

Journal of Organometallic Chemistry, 272 (1984) 19–27
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

TRIMÉTHYLSILYLCYCLOALCANES: CORRÉLATION STRUCTURE-RÉACTIVITÉ

M. GRIGNON-DUBOIS*, A. MARCHAND, J. DUNOGUÈS,

Laboratoire de Chimie Organique du Silicium et de l'Étain associé au CNRS, No. 35, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cédex (France)

B. BARBE et M. PÉTRAUD

CESAMO, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération 33405 Talence Cédex (France)

(Reçu le 22 février 1984)

Summary

A comparative study of the physicochemical data (IR, Raman, ^1H , ^{13}C and ^{29}Si NMR) of four trimethylsilylcycloalkanes, $(\text{CH}_2)_n\text{CH-SiMe}_3$ ($n = 2-5$), allowed a good correlation between their structure and chemical reactivity to be established. The particular chemical behaviour of trimethylsilylcyclopropane, in this series, involves an interaction between the three-membered ring and silicon, in good agreement with a $(p \rightarrow d)\pi$ interaction. This study provides a lot of new data for these models and exhibits exemplarily the contribution of physico-chemistry in explaining and predicting the chemical reactivity of organic substrates.

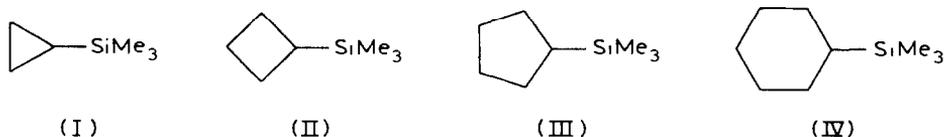
Résumé

Une étude physico-chimique (IR, Raman, RMN ^1H , ^{13}C , ^{29}Si) comparée de quatre triméthylsilylcycloalcanes $(\text{CH}_2)_n\text{CH-SiMe}_3$ ($n = 2-5$) a permis d'établir une bonne corrélation entre leur structure et leur réactivité chimique. Le comportement particulier du triméthylsilylcyclopropane, dans cette série, s'explique par une interaction entre le cycle à trois chaînons et le silicium, en accord avec une interaction de type $(p \rightarrow d)\pi$. Cette étude, qui a permis de réunir des données nouvelles sur ces modèles, constitue un bon exemple de l'apport de la physico-chimie dans l'interprétation et la prévision du comportement chimique des substrats organiques.

Introduction

L'étude de la réactivité des cycloalcanes siliciés I–IV nous a permis de mettre en évidence l'importance de la taille du cycle sur l'orientation de la réaction: ainsi, alors

que I réagit avec les électrophiles par substitution du groupe SiMe_3 conduisant à des cyclopropanes fonctionnels [1–3], II–IV subissent la scission univoque d'une liaison Si–Me [4].



Afin de réaliser une meilleure approche de la réactivité de ces composés, nous avons effectué leur étude physico-chimique (IR, Raman, RMN). Elle devait nous permettre de préciser l'interaction éventuelle entre l'atome de silicium et les orbitales du cycle, en particulier dans le composé I puisque les cyclopropanes sont bien connus pour présenter un caractère π [5].

L'absence, dans la littérature, de données spectrales relatives aux dérivés I–III *, confèrait à ce travail une originalité supplémentaire.

1. Résultats

1.1. Infrarouge et Raman

Les spectres IR et Raman des composés I–IV ont été enregistrés de 4000 à 200 cm^{-1} . Afin d'attribuer l'ensemble des bandes et de préciser la position des vibrations propres aux différents cycles, nous avons comparé nos spectres à ceux de dérivés siliciés étudiés antérieurement au Laboratoire [6–8] et à ceux de divers cycloalcanes non siliciés [9–17].

