car les propriétés de l'atome de carbone étant bien connues, ce dernier pourra servir de référence pour mettre en relief le caractère particulier du silicium.

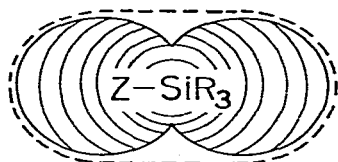


Fig. 1. Ellipsoïdes de polarisabilité dans  $Z-SiR_3$ .

A. *Etude comparative des anisotropies optiques des systèmes  $Z-SiR_3$  et  $SiR_3$  ( $Z = H, C, N, O$ ;  $R = Me, Et, Pr$ ). Calcul prévisionnel des anisotropies optiques de  $N-Si$  dans  $Me_3SiNH_2$  et de  $H-Si$*

1°. *Systèmes  $Z-SiR_3$  et  $SiR_3$* . Comme avec l'oxygène ( $Z = O$ ), l'AO des groupes  $Z-SiR_3$  ( $Z = N, C, H$ ) est calculée (Tableau 4) par comparaison des AOM théoriques (Tableau 1 pour  $Z = C, H$ ) et expérimentales (Tableau 2 pour  $Z = C, H$ ) de tri-, de tétraalkylsilanes ([2] et ce travail) et de  $N$ -silylamines [3]. De plus, il est intéressant d'analyser séparément les contributions des liaisons  $Z-Si$  et des groupes  $SiR_3$ . Pour cela, nous assimilons chaque groupe  $Z-SiR_3$  à un ellipsoïde de polarisabilité de révolution autour de l'axe de la liaison  $Z-Si$  (cf. §1-B), cet ellipsoïde étant constitué de deux ellipsoïdes  $Z-Si$  et  $SiR_3$  de révolution autour du même axe (Fig. 1).

Dans ces conditions:

$$\gamma_{ZSiR_3} = \gamma_{ZSi} + \gamma_{SiR_3} \quad (4)$$

Sachant que:  $\gamma_{ZSi} \simeq \gamma_{ZSiMe_3}$  ( $\gamma_{SiMe} \simeq 0$  [22], cf. §1-B), on peut estimer la contribution de  $SiR_3$  pour  $R = Et, Pr$  et celle de l'allongement des chaînes alkyles quand on passe de  $SiEt_3$  à  $SiPr_3$  (Tableau 4 et cf. II-A-2°):

$$\gamma_{SiR_3} = \gamma_{ZSiR_3} - \gamma_{ZSiMe_3}; \quad \gamma_{SiPr_3} - \gamma_{SiEt_3} = \gamma_{ZSiPr_3} - \gamma_{ZSiEt_3} \quad (5)$$

Pour les séries étudiées comportant des groupes antagonistes différents ( $Z = O, N$ ), l'analyse des résultats montre que, pour un même groupe  $R$ ,  $\gamma_{ZSiR_3}$  varie, mais, par contre, que  $\gamma_{SiEt_3}$  et  $\gamma_{SiPr_3}$  restent constants, aux incertitudes expérimentales près, quelle que soit la nature de  $Z$  ( $C, O, N, H$ ):  $\gamma_{SiEt_3} = 0.39 \pm 0.05 \text{ \AA}^3$ ;  $\gamma_{SiPr_3} = 0.85 \pm 0.10 \text{ \AA}^3$ ;  $\gamma_{SiPr_3} - \gamma_{SiEt_3} = 0.46 \pm 0.10 \text{ \AA}^3$  (précision retenue d'après la relation 5).

Cela montre que les variations observées de  $\gamma_{OSiR_3}$  et de  $\gamma_{NSiR_3}$  dans les séries étudiées proviennent, non pas d'un effet conformationnel qui de toutes façons n'est pas possible dans le cas où  $R = Me$ , mais de la nature des liaisons  $O-Si$  et  $N-Si$  et donc, comme nous le confirmerons ci-après et dans [24], d'un effet électronique interne à ces liaisons.

