

**272. Radicaux localisés sur un atome de germanium  
II<sup>1</sup>). Résonance paramagnétique électronique d'un monocristal  
d'hexaphényldigermoxane irradié**

par **Michel Geoffroy et Lucien Ginet**

Département de Chimie Physique, Université de Genève, Sciences II,  
30, Quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4

(9. IX. 76)

**Germanium-centered radicals. II. ESR. spectra of X-irradiated single crystals of bis(triphenylgermyl) ether.** – *Résumé.* L'exposition d'un monocristal d'hexaphényldigermoxane aux rayons ionisants permet de piéger deux espèces radicalaires fortement localisées sur un atome de germanium. A partir des tenseurs de couplage hyperfin avec <sup>73</sup>Ge on a calculé les caractères *s* et *p* de l'orbitale contenant l'électron non apparié au niveau du germanium. La comparaison de ces résultats avec ceux relatifs à Ph<sub>3</sub>Ge [1] montre qu'une des structures les plus probables pour un au moins de ces radicaux est du type R<sub>3</sub>GeOR'<sup>•</sup>.

**1. Introduction.** – Nous avons reporté précédemment [2] l'étude par résonance paramagnétique électronique (RPE.) de radicaux du type Ph<sub>3</sub>Ā, où A est un atome appartenant au groupe IVb. En particulier, nous avons récemment étudié le radical Ph<sub>3</sub>Ġé piégé dans un monocristal de triphénylgermane irradié.

Dans le présent travail, nous nous proposons de piéger le radical Ph<sub>2</sub>ĠeOR afin de mettre en évidence les changements conformationnels provoqués par la substitution d'un groupe phényle par un groupement oxygéné. A cette fin, nous avons donc irradié aux rayons X un monocristal de Ph<sub>3</sub>GeOGePh<sub>3</sub>. Les spectres RPE. ainsi obtenus indiquent effectivement la présence d'un radical localisé sur un atome de germanium et dont la conformation, sensiblement plus pyramidale que celle observée pour Ph<sub>3</sub>Ġé, n'est pas incompatible avec la structure Ph<sub>2</sub>ĠeOGePh<sub>3</sub>. Cependant, des signaux supplémentaires indiquent l'existence d'une deuxième espèce radicalaire dont les constantes de couplage hyperfin avec <sup>73</sup>Ge, considérablement différentes de celles obtenues pour Ph<sub>3</sub>Ġé, correspondent aux paramètres attendus pour le radical anion R<sub>3</sub>ĠeR'<sup>•</sup>. Il n'existe malheureusement pas encore dans la littérature de valeurs relatives à un radical anion localisé sur un atome du groupe IVb et piégé dans un monocristal. Notre identification est néanmoins en accord avec les résultats parus au sujet de R<sub>4</sub>Ġi<sup>•</sup> et H<sub>4</sub>Ġn<sup>•</sup> [3] piégés dans un milieu non orienté et avec l'évolution observée avec les homologues phosphorés Ph<sub>3</sub>P<sup>•</sup> [4], Ph<sub>2</sub>P<sup>•</sup>O [5] et Ph<sub>3</sub>P<sup>•</sup>Cl [6] observés dans des matrices monocristallines.

**2. Partie expérimentale.** – Ph<sub>3</sub>GeOGePh<sub>3</sub> a été synthétisé par oxydation du bromotriphénylgermane [7]. Les monocristaux ont été obtenus par très lente évaporation d'une solution dans l'acétate d'éthyle. Ces monocristaux ont ensuite été irradiés trois heures aux rayons X à l'aide d'un tube *Philips* muni d'une anticathode de tungstène. La morphologie d'un monocristal

<sup>1</sup>) Commun. I, voir [1].