Cette comparaison nous a conduits à retenir, pour les vibrations caractéristiques des groupes méthyles liés au silicium, les attributions habituelles des déformations des $(\text{CH}_3)\text{Si}$ (δ_a vers 1445 cm^{-1} , δ'_s vers 1400 cm^{-1} , δ_s vers 1255 et 1245 cm^{-1}) et des rockings des $(\text{CH}_3)\text{Si}$ (r_{\parallel} vers 845, 835 et 825 cm^{-1} et r_{\perp} vers 750 cm^{-1}).

De plus, dans les dérivés I–IV, on peut s'attendre à observer les vibrations de valence relatives aux groupes Me_3Si , $\nu_a(\text{SiC}_3)$, $\nu'_s(\text{SiC}_3)$, $\nu_s(\text{SiC}_3)$ et $\nu(\text{SiC}_{\text{cycle}})$, actif en IR et Raman qui peut avoir une fréquence voisine de celles des $\nu(\text{SiC}_3)$ situées entre 500 et 700 cm^{-1} . Cependant, il n'est pas impossible que les 4 atomes de carbone du groupe SiC_4 vibrent en phase donnant lieu à une seule bande Raman forte et polarisée et une vibration dégénérée active en infrarouge comme cela a été montré par le calcul pour des dérivés germaniés [34]. Puisque certaines bandes des différents cycles peuvent se situer dans la même zone, nous avons comparé nos spectres à ceux d'autres cycloalcanes non siliciés correspondants.

Le Tableau 1 rassemble nos résultats concernant les composés I–IV, entre 850 et 500 cm^{-1} , domaine spectral dans lequel les différences entre chaque cycle nous paraissent les plus caractéristiques. Ils appellent les commentaires suivants:

(a). *Cas du triméthylsilylcyclopropane (I)*. Par comparaison des spectres de I à ceux d'autres cyclopropanes $(\text{CH}_2)_2\text{CH}\Sigma$ ($\Sigma = \text{Br}$ [9,10], H [11] ou Et [12,13]) et à

* Le triméthylsilylcyclohexane avait déjà donné lieu à une étude RMN ^{13}C [18]. Nous avons cependant enregistré le spectre de ce composé, afin d'avoir un ensemble de résultats homogènes.

celui du cyclopropane- d_6 [11], nous avons attribué à $\nu_a(\text{SiC}_3)$ la bande à 687 (IR) et 690 cm^{-1} (Raman) et à $\nu_s(\text{SiC}_3)$ la bande à 568 cm^{-1} très forte et polarisée en Raman. De plus, les bandes à 649 (IR) et 652 cm^{-1} (R) pourraient correspondre à la vibration $\nu(\text{SiC}_{\text{cycle}})$ car elles ne proviennent pas des vibrations propres au cycle à 3 chaînons.

(b). *Cas du triméthylsilylcyclobutane (II)*. Les spectres de II ont été comparés à ceux du bromocyclobutane [14]; on note une absorption en IR à 622 cm^{-1} et des bandes Raman polarisées à 626 et 565 cm^{-1} . Nous pensons que le couple de bandes 622–626 cm^{-1} correspond à la vibration $\nu(\text{SiC}_4)$ en même temps qu'à un rocking du CH_2 du cycle et que la bande Raman à 565 cm^{-1} peut être attribuée à une vibration du cycle à 4 chaînons. La bande Raman faible à 654 cm^{-1} , à laquelle ne correspond aucune absorption, ne paraît pas être attribuable à $\nu(\text{Si}-\text{C}_{\text{cycle}})$. Ces résultats sont compatibles avec ceux du bromocyclobutane dont nous avons également enregistré les spectres IR et Raman: nous y avons noté une bande Raman à 542 cm^{-1} due à $\nu(\text{C}-\text{Br})_e$ et aussi une bande à 574 cm^{-1} .

(c). *Cas du triméthylsilylcyclopentane (III)*. Les spectres obtenus ont été comparés à ceux d'autres cyclopentanes $\text{C}_4\text{H}_8\text{CH}\Sigma$ ($\Sigma = \text{Cl}$ [15], OH [16]).