2°. *Application: anisotropies optiques de la liaison  $N-Si$  dans  $Me_3SiNH_2$  et de la liaison  $H-Si$* . En série azotée, il est intéressant d'étendre l'étude de l'AO du groupe  $N-SiMe_3$  au cas de  $Me_3SiNH_2$  qui est l'homologue de  $Me_3SiOH$  en série oxygénée. Par ailleurs, la connaissance de l'AO de la liaison  $H-Si$  présente de l'intérêt en raison de la grande importance des hydrogénosilanes en synthèse [25]. Cependant,  $Me_3SiNH_2$  n'a jamais été isolée à cause de sa très grande instabilité et  $Me_3SiH$  est gazeux, donc son AOM est difficilement mesurable en solution à  $25^\circ C$ . Pourtant, sachant, comme nous l'avons montré au paragraphe pré-

cédent, que  $\gamma_{\text{SiEt}_3}$  et  $\gamma_{\text{SiPr}_3}$  se conservent quel que soit Z et que cette propriété est vérifiée pour les homologues supérieurs  $\text{R}_3\text{SiNH}_2$  et  $\text{R}_3\text{SiH}$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}$ ) par la constance de la différence  $\gamma_{\text{SiPr}_3} - \gamma_{\text{SiEt}_3}$  (Tableau 4), il est possible de calculer les valeurs de  $\gamma_{\text{NSi}}$  et de  $\gamma_{\text{HSi}}$  dans ces composés, au moyen de la relation 4, à partir des valeurs connues de  $\gamma_{\text{ZSiEt}_3}$  et de  $\gamma_{\text{ZSiPr}_3}$  ( $\text{Z} = \text{N}, \text{H}$ ) issues de leurs homologues supérieurs (Tableau 4):

$$\gamma_{\text{NSi}}(\text{Me}_3\text{SiNH}_2) \approx \gamma_{\text{NSiMe}_3}(\text{Me}_3\text{SiNH}_2) = 1.77 \pm 0.10 \text{ \AA}^3$$

$$\gamma_{\text{HSi}} \approx \gamma_{\text{HSiMe}_3} = 1.75 \pm 0.10 \text{ \AA}^3$$

Il est à noter que cette valeur de  $\gamma_{\text{NSi}}$  est comparable à celle de  $\gamma_{\text{OSi}}(\text{Me}_3\text{SiOH}) = 1.64 \text{ \AA}^3$ . Par contre, la liaison HSi est nettement plus anisotrope que la liaison C—Si<sub>ax</sub> d'une même structure quaternaire ( $\gamma_{\text{CSi}_{\text{ax}}}(\text{CSiMe}_3) = 1.45 \text{ \AA}^3$  [2]), alors que la liaison H—C ( $\gamma_{\text{H}} = 0$  [4]) est beaucoup moins anisotrope que la liaison C—C ( $0.80 \text{ \AA}^3$  pour les alcanes normaux [11] et  $1.28 \text{ \AA}^3$  pour C—C<sub>q</sub> de C—C<sub>q</sub>Me<sub>3</sub> [2]). De plus, si la liaison H—Si possède, une PO transversale voisine de celle de H—C, par contre sa PO longitudinale est considérablement plus forte que celle de H—C (Tableau 5); cela est vraisemblablement à l'origine de la grande différence de réactivité entre ces deux liaisons. Un tel lien entre vitesse

TABLEAU 1

ANISOTROPIES OPTIQUES MOLECULAIRES THEORIQUES DE DERIVES OXYGENES A GROUPES O—Me, O—t-Bu, O—SiR<sub>3</sub> (R = Me, Et, Pr), DE TRI- ET TETRAALKYLSILANES

Composés	Expressions de $\gamma^2$
$\text{R}^i\text{—O—R}^j$ <sup>a,b</sup>	$\gamma_i^2 + \gamma_j^2 + \gamma_i \cdot \gamma_j (3 \cos^2 \beta - 1)$
$\text{R}^i\text{—O—R}^i$ <sup>a,b</sup>	$\gamma_i^2 (3 \cos^2 \beta + 1)$
$\text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{—t-Bu}$ <sup>b,c,d</sup>	$\gamma_{\text{OSiMe}_3}^2 + S_{\text{C—t-Bu}}^2 + S_{\text{CO}}^2 - \frac{2}{3} S_{\text{C—t-Bu}} \cdot S_{\text{CO}}$ $+ [\frac{1}{3}(5 - 7 \cos^2 \beta - 4\sqrt{2} \sin \beta \cos \beta) S_{\text{C—t-Bu}} + (3 \cos^2 \beta - 1) S_{\text{CO}}] \gamma_{\text{OSiMe}_3}$
$\text{Me}_3\text{SiOCHMe}_2$ <sup>c,e</sup>	$\gamma_{\text{OSiMe}_3}^2 + S_{\text{CO}}^2 + \frac{4}{3} S_{\text{CMe}}^2 - \frac{4}{3} S_{\text{CO}} \cdot S_{\text{CMe}}$ $+ [(\cos^2 \theta - \sqrt{2} \sin 2\theta) S_{\text{CO}} + \sqrt{2} \sin 2\theta \cdot S_{\text{CMe}}] \gamma_{\text{OSiMe}_3}$
$\text{PhOMe}$ <sup>c,f</sup>	$S_{\text{C}_{\Phi}\text{O}}^2 - (\frac{1}{4} \gamma_{\text{OMe}} + \gamma_{\Phi}) S_{\text{C}_{\Phi}\text{O}} + \gamma_{\Phi}^2 + \gamma_{\text{OMe}}^2 - \gamma_{\Phi} \cdot \gamma_{\text{OMe}}$
$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ <sup>c,g</sup>	$\Gamma^2 - \frac{2}{3} \Gamma \cdot S_{\text{CSiMe}_3} + S_{\text{CSiMe}_3}^2$
$\text{R}_3\text{SiMe}$ (R = Et, Pr) <sup>h</sup>	$\gamma_{\text{CSiR}_3}^2$
$\text{R}_3\text{SiH}$ (R = Et, Pr)	$\gamma_{\text{HSiR}_3}^2$