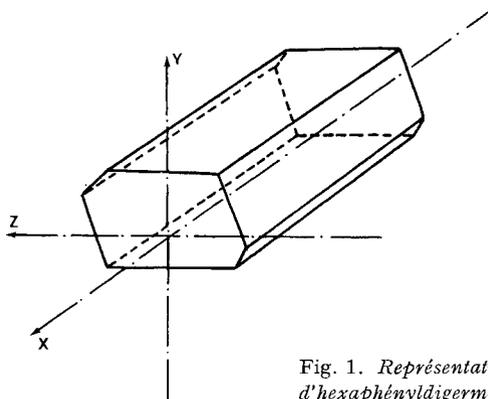


Fig. 1. Représentation d'un monocrystal d'hexaphényldigermoxane étudié par RPE.

de  $\text{Ph}_3\text{GeOGePh}_3$  est représentée sur la Fig.1 en présence du repère de référence utilisé dans l'étude RPE.

Les spectres RPE. ont été obtenus sur un spectromètre *Varian E-9* travaillant en bande X. La détermination précise de la position des signaux a été effectuée à l'aide d'un «NMR. marker» et de la mesure, pour chaque spectre, de la fréquence du klystron. Les différents paramètres de RPE. ont été calculés à l'aide de la méthode des perturbations au deuxième ordre. Les tenseurs  $\bar{g}$  et d'interaction hyperfine ont été optimisés à l'aide d'un programme de minimisation [8].

**3. Résultats.** - 1. *Spectres.* Sur la Fig. 2 nous donnons un exemple de spectre obtenu avec un monocrystal de  $\text{Ph}_3\text{GeOGePh}_3$  irradié aux rayons X. De part et d'autre d'un signal très intense, on distingue quatre ensembles de raies latérales marquées A, B, C et D. Il n'y a guère de doute que ces raies satellites ne soient dues à une interaction hyperfine avec  $^{73}\text{Ge}$  ( $I = 9/2$ , abondance naturelle 7,6%). Ces séries de dix signaux, attribuées à quatre radicaux pour lesquels l'électron non apparié est fortement localisé sur un atome de germanium, font l'objet de ce travail.

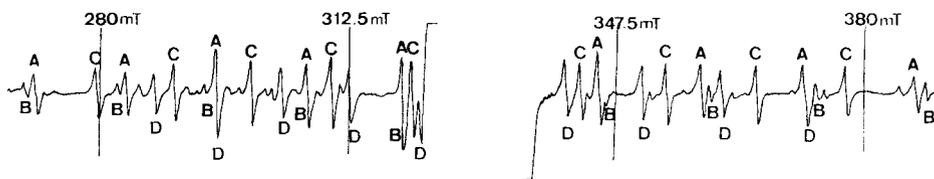


Fig.2. Exemple de spectre RPE. obtenu avec un monocrystal de  $\text{Ph}_3\text{GeOGePh}_3$  irradié

2. *Tenseurs.* Sur la Fig. 3 nous donnons la variation de la position des signaux satellites en fonction de l'orientation du champ magnétique dans le plan XOZ. Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment [1], l'importance du terme  $(2I \cdot (2I - 1))^{-1}$  qui apparaît dans l'expression de l'énergie d'interaction quadripolaire réduit considérablement cette interaction lorsque, comme dans le cas de  $^{73}\text{Ge}$ ,  $I = 9/2$ . Dans ces conditions, un très bon accord peut être obtenu entre les points expérimentaux et les points calculés à l'aide d'un hamiltonien ne tenant compte que de l'effet *Zeeman* électronique et du couplage hyperfin magnétique T. Pour chacun des radicaux A, B, C et D nous reportons dans le tableau 1 les tenseurs  $\bar{g}$  et  $\bar{T}$  correspondants.