Entre 500 et 980 cm^{-1} , il n'apparaît sur le spectre Raman qu'une seule forte bande polarisée à 619 cm^{-1} , que nous attribuons à la vibration $\nu_s(\text{SiC}_4)$. Il lui correspond une bande moyenne en infrarouge à la même fréquence, qui pourrait

TABLEAU 1

FRÉQUENCES INFRAROUGES ET RAMAN ET ATTRIBUTIONS DES BANDES DES TRIMÉTHYLCYCLOALCANES I À IV ENTRE 900 ET 500 cm^{-1} ^a

Composés étudiés Attributions	I		II		III		IV	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
$r_{\parallel}(\text{CH}_3)\text{Si}$	833 F		838 F	833 f	840 F	841 f	833 F	
$\delta(\text{C}(5)), r(\text{CH}_2), r_{\parallel}(\text{CH}_3)\text{Si}$	827 F		e820 m	822 f	823 F		830 F	
resp.(cycle)				811 m		807 f	810 m	808 FFP
$r(\text{CH}_2)$	e790 f		780 f			777 ff	783 f	784 f
$r(\text{CH}_2)$			762 mf	769 f		760 f		
$r_{\perp}(\text{CH}_3)\text{Si}$ et $r(\text{CH}_2)$	749 m 735 mF	748 mf	750 m	743 f	749 F	749 ff 734 ff	750 m 740 m	757mfP 736 f
		714 f	720 f					
	e698 f		705 mf	692 mf	698 f	708 ff		699 m
$\nu_a(\text{SiC}_3)$	687 m	690 m	685 m	687 mf	687 F	689 mf	688 m	689 m
			673 mf			674 ff	679 m	
$r(\text{CH}_2)$				654 fP		654 ff		
$\nu(\text{SiC}_{\text{cycle}})$	649 m	652 mF						
$\nu_s(\text{SiC}_4)$			622 mf	626 mFP	619 m	619 FFP	615 m	617 FFP
$\nu_s(\text{SiC}_3)$	567 m	568 FFP						
$\delta(\text{C}(5,4))$			560 f	565 mFP	574 ff	576 f		566 fP
					530 f	562 f		533 f
$\nu_s(\text{SiOSi})$			515 f	517 fP		519 mf	505 mf	500 FP
			503 f	506 fP		510 f		

^a ν en cm^{-1} ; FF = très fort; F = fort; mF = moyennement fort; m = moyen; mf = moyennement faible; f = faible; ff = très faible; P = polarisé; e = épaulement. Vibrations ν = valence; r = rocking; δ = déformation; resp = respiration.

avoir aussi partiellement pour origine la vibration de déformation $\gamma(\text{C}-\text{C}-\text{C})$ du cycle, active surtout en IR, car elle est de symétrie A'' .

(d). *Cas du triméthylsilylcyclohexane (IV)*. La comparaison des spectres du chlorocyclohexane [17] avec ceux de IV montre que la bande faible observée en Raman à 566 cm^{-1} provient d'une vibration du cycle. Par contre, la bande Raman, très intense et polarisée à 617 cm^{-1} et à laquelle correspond une absorption à 615 cm^{-1} , doit être attribuée à $\nu_s(\text{SiC}_4)$ comme dans le cas du dérivé III.

Notre analyse des spectres montre que le groupe SiC_4 donne lieu à: une vibration $\nu_a(\text{SiC}_4)$ qui se situe toujours à $687 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$; une vibration $\nu_s(\text{SiC}_4)$ à 626 cm^{-1} pour II, 619 cm^{-1} pour III et 617 cm^{-1} pour IV et deux vibrations distinctes pour I: $\nu(\text{SiC}_{\text{cycle}})$ à 652 cm^{-1} et $\nu_s(\text{SiC}_3)$ à 568 cm^{-1} . Cette dernière valeur est à rapprocher de celle que nous avons observée (587 cm^{-1} FP) dans le spectre Raman du vinyltriméthylsilane. Ce résultat est en accord avec la réactivité particulière du triméthylsilylcyclopropane I, qui comme le dérivé vinylique réagit avec les électrophiles par substitution du groupement SiMe_3 [1-3]. Ceci semble indiquer que la liaison $\text{Si}-\text{C}_{\text{cyclopropanique}}$ est plus riche en électrons que la liaison correspondante des cycles supérieurs.