<sup>a</sup>  $\gamma_i$  et  $\gamma_j$ : AO des groupes O—R<sup>i</sup> et O—R<sup>j</sup> supposés de révolution. <sup>b</sup>  $\beta$ : angle valentiel de l'oxygène. <sup>c</sup> Par définition:  $S_{\text{C}\Sigma} = \gamma_{\text{C}\Sigma} - \gamma_{\text{CH}}$  ( $\Sigma = \text{O}, \text{Me}, \text{t-Bu}, \text{SiMe}_3$ ),  $S_{\text{C}_{\Phi}\text{O}} = \gamma_{\text{C}_{\Phi}\text{O}} - \gamma_{\text{CH}}$ . <sup>d</sup>  $\text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{—t-Bu}$  est supposé être totalement sous forme *trans* en raison du fort encombrement des groupes t-Bu et SiMe<sub>3</sub> (il existe déjà 99% de forme *trans* dans t-BuCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me soit  $\Delta H = 2.7$  kcal/mol entre les isomères *gauches* et *trans* [5]). <sup>e</sup>  $\theta = 144^\circ.7 - \beta$ ;  $\text{Me}_3\text{SiOCHMe}_2$  est supposé être *trans-gauche* (TG) en raison des tensions pouvant intervenir dans la forme *gauche-gauche* (GG') qui comporte des distances entre groupes Me de l'ordre de  $3.0 \text{ \AA}$ , c'est à dire nettement inférieures à la somme de leurs rayons de Van der Waals égale à  $4 \text{ \AA}$ . <sup>f</sup>  $\gamma_{\Phi} = -6.22 \text{ \AA}^3$  [2], squelette PhOC plan [6,7]. <sup>g</sup> Par définition:  $\Gamma = \gamma_{\text{CC}} - 2\gamma_{\text{CH}}$ : notation utilisée pour  $S_{\text{CMe}}$  dans les alcanes normaux pour une structure tétraédrique des atomes de carbone [8-10],  $\Gamma = 0.80 \text{ \AA}^3$  [11]. <sup>h</sup>  $\gamma_{\text{CH}} = 0$  [4].

TABLEAU 2

ANISOTROPIES OPTIQUES MOLECULAIRES EXPERIMENTALES DE DERIVES OXYGENES A GROUPES O—Me, O—t-Bu, O—SiR<sub>3</sub> (R = Me, Et, Pr), DE TRI- ET TETRAALKYLSILANES. VALEURS DE L'ANGLE VALENTIEL DE L'OXYGENE