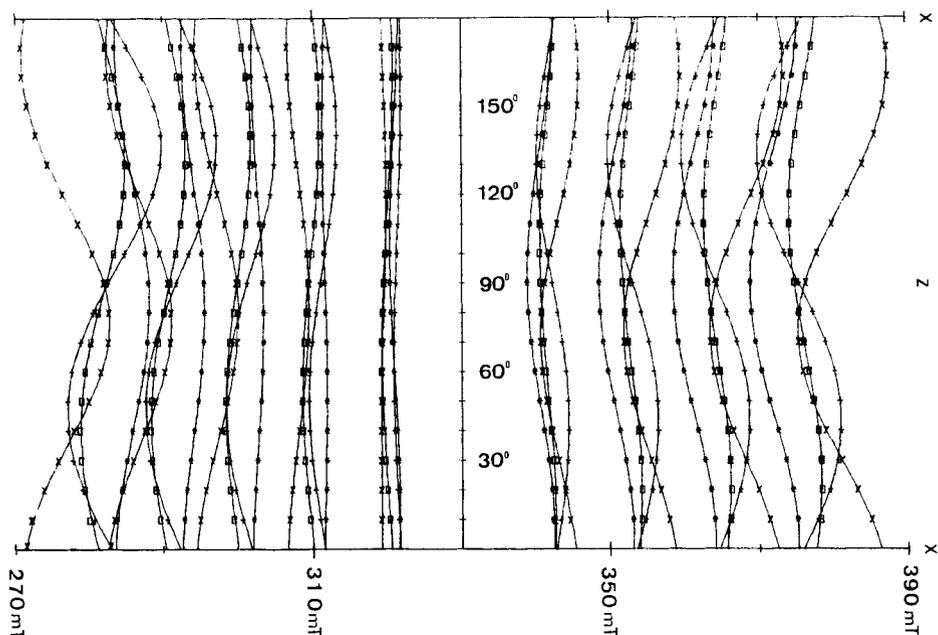


Fig. 3. Variation de la position des signaux RPE. dans le plan XOZ

**4. Discussion.** – Dans le Tableau 2 nous donnons, pour chaque radical, la décomposition du couplage hyperfin en constantes de couplage isotrope et anisotropes. Ces constantes ont été obtenues en supposant les trois valeurs principales négatives ( $\gamma(^{73}\text{Ge})$  est négatif); ceci est raisonnable car, comme nous le verrons plus bas, cette combinaison donne des densités de spin compatibles avec les rares résultats expérimentaux existant dans la littérature. Une des difficultés rencontrées lors de l'interprétation de la grandeur des interactions hyperfines magnétiques ou quadripolaires mises en jeu dans le cas de  $^{73}\text{Ge}$  réside dans l'incertitude relative aux paramètres atomiques  $|\Psi(0)|^2$  et  $\langle 1/r^3 \rangle$ . Il existe en effet deux estimations différentes des constantes de couplage isotrope et anisotropes liées respectivement à un électron 4s et à un électron 4p d'un atome de  $^{73}\text{Ge}$ :  $a^* = 2105$  MHz,  $2B = 94$  MHz [10] et  $a^* = 1500$  MHz,  $2B = 72,8$  MHz [9]. Néanmoins, nous avons déjà fait remarquer [1] que l'interprétation des résultats restait raisonnable dans la mesure où l'on disposait simultanément des valeurs expérimentales  $a_{\text{iso}}$  et  $\tau_{\text{aniso}}$  et qu'on s'intéressait essentiellement au rapport d'hybridation  $\lambda^2 = c_p^2/c_s^2$ . Dans le Tableau 3 nous donnons les densités de spin calculées en utilisant les valeurs proposées par Roncin & Debuyss [10]. Dans les Tableaux 1 et 2 nous reportons également les résultats relatifs au radical  $\text{Ph}_3\text{Ge}$ .

Les tenseurs  $\bar{g}$  et  $\bar{T}$  montrent clairement que les radicaux C et D sont de même nature et que leur distinction n'est provoquée que par une différence d'orientation des directions principales. Bien que très légèrement distincts, les radicaux A et B ont des tenseurs très similaires ( $T_1 = 374 \pm 3$  MHz,  $a_{\text{iso}} = 311,5 \pm 4$  MHz) et il est probable qu'ils correspondent à la même espèce radicalaire piégée dans deux environnements légèrement différents.

Tableau 1. Tenseurs RPE. des radicaux piégés dans un monocristal de  $\text{Ph}_3\text{GeOGePh}_3$  irradié