On remarque que la vibration $\nu_a(\text{SiC}_4)$ n'est pas affectée par la taille du cycle, contrairement à la $\nu_s(\text{SiC})$, ce qui a déjà été rapporté dans la série des disila-1,2 et digerma-1,2 cyclohexènes-4 [33].

1.2. Résonance magnétique nucléaire

Les composés I-IV ont été analysés en RMN ^1H , ^{13}C et ^{29}Si . Les déplacements chimiques observés sont rassemblés dans le Tableau 2.

En RMN ^1H , les protons du cycle résonnent tous dans la même zone et il n'est pas possible, pour une molécule donnée, de distinguer le CH des CH_2 . Par contre, en ce qui concerne les groupes SiMe_3 et bien que les écarts soient faibles, on constate qu'ils sont d'autant plus blindés que le cycle est plus petit.

En RMN ^{13}C , l'examen du Tableau 2 montre que le carbone 1, porteur du groupement SiMe_3 , est peu différencié des autres carbones du cycle, sauf dans le cas du composé I où il devient plus blindé que les groupes méthyles.

Il nous a paru intéressant de comparer les valeurs des glissements chimiques des composés I-IV à ceux des cycloalcanes non substitués [27] et nous avons calculé l'effet du groupe SiMe_3 sur les déplacements chimiques des carbones 1 et 2. L'ensemble de ces résultats est rapporté dans le Tableau 3 que nous avons traduit graphiquement dans la Fig. 1.

TABLEAU 2
DONNÉES RMN SUR LES TRIMÉTHYLSILYLCYCLOALCANES

	$\delta(^{13}\text{C})$ (ppm)			$\delta(^{29}\text{Si})$ (ppm)	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	
	SiMe_3	^1CH	$^2\text{CH}_2$		SiMe_3	H(cycles)
I	-2.5	-4.1	1.3	2.6	-0.18	-0.4 à 0.4
II	-3.6	23	22.9 et 23.4	0.8	0.00	1.7 à 2.5
III	-2.0	26.5	28.3 et 27.5	2.6	0.10	1.3 à 1.9
IV	-3.5	26.5	27.4; 27.7 et 28.5	2.3	0.10	1.2 à 1.9

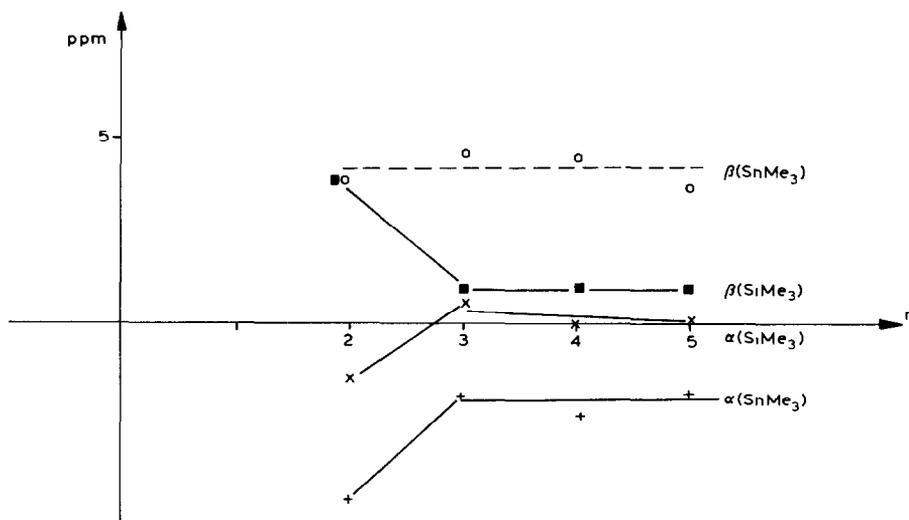


Fig. 1. Variation des effets α et β en fonction de la taille du cycle dans les dérivés $(\overline{\text{CH}_2})_n\text{CH}-\Sigma$ ($\Sigma = \text{SiMe}_3$ ou SnMe_3).