Composés	$\gamma^2$ ( $\text{\AA}^6$ ) [1] <sup>a</sup>		Angle valentiel de l'oxygène (°)	Ref.
	Liquides purs	Solutions dans le cyclohexane		
MeOMe	1.09 [13]		111 43'	14
t-BuOMe	1.64 ± 0.02	1.90 ± 0.06	112 ± 3	15
t-BuO-t-Bu	3.24 ± 0.04	3.31 ± 0.07	120 ± 2	15
PhOMe		53.2 [16]	120 ± 2	6
Me <sub>3</sub> SiOH	2.01 ± 0.02	2.56 ± 0.07		c
Et <sub>3</sub> SiOH	2.69 ± 0.03	3.7 <sub>5</sub> ± 0.15		c
Pr <sub>3</sub> SiOH	5.1 ± 0.2 <sup>b</sup>	5.2 <sub>5</sub> ± 0.20		c
Me <sub>3</sub> SiOMe	1.78 ± 0.02		122.5 ± 0.6	17
Et <sub>3</sub> SiOMe	2.98 ± 0.04	2.9 <sub>5</sub> ± 0.12	125 ± 3	18
Pr <sub>3</sub> SiOMe	5.11 ± 0.07		127 ± 3	18
Me <sub>3</sub> SiO-t-Bu	2.34 ± 0.03		} 130 ± 3	18
Et <sub>3</sub> SiO-t-Bu	3.27 ± 0.04			
Pr <sub>3</sub> SiO-t-Bu	4.42 ± 0.06	4.40 ± 0.15		
Me <sub>3</sub> SiO-i-Pr	2.52 ± 0.04	2.5 <sub>5</sub> ± 0.10	122.5–125.5	
Me <sub>3</sub> SiOCH <sub>2</sub> -t-Bu	2.74 ± 0.04	3.7 ± 0.3	122.5	d
Me <sub>3</sub> SiOSiMe <sub>3</sub>	2.34 ± 0.03	2.36 ± 0.05	148 ± 3	19
			148.8 ± 0.2	20
Me <sub>3</sub> SiOSiEt <sub>3</sub>	3.65 ± 0.05	3.6 <sub>5</sub> ± 0.10	} 149 ± 3	18
Et <sub>3</sub> SiOSiEt <sub>3</sub>	4.50 ± 0.06	4.6 ± 0.2		
Me <sub>3</sub> SiOSiPr <sub>3</sub>	5.99 ± 0.08			
Et <sub>3</sub> SiOSiPr <sub>3</sub>	6.67 ± 0.09			
Pr <sub>3</sub> SiOSiPr <sub>3</sub>	9.05 ± 0.12	9.0 ± 0.3		
Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2.20 ± 0.02	2.2 ± 0.1	114.2 <sup>e</sup>	2
Et <sub>3</sub> SiMe	2.98 ± 0.03	3.60 ± 0.12		f
Pr <sub>3</sub> SiMe	5.26 ± 0.06	5.0 <sub>5</sub> ± 0.15		f
Et <sub>3</sub> SiH	4.10 ± 0.05	4.60 ± 0.15		f
Pr <sub>3</sub> SiH	7.60 ± 0.08	6.7 ± 0.2		f

<sup>a</sup> Valeurs calculées par rapport à la référence Ri (cyclohexane) =  $18.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  [12]. <sup>b</sup> Liquide pur très visqueux difficile à dépoussiérer. <sup>c</sup> Cf. Tableau 3. <sup>d</sup> Valeur issue de Me<sub>3</sub>SiOMe. <sup>e</sup> Angle SiCC. <sup>f</sup> Angles valentiels tétraédriques.

de réaction et PO moyenne de la liaison C—X a déjà été étudié par Warhurst [26,27] dans le cas des réactions des halogénures d'alkyles en présence de sodium. Par ailleurs, Clément et coll. [28] ont signalé l'intérêt de reprendre ce type d'étude en fonction, cette fois, des PO principales de liaisons qui sont plus caractéristiques de la mobilité électronique et qui font, de plus, intervenir la notion de directivité de la réaction chimique.

### B. Etude de l'évolution des anisotropies optiques des groupes Z—CH<sub>3</sub> et Z—MMe<sub>3</sub> (Z = C, O, N; M = C, Si) en fonction de leurs polarisabilités optiques moyennes

La Fig. 2 montre que les valeurs des AO des groupes à liaisons  $\sigma$  pures C—CH<sub>3</sub>, C—CMe<sub>3</sub> et C—SiMe<sub>3</sub> varient dans le même sens que leurs PO moyennes  $\bar{\alpha}$  selon une relation linéaire. Il en est de même pour les groupes Z—CH<sub>3</sub> et Z—CMe<sub>3</sub> (Z = O, N) qui se placent sur des droites quasi parallèles à la précédente.