	valeurs principales	cosinus directeurs		
<i>Tenseur g</i>				
radical A	$g_1 = 2,005_1$	0,44	$\sim 0,61$	0,65
	$g_2 = 2,000_2$	0,89	0,39	-0,23
	$g_3 = 1,993_9$	-0,11	0,68	0,72
radical B	$g_1 = 2,005_4$	0,34	$\sim 0,40$	0,84
	$g_2 = 2,000_6$	0,37	0,88	0,27
	$g_3 = 1,994_1$	-0,86	0,21	0,45
radical C	$g_1 = 2,005_5$	0,05	$\sim 0,82$	0,55
	$g_2 = 2,000_0$	0,60	0,47	0,63
	$g_3 = 1,995_8$	-0,79	0,30	0,53
radical D	$g_1 = 2,005_5$	-0,14	$\sim 0,15$	0,97
	$g_2 = 2,000_5$	0,53	$\sim 0,84$	-0,05
	$g_3 = 1,995_9$	0,83	0,51	0,20
<i>Tenseur hyperfin (MHz)</i>				
radical A	$T_1 = -377$	0,86	0,44	-0,23
	$T_2 = -287$	-0,49	0,68	-0,53
	$T_3 = -284$	-0,07	0,58	0,80
radical B	$T_1 = -371$	0,45	0,83	0,29
	$T_2 = -276$	-0,20	0,41	-0,88
	$T_3 = -275$	-0,86	0,34	0,36
radical C	$T_1 = -340$	0,63	0,47	0,61
	$T_2 = -248$	0,06	0,75	-0,64
	$T_3 = -246$	-0,77	0,44	0,44
radical D	$T_1 = -340$	0,57	$\sim 0,81$	-0,04
	$T_2 = -250$	0,15	0,05	0,98
	$T_3 = -248$	-0,80	-0,57	0,15
Radical $\text{Ph}_3\text{Ge}^\bullet$ (1)	$T_3 = -201$	$T_2 = -198$	$T_1 = -305$	

 Tableau 2. Décomposition des tenseurs de couplage hyperfin en constantes de couplage isotrope  $a_{\text{iso}}$  et anisotropes  $\tau$  (en MHz)

Radical	$a_{\text{iso}}$	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$
A	-316	-61	29	32
B	-307	-63	31	32
C	-278	-62	30	32
D	-279	-60	29	31
$\text{Ph}_3\text{Ge}$ (1)	-235	-70	33,6	36,4

Tableau 3. Densités de spin et rapports d'hybridation  $\lambda^2$  relatifs à des radicaux du type  $AR_3$  et  $AR_4$ 

Radical	$c_s^2$	$c_p^2$	$\lambda^2$	réf.
A	0,15	0,64	4,2	
B	0,14	0,67	4,7	
C	0,13	0,65	5,0	
D	0,13	0,64	4,9	
$\text{Ph}_3\dot{\text{G}}\text{e}$	0,11	0,74 <sub>5</sub>	6,7	[1]
$(\text{CH}_3)_3\dot{\text{S}}\text{n}$	0,15	0,96	6,4	[11]
$(\text{CH}_3)_4\dot{\text{S}}\text{n}^\ominus$	0,16	0,50	3,1	[12]
$(\text{CH}_3)_3\dot{\text{P}}\text{b}$	0,10	(1,29)	12,9	[11]
$(\text{CH}_3)_3\dot{\text{P}}\text{bCl}^\ominus$	0,11	0,26	2,36	[13]
$\text{Ph}_3\dot{\text{P}}^+$	0,10	0,77	7,7	[4]
$\text{Ph}_2\dot{\text{P}}\text{O}$	0,11	0,60	5,5	[5]
$\text{Ph}_3\dot{\text{P}}\text{Cl}$	0,16	0,56	3,5	[6]
$\text{F}_4\dot{\text{P}}$	0,36	0,62	1,7	[14]

La différence la plus remarquable entre les paramètres RPE. de  $\text{Ph}_3\dot{\text{G}}\text{e}$  et ceux des radicaux étudiés ici réside en une diminution de la constante de couplage anisotrope et en une augmentation très marquée de la constante de couplage isotrope. Ceci se traduit par un abaissement sensible du rapport d'hybridation  $\lambda^2$  qui rend très improbable, pour les radicaux A, B, C et D, une structure du type  $\text{R}_3\dot{\text{G}}\text{e}$ .

*Radicaux A et B.* Les valeurs élevées de  $\bar{T}$  et  $a_{\text{iso}}$  de ces deux radicaux suggèrent pour A et B une structure du type  $\text{R}_3\dot{\text{G}}\text{eR}'^\ominus$ . Les arguments conduisant à une telle identification se réfèrent essentiellement aux valeurs expérimentales reportées dans le Tableau 3 concernant les radicaux tétracoordonnés du type  $\text{AR}_4$ .