Nous voyons qu'avec II–IV les effets * α ou β sont pratiquement les mêmes d'un dérivé à l'autre et que la différence ($\alpha - \beta$) est faible pour un composé donné. Par contre, avec I l'effet est beaucoup plus important (cf. Fig. 1) et on assiste à un blindage de C(1) alors que C(2) est, pour sa part, déblindé.

Les déplacements chimiques observés, en particulier l'effet β important avec le cycle à 3 chaînons, nous suggère qu'il pourrait intervenir dans ce cas une conjugaison de type $(p \rightarrow d)\pi$ ** comparable à celle invoquée dans le cas des aryl- ou des vinylsilanes [28]. En effet, dans le cyclopropane, les électrons sont délocalisés sur l'ensemble du cycle [5,29], et occupent des orbitales "courbes" susceptibles de se recouvrir avec les orbitales d vacantes du silicium. Il en résulterait un enrichissement électronique de la liaison $\text{Si}-\text{C}_{\text{cycle}}$ au détriment du noyau cyclopropanique, ce qui devrait modifier la densité électronique au niveau du carbone en β . Nous avons donc comparé les effets observés en série siliciée à ceux rapportés pour la série stannique [30] puisqu'il est connu [31a et b] que l'étain, contrairement au silicium, ne donne pas lieu à ce type d'interaction. On peut penser qu'en l'absence d'effet électronique, l'influence d'un substituant donné sur une chaîne carbonée doit toujours être sensiblement le même. L'examen du Tableau 3 et de la Fig. 1 montre que c'est effectivement ce que l'on observe en série stannique: l'effet β est pratiquement constant quelle que soit la taille du cycle.

* Effet α : influence du substituant sur le carbone-1 pour un cycle donné ($\delta(\text{Si})-\delta(\text{H})$).

Effet β : influence du substituant sur le carbone-2 ($\delta(\text{Si})-\delta(\text{H})$).

** Les données physico-chimiques (IR, Raman, RMN) montrent que la liaison $\text{C}-\text{SiMe}_3$ du triméthylsilylcyclopropane est anormalement riche en électrons, à cause d'une interaction entre le cycle à 3 chaînons et le silicium. Bien que nous ne connaissions pas la nature précise de cette interaction nous avons choisi, dans le texte, de la désigner par $(p \rightarrow d)\pi$, en accord avec les résultats observés.

On remarque en outre qu'en ce qui concerne l'effet α , les courbes relatives au silicium et à l'étain sont pratiquement parallèles: ceci semble normal puisque la densité électronique au niveau de ce carbone ne doit être que peu affectée par une éventuelle conjugaison.

En ce qui concerne la RMN du ^{29}Si , les résultats sont difficiles à interpréter. En effet, dans l'état actuel des connaissances en ce domaine, il est très aléatoire de corrélérer le déplacement chimique à la structure électronique de la molécule comme le montre la mise au point de Marsmann [19]. Les valeurs obtenues sont donc purement qualitatives et l'on constate seulement que le composé II se distingue nettement des 3 autres alors qu'on aurait plutôt attendu une valeur particulière avec le dérivé I. Une étude, que nous avons réalisée par ailleurs sur une série de cyclopropanes siliciés diversement substitués, a montré que le déplacement chimique du silicium varie en général entre 0.7 et 5 ppm [35].