TABLEAU 3

RACINES MATHÉMATIQUES DE L'ANISOTROPIE OPTIQUE DES GROUPES O—SiR<sub>3</sub> (R = Me, Et, Pr)

	Racines > 0 (Å <sup>3</sup> ) ("valeurs physiques") <sup>a</sup>	Racines < 0 (Å <sup>3</sup> )	Composés
γOSiMe <sub>3</sub>	+1.64 ± 0.04	-1.52	Me <sub>3</sub> SiOH <sup>b</sup>
	+1.06 ± 0.02	-0.94	Me <sub>3</sub> SiOMe
	+1.05 ± 0.08	-1.75	Me <sub>3</sub> SiOCHMe <sub>2</sub>
	+0.85 ± 0.02	-0.85	Me <sub>3</sub> SiOSiMe <sub>3</sub>
	+0.70 ± 0.08	-2.94	Me <sub>3</sub> SiOCH <sub>2</sub> -t-Bu
	+0.60 ± 0.10	-0.90	Me <sub>3</sub> SiO-t-Bu
γOSiEt <sub>3</sub>	+1.98 ± 0.07	-1.86	Et <sub>3</sub> SiOH <sup>b</sup>
	+1.50 ± 0.07	-1.47	Et <sub>3</sub> SiOMe
	+1.28 ± 0.05	-2.28	Et <sub>3</sub> SiOSiMe <sub>3</sub> <sup>c</sup>
	+1.19 ± 0.03	-1.19	Et <sub>3</sub> SiOSiEt <sub>3</sub>
	+1.20 ± 0.05		Et <sub>3</sub> SiOSiPr <sub>3</sub> <sup>d</sup>
	+1.03 ± 0.12	-1.35	Et <sub>3</sub> SiO-t-Bu
γOSiPr <sub>3</sub>	+2.34 ± 0.07	-2.21	Pr <sub>3</sub> SiOH <sup>b</sup>
	+2.05 ± 0.08	-2.12	Pr <sub>3</sub> SiOMe
	+1.85 ± 0.05	-2.84	Pr <sub>3</sub> SiOSiMe <sub>3</sub> <sup>c</sup>
	+1.70 ± 0.05	-3.08	Pr <sub>3</sub> SiOSiEt <sub>3</sub> <sup>e</sup>
	+1.69 ± 0.03	-1.69	Pr <sub>3</sub> SiOSiPr <sub>3</sub>
	+1.44 ± 0.12	-1.76	Pr <sub>3</sub> SiO-t-Bu

<sup>a</sup> En général les AOM expérimentales des disiloxanes et des alcoxyxilanes ne varient pas lorsqu'elles sont déterminées à partir des liquides purs ou à partir de solutions dans le cyclohexane (Tableau 2); la précision retenue est alors celle obtenue à partir des liquides purs, car elle est meilleure. <sup>b</sup> Le calcul est fait pour 109° < SiOH < 120°, 109° est la valeur de COH dans MeOH [23]; l'incertitude entraînée sur γOSiR<sub>3</sub> est faible, de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale, en raison de la faible valeur de γOH. <sup>c</sup> γOSiMe<sub>3</sub> = +0.85 Å<sup>3</sup> est issu de Me<sub>3</sub>SiOSiMe<sub>3</sub>. <sup>d</sup> γOSiPr<sub>3</sub> = +1.69 Å<sup>3</sup> est issu de Pr<sub>3</sub>SiOSiPr<sub>3</sub>. <sup>e</sup> γOSiEt<sub>3</sub> = +1.19 Å<sup>3</sup> est issu de Et<sub>3</sub>SiOSiEt<sub>3</sub>.

Sachant que  $\bar{\alpha}_{ZSiMe_3} > \bar{\alpha}_{ZCMe_3}$  (Z = O, N), on aurait pu attendre, parallèlement au cas du carbone (Z = C), que  $\gamma_{ZSiMe_3}$  (Z = O, N) ait une valeur supérieure à celle de  $\gamma_{ZCMe_3}$  et qui soit située dans un domaine supérieur ou égal à 1.50 Å<sup>3</sup>. En fait, cela n'est pas vérifié et nous observons que la grande majorité des valeurs expérimentales de  $\gamma_{ZSiMe_3}$  (Z = O, N) est inférieure au domaine attendu et, de plus, comme on l'a vu précédemment, ces valeurs varient en fonction du ou des groupes antagonistes. On note également que l'écart observé par rapport à C—SiMe<sub>3</sub> ainsi que l'amplitude des variations sont nettement plus marqués dans le cas des systèmes O—Si que dans le cas des systèmes N—Si en raison, vraisemblablement, de la présence de deux doublets libres sur l'oxygène au lieu d'un seul sur l'azote [24]. Par contre, dans le cas des liaisons hétéroatome-carbone des groupes Z—CMe<sub>3</sub> (Z = O, N), nous avons observé que  $\gamma_{ZCMe_3}$  est invariante dans Me<sub>3</sub>COMe et Me<sub>3</sub>COCMe<sub>3</sub> d'une part et dans Me<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub> et Me<sub>3</sub>CNHMe d'autre part [3] qui sont des molécules de structures pouvant être assez différentes (par exemple, l'angle COC est respectivement égal à 112° et à 120°). On ne peut donc pas expliquer les variations de  $\gamma_{ZSiMe_3}$  (Z = O, N) par un phénomène d'interactions électrostatiques car on devrait également l'observer pour Z—CMe<sub>3</sub>.