Toutes les valeurs obtenues se situent dans cette zone, y compris celle relative à II. Cette dernière est cependant différente des trois autres ce qui pourrait traduire un effet stérique dû à la structure particulière du cyclobutane. En effet, contrairement au cycle à 3 chaînons qui est rigide, le cyclobutane est plissé [32] et, au cours de l'interconversion, le groupe SiMe_3 doit être en interaction avec le CH_2 en γ . L'examen des modèles moléculaires montre que ce phénomène doit être moins sensible avec les dérivés à 5 et 6 chaînons puisque la chaîne carbonée est alors plus longue.

2. Discussion

Bien que de nombreux facteurs interviennent dans le déplacement chimique, les résultats obtenus en RMN sont en accord avec une densité électronique importante au niveau de la liaison C-Si dans I, qui pourrait être due à une conjugaison de type ($p \rightarrow d$) π . Cette interprétation est compatible avec les résultats IR et Raman et avec les données concernant les cycloalcanes en général: en effet, des études théoriques [20-22] tendent à montrer que le cyclopropane peut donner lieu à une conjugaison par suite de son caractère π . Celui-ci existe aussi, bien que très atténué, dans le cyclobutane; il est par contre inexistant avec les cycles à 5 et 6 chaînons. Cette possibilité d'hyperconjugaison avec les dérivés cyclopropaniques a été confirmée par ailleurs dans le cas d'éthers cyclopropaniques [23] et de cyclopropanes diversement substitués [24-25].

Cette analyse est en parfait accord avec la réactivité de ces différents cycles siliciés. En effet, le triméthylsilylcyclopropane réagit avec les électrophiles par

TABLEAU 3

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES EN RMN ^{13}C POUR LES DÉRIVÉS DU TYPE $(\overline{\text{CH}_2})_n\text{CH}-\Sigma$

n	$\Sigma = \text{H}$	$\Sigma = \text{Si}$				$\delta(\text{Si}) - \delta(\text{H})$	
		$\delta(\text{C}(1))$	$\delta(\text{C}(2))$	$\delta(\text{C}(3))$	$\delta(\text{C}(4))$	$\alpha(\text{C}(1))$	$\beta(\text{C}(2))$
2	-2.9	-4.1	1.3			-1.2	+4.3
3	22.4	23	23.4	22.9		+0.6	+1
4	26.5	26.5	27.5	28.3		0	+1
5	26.5	26.5	27.7	28.5	27.4	0	+1.2

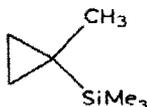
substitution du groupe SiMe_3 , ce qui implique une densité électronique importante au niveau de la liaison $\text{Si}-\text{C}_{\text{cycle}}$. Avec le triméthylsilylcyclobutane, le caractère π étant beaucoup plus faible, cette liaison devrait être moins riche en électrons; on constate effectivement que la fonctionnalisation du cycle n'est plus possible et la scission des liaisons $\text{Si}-\text{Me}$, en outre statistiquement favorisée, l'emporte sur celle de la liaison $\text{Si}-\text{C}_{\text{cycle}}$.

Avec les dérivés à 5 et 6 chaînons, il en est "a fortiori" de même et la scission $\text{Si}-\text{Me}$ est donc favorisée pour des raisons statistiques et stériques.

De plus, cette interprétation rend compte de la plus faible réactivité du triméthylsilylcyclopropane comparée à celle du cyclopropane ou des alkylcyclopropanes. Ainsi, par exemple, $\text{MeCOCl}/\text{AlCl}_3$ réagit avec C_3H_6 en 1 h à 0°C et en 60 h à 25°C avec l'analogue silicié I. (Rappelons que C_3H_6 subit une ouverture du cycle, alors que I réagit uniquement par substitution du groupe SiMe_3 par COMe). Ceci n'est pas dû à un effet stérique du groupe SiMe_3 mais bien à un effet électronique: avec les dérivés V et VI, porteurs de groupes méthyles donateurs d'électrons, l'acétylation s'effectue en 1 h à 0°C [37], avec ouverture du cycle.