TABLEAU 4

VALEURS COMPAREES DES ANISOTROPIES OPTIQUES <sup>a</sup> DES SYSTEMES Z-SIR<sub>3</sub> ET SIR<sub>3</sub> (Z = H, C, N, O; R = Me, Et, Pr)

Z	Composés	$\gamma_{ZSiMe_3}$	$\gamma_{ZSiEt_3}$	$\gamma_{ZSiPr_3}$	$\gamma_{ZSiEt_3}$	$\gamma_{SiPr_3}$	$\gamma_{SiEt_3} - \gamma_{SiEt_3}$			
C	$\left\{ \begin{array}{l} Me_3SiEt \\ Et_3SiMe \\ Pr_3SiMe \end{array} \right\}$	1.45 ± 0.02	1.90 ± 0.04 <sup>b</sup>	2.25 ± 0.04 <sup>b</sup>	0.45	0.80	0.35			
O		1.64 ± 0.04	1.98 ± 0.07	2.34 ± 0.07	0.34	0.70	0.36			
O		1.06 ± 0.02	1.50 ± 0.07	2.05 ± 0.08	0.44	0.99	0.55			
O	$\left\{ \begin{array}{l} R_3SiOH \\ R_3SiOMe \\ R_3SiOSiMe_3 \end{array} \right\}$	0.85 ± 0.02	1.28 ± 0.05	1.85 ± 0.05	0.43	1.00	0.57			
O		R <sub>3</sub> SiOSiEt <sub>3</sub>	1.19 ± 0.03	1.19 ± 0.03	1.70 ± 0.05	0.34	0.85	0.51		
O		R <sub>3</sub> SiOSiPr <sub>3</sub>	1.20 ± 0.05	1.20 ± 0.05	1.69 ± 0.03	0.35	0.84	0.49		
O	R <sub>3</sub> SiO-t-Bu	0.60 ± 0.10	1.03 ± 0.12	1.44 ± 0.12	0.43	0.84	0.41			
N	$\left\{ \begin{array}{l} R_3SiNH_2 \\ R_3SiNHMe_2 \\ R_3SiNHSiMe_3 \\ R_3SiN(SiMe_3)_2 \end{array} \right\}$	[3]	2.17 ± 0.10	[3]	2.60 ± 0.10	0.24	0.69	0.43		
N			1.50 ± 0.10						1.95 ± 0.10	0.45
N			1.245 ± 0.01						2.12 ± 0.05	0.87
N			1.19 ± 0.02						2.34 ± 0.10	1.15
H	R <sub>3</sub> SiH		2.14 ± 0.04 <sup>b</sup>	2.59 ± 0.04 <sup>b</sup>			0.45			

<sup>a</sup> Exprimées en Å<sup>3</sup>. <sup>b</sup> Calculs effectués à partir de mesures de  $\gamma^2$  en solution dans le cyclohexane, cf. Tableaux 1 et 2.

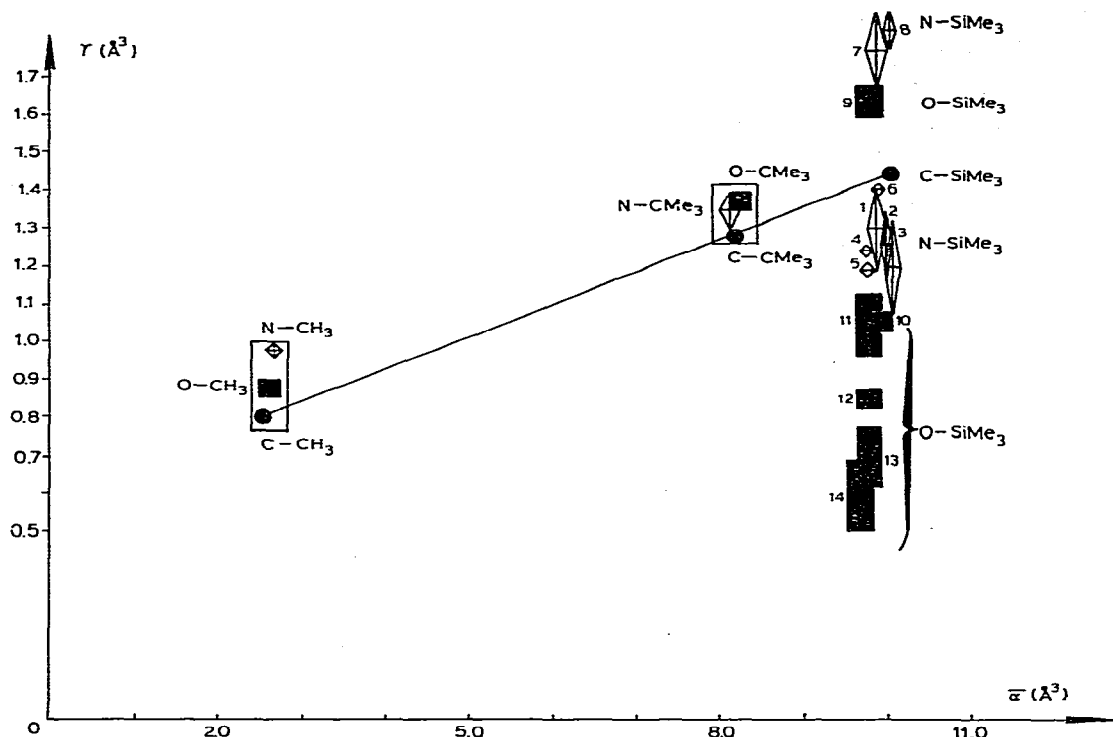


Fig. 2. Caractère particulier de l'anisotropie optique des groupes  $Z\text{-SiMe}_3$  ( $Z = \text{O}, \text{N}$ ) par rapport à celle des groupes  $\text{C-CH}_3$ ,  $\text{C-MMe}_3$  ( $M = \text{C}, \text{Si}$ ) et  $Z\text{-CH}_3$ ,  $Z\text{-CMe}_3$ . La surface des points (pour  $Z = \text{C}$ , pour  $Z = \text{O}$ , pour  $Z = \text{N}$ ) est proportionnelle à l'incertitude. 1:  $\text{Me}_3\text{SiNHMe}$ ; 2:  $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ ; 3:  $\text{Me}_3\text{SiNH-t-Bu}$ ; 4:  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ ; 5:  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ ; 6:  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}$ ; 7:  $\text{Me}_3\text{SiNH}_2$ ; 8:  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-t-Bu}$ ; 9:  $\text{Me}_3\text{SiOH}$ ; 10:  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$ ; 11:  $\text{Me}_3\text{SiOCHMe}_2$ ; 12:  $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ ; 13:  $\text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{-t-Bu}$ ; 14:  $\text{Me}_3\text{SiO-t-Bu}$ .

TABLEAU 5

ANISOTROPIES ET POLARISABILITES OPTIQUES PRINCIPALES DES LIAISONS  $\text{H-C}$  ET  $\text{H-Si}$  ( $\text{Å}^3$ )

	H-C	H-Si		H-C	H-Si
$\gamma$	0.00 [4]	1.75	$\alpha_{//}$	0.67	2.46
$\bar{\alpha}$	0.67 [29]	1.29 [1]	$\alpha_{\perp}$	0.67	0.71
			$\frac{\alpha_{//}}{\alpha_{\perp}}$	1.00	3.46

## Conclusion

Ces anomalies semblent donc être l'indice d'un effet électronique interne et caractéristique des liaisons hétéroatome-silicium  $\text{O-Si}$  et  $\text{N-Si}$ . Sachant que l'AO  $\gamma_i$  représente la différence  $\alpha_{//}^i - \alpha_{\perp}^i$  (relation 1), on peut supposer que l'affaiblissement des valeurs de  $\gamma_{\text{ZSi}}$  provient soit d'une diminution de la PO

longitudinale  $\alpha_{//}$ , soit d'une augmentation de la PO transversale  $\alpha_{\perp}$ , soit enfin des deux conjuguées.

Nous présenterons une analyse plus approfondie des effets électroniques dans ces liaisons, ainsi que dans les systèmes  $C_{sp^2}$ -Si, dans de prochains articles [ex. 24].