(V)



(VI)

Nos conclusions sont en accord avec celles de Kuznetsov et coll. [26], qui ont par ailleurs étudié en spectroscopie électronique des complexes de transfert de charge à base de triméthylsilylcyclopropane. Ils concluent à l'intervention d'une conjugaison de type $(p \rightarrow d)\pi$ dans le cas du triméthylsilylcyclopropane.

Conclusion

Nous avons établi une corrélation structure-réactivité pour une série de triméthylsilylcycloalcanes. Pour cela, nous avons effectué une analyse spectroscopique IR, Raman et RMN ^1H , ^{29}Si et ^{13}C . Les résultats obtenus, en relation avec l'étude de la réactivité de ces composés, nous permettent de conclure à l'intervention d'une conjugaison $(p \rightarrow d)\pi$ relativement importante avec le triméthylsilylcyclopropane, plus faible avec le triméthylsilylcyclobutane et inexistante pour les triméthylsilyl cyclopentane et cyclohexane.

Nos conclusions sont en accord avec les données de la bibliographie concernant les cycloalcanes en général.

De plus, ce travail nous a permis de réunir un ensemble de données physico-chimiques relatives à ces composés, pour lesquels on ne possédait peu ou pas d'éléments (le triméthylsilylcyclobutane, en particulier, n'a été obtenu que dans notre Laboratoire [4], à notre connaissance).

Partie expérimentale

Préparation des produits

Les dérivés I-IV ont été obtenus selon les modes opératoires précédemment décrits [1,4].

Spectrographies infrarouge et Raman

Les spectres infrarouges ont été enregistrés soit sur spectrographe Leitz double faisceau, simple passage, équipé de prismes ou de réseaux dans les conditions standard, soit sur un spectrographe Perkin-Elmer modèle 225.

Les cellules utilisées pour les liquides purs ou les solutions étaient équipées de faces en NaCl, KBr, TlBrI, (KRS5) selon les régions analysées et les solvants employés, le tétrachlorure ou le sulfure de carbone.

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 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.

Spectrographie RMN

Les spectres ^{13}C ont été obtenus à l'aide d'un appareil BRUKER WP 60 fonctionnant à 15.08 MHz équipé d'un calculateur NICOLET BNC 12. Les produits ont été étudiés en solution dans C_6D_6 . Les déplacements chimiques δ en ppm, ont été déterminés à partir de spectres découplés large bande (largeur spectrale 3760 Hz; résolution du spectre transformé: 0.917 Hz/point).

Les spectres ^{29}Si sont issus d'un appareil BRUKER WH 90 fonctionnant à 17.87 MHz. Le solvant est le benzène- d_6 , les déplacements chimiques sont donnés par rapport au TMS utilisé en référence interne.

Les spectres ont été découplés selon la technique "gated decoupling pulse modulated interrupted proton band decoupling" [36] afin de supprimer l'effet NOE: α 45° (5.5 ns), temps de répétition 30 s.

Les spectres ^1H sont enregistrés sur un appareil de routine 60 MHz en solution dans CCl_4 .