## Bibliographie

- 1 M. Bordeau, E. Frainnet et C. Clément, *J. Organometal. Chem.*, 202 (1980) 123.
- 2 M. Bordeau et C. Clément, *J. Organometal. Chem.*, 202 (1980) 137.
- 3 M. Bordeau, E. Frainnet et C. Clément, *J. Organometal. Chem.*, 206 (1981) 9.
- 4 M. Bordeau et C. Clément, *J. Chim. Phys.*, 78 (1981) 405.
- 5 R.J. Ouellette, D. Baron, J. Stolfo, A. Rosenblum et P. Weber, *Tetrahedron*, 28 (1972) 2163.
- 6 H.M. Seip et R. Seip, *Acta Chem. Scand.*, 27 (1973) 4024.
- 7 H. Lumbroso, J. Curé et C.G. Andrieu, *J. Mol. Structure*, 43 (1978) 87.
- 8 C. Clément et P. Bothorel, *J. Chim. Phys.*, 61 (1964) 1262.
- 9 P. Bothorel, C. Clément et P. Maraval, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 264 (1967) 568.
- 10 P. Bothorel, P. Maraval et C. Clément, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 265 (1967) 1068.
- 11 M. Bordeau, E. Frainnet et C. Clément, *J. Organometal. Chem.*, 170 (1979) C44.
- 12 P. Bothorel, C. Such et C. Clément, *J. Chim. Phys.*, 69 (1972) 1453.
- 13 G. Fourche, *J. Chim. Phys.*, 65 (1968) 1500.
- 14 U. Blukis, P.H. Kasai et R.J. Myers, *J. Chem. Phys.*, 38 (1963) 2753.
- 15 M.C. Vertut, J.P. Fayet, P. Mauret, M. Bordeau, J. Dédier et E. Frainnet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 166.
- 16 J.P. Canselier et C. Clément, *J. Chim. Phys.*, 75 (1978) 880.
- 17 B. Csakvari, A.V. Golubinskii, P. Gomory, I. Hargittai, V.S. Mastryukov, F.C. Mijhoff, B. Rozsondai, L.V. Vilkov et Z. Wagner, *Kem. Kozl.*, 46 (1976) 473.
- 18 M. Bordeau, Thèse de Doctorat d'Etat ès-Sciences No. 650, Université de Bordeaux I, 1979; M. Bordeau et E. Frainnet, *Analisis*, en cours.
- 19 B. Csakvari, Z. Wagner, P. Gomory, F.C. Mijhoff, B. Rozsondai et I. Hargittai, *J. Organometal. Chem.*, 107 (1976) 287.
- 20 M.J. Barrow, E.A.V. Ebsworth et M.M. Harding, *Acta Cryst.*, B35 (1979) 2093.
- 21 M. Bordeau, E. Frainnet et C. Clément, *J. Organometal. Chem.*, 170 (1979) C47.
- 22 O.A. Samarina, A.N. Vereshchagin, E.A. Ishmaeva, S.G. VuPfon, V.M. D'yakov, V.P. Baryshok, M.G. Voronkov et A.N. Pudovik, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 4 (1977) 785.
- 23 R.M. Lees et J.G. Baker, *J. Chem. Phys.*, 48 (1968) 5299.
- 24 M. Bordeau, *J. Organometal. Chem.*, 229 (1982) 209.
- 25 Voir par ex. A.D. Petrov, V.F. Mironov, V.A. Ponomarenko, E.A. Chernyshev, *Synthesis of Organosilicon Monomers*, London, Heywood and Company, Ltd., 1964; E.Y. Lukevits et M.G. Voronkov, *Organic Insertion Reactions of Groups IV Elements*, Consultants Bureau, New York, Plenum Publishing Corp., 1966; R. Calas, *Pure Appl. Chem.*, 13 (1966) 61; E. Frainnet, *Pure Appl. Chem.*, 19 (1969) 489; E.Y. Lukevics, Z.V. Belyakova, M.G. Pomerantseva and M.G. Voronkov, *Hydrosilylation. Recent achievements*, *Organometal. Chem. Rev.*, 5 (1977) 1.
- 26 E. Warhurst, *Quart. Rev.*, 5 (1951) 44.
- 27 J.N. Haresnape, J.M. Stevels et R. Warhurst, *Trans. Faraday Soc.*, 36 (1940) 465.
- 28 C. Clément, P. Foulani et C. Malaval, *J. Chim. Phys.*, (1973) 758.
- 29 C. Clément, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 255 (1962) 863; 264 (1967) 1228.