Bibliographie

- 1 M. Grignon-Dubois, J. Dunoguès et R. Calas, *Synthesis*, (1976) 737.
- 2 M. Grignon-Dubois, J. Dunoguès et R. Calas, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 1197.
- 3 M. Grignon-Dubois, J. Dunoguès et R. Calas, *J. Chem. Res.*, (S) (1979) 6; (M)(1979) 379.
- 4 M. Grignon-Dubois, J. Dunoguès et R. Calas, *Can. J. Chem.*, 58 (1980) 291.
- 5 J-P. Pete, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 357.
- 6 A. Marchand, M.T. Forel, F. Métras et J. Valade, *J. Chim. Phys.*, 61 (1964) 343.
- 7 A. Marchand et J. Valade, *J. Organomet. Chem.*, 12 (1968) 305.
- 8 A. Marchand et M.T. Forel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 72. A. Marchand, J. Valade, M.T. Forel, M.L. Josien et R. Calas, *J. Chim. Phys.*, 59 (1962) 1142.
- 9 W.G. Rothschild, *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 3875.
- 10 J. Maillols et V. Tabacik, *Spectrochim. Acta A*, 35 (1979) 1125.
- 11 A.W. Baker et R.C. Lord, *J. Chem. Phys.*, 23 (1954) 1636.
- 12 A.B. Nease et C.J. Wurrey, *J. Raman Spectrosc.*, 9 (1980) 107.
- 13 L.M. Sverlov et E.P. Krainov, *Optics and Spectrosc.*, 7 (1959) 296.
- 14 J.R. Durig et W.H. Green, *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 673.
- 15 F. Vovelle, A. Leroy et S. Odiot, *J. Mol. Struct.*, 11 (1972) 53.
- 16 J.R. Durig, J.M. Karriker et W.C. Harris, *Spectrochim. Acta A*, 27 (1971) 1955.
- 17 M. Rey-Lafon, C. Rouffi, M. Camiade et M.T. Forel, *J. Chim. Phys.*, 67 (1970) 2030.
- 18 W. Kitching et M. Marriott, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 1671.
- 19 H. Marsmann dans P. Diehl, E. Fluck et R. Kosfeld (Eds.), *NMR Basic Principles and Progress*, 17, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New-York, 1981, p. 65.

- 20 R. Hoffmann et R.B. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 5699.
- 21 A.Y. Meyer et R. Pasternak, *Theor. Chim. Acta*, 45 (1977) 45.
- 22 H.C. Brown, E.N. Peters et M. Ravindranathen, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (2) (1977) 505.
- 23 P. Bruckmann et M. Klessinger, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 944.
- 24 A.Skancke et J.E. Boggs, *J. Mol. Struct.*, 50 (1978) 173.
- 25 F.H. Allen, *Acta Cryst.*, B, 36 (1980) 81.
- 26 V.A. Kuznetsov, A.N. Egorochkin, V.F. Mironov, V.D. Sheludyakov et V.V. Sherbinin, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 220 (1975) 376.
- 27 (a) $\delta(^{13}\text{C})$ cyclopropane, cyclobutane et cyclopentane, G.C. Levy, R.L. Lichter et G.L. Nelson, *¹³C NMR spectroscopy*, 2nd edit., John Wiley & sons New-York 1980; (b) $\delta(^{13}\text{C})$ cyclohexane; K. Dalling et D.M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 6612.
- 28 (a) P. Mollere, H. Bock, G. Fritz et G. Becker, *J. Organomet. Chem.*, 46 (1972) 89; (b) P.K. Bischof, M.J.S. Dewar, D.W. Goodman et T.B. Jones, *ibid.*, 82 (1974) 89.
- 29 A. de Meijere, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 18 (1979) 809.
- 30 H.G. Kuivila, J.L. Considine, R.H. Sarma et R.J. Mynott, *J. Organomet. Chem.*, 111 (1976) 179.
- 31 (a) K. Jones et M.F. Lappert, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 67; (b) Y. Limouzin et J.C. Maire, *Adv. Chem. Ser.*, 157 (1976) 227.
- 32 A.Y. Meyer et R. Pasternak, *Theor. Chim. Acta*, 33 (1974) 215.
- 33 A. Marchand, P. Gerval, M. Joanny et P. Mazerolles, *J. Organomet. Chem.*, 217 (1981) 19.
- 34 A. Marchand, M.T. Forel, M. Lebedeff et J. Valade, *J. Organomet. Chem.*, 26 (1971) 69.
- 35 M. Grignon-Dubois, M. Laguerre, B. Barbe et M. Pétraud, *Organometallics*, sous presse.
- 36 R. Freeman, H.D.W. Hall et R. Kaptein, *J. Magn. Reson.* 7 (1972) 327.
- 37 M. Grignon-Dubois, J. Dunoguès et R. Calas, *Tetrahedron Lett.*, (1981) 2883.