Pour les radicaux anions de la colonne IVb, les valeurs isotropes et anisotropes ne sont simultanément accessibles que pour  $\text{Ph}_3\dot{\text{P}}\text{bCl}^\ominus$  [13] et  $\text{Me}_4\dot{\text{S}}\text{n}^\ominus$  [12] piégés malheureusement en un milieu non orienté. L'argument essentiel pour l'identification de ces espèces consiste à mettre en évidence l'augmentation du couplage isotrope avec l'atome central lors du passage d' $\dot{\text{A}}\text{R}_3$  à  $\dot{\text{A}}\text{R}_4^\ominus$  [13]. Dans le cas de  $\dot{\text{S}}\text{nH}_4^\ominus$  et  $\dot{\text{S}}\text{iF}_4^\ominus$  [3] une certitude a été acquise quant à la nature du radical en observant les constantes de couplage isotropes avec l'atome central et avec les ligandes. Des constatations analogues peuvent être faites avec les composés du groupe V, récemment  $\dot{\text{P}}\text{F}_4$  [14] et  $\text{Ph}_3\dot{\text{P}}\text{Cl}$  ont été piégés dans des milieux monocristallins. Le radical triphénylchlorophosphoranyle [6], en particulier, permet la comparaison directe avec le radical triphénylphosphinium  $\text{Ph}_3\dot{\text{P}}^\oplus$  [4]: comme pour les radicaux A et B la fixation d'un quatrième ligande entraîne une diminution sensible du rapport d'hybridation. En outre, l'interaction hyperfine avec  $^{31}\text{P}$  et  $^{35}\text{Cl}$  montre que l'électron non apparié appartient principalement à une orbitale antiliante  $\sigma^*$  P-Cl. Si notre interprétation est exacte, dans le cas de  $\text{Ph}_3\dot{\text{G}}\text{e-OR}^\ominus$ , on s'attend donc à ce que l'angle formé par les deux directions principales T || (A) et T || (B) soit proche de l'angle formé par les deux directions Ge-O mesurées par diffraction aux rayons X [15]. Ceci est effectivement le cas puisque l'angle entre T || (A) et T || (B) est de  $134^\circ$  et celui de  $\text{Ge}_1\text{-O-Ge}_2$  de  $137^\circ$ . L'étude cristallographique montre de plus que les deux fragments germanoxy

de la molécule ne sont pas équivalents. Dans ces conditions, il est plausible de penser que le radical anion n'est pas stabilisé aussi efficacement sur chacun des deux atomes de germanium, ce qui explique les intensités différentes des radicaux A et B. Cette inéquivalence des deux fragments moléculaires peut, en outre, être la cause des légères différences observées entre les tenseurs hyperfins  $\bar{T}$  (A) et  $\bar{T}$  (B).

*Radicaux C et D.* Les couplages hyperfins relatifs aux radicaux C et D apparaissent comme intermédiaires entre ceux de  $\text{Ph}_3\dot{\text{G}}\text{e}$  et de  $\text{Ph}_3\dot{\text{G}}\text{eOR}'^\ominus$ . Une structure possible, pour C et D, est celle résultant de la scission d'une liaison Ge-C:  $\text{Ph}_2\text{GeOGePh}_3$ . Cette identification serait en accord avec les résultats obtenus pour les composés  $\text{Ph}_3\text{P}^\oplus$  [4],  $\text{Ph}_2\dot{\text{P}}\text{O}$  [5] et  $\text{Ph}_3\dot{\text{P}}\text{Cl}$  [6] reportés dans le Tableau 3. Dans cette série, en effet, la substitution d'un phényle du radical tricoordonné par un groupement oxygéné diminue le rapport d'hybridation sans pour autant lui faire atteindre la valeur de  $\lambda^2$  relative au radical tétracoordonné. Mais aucune corrélation n'a pu être observée entre les différents angles C-Ge-O déterminés par diffraction aux rayons X et les angles entre  $\bar{T} \parallel$  (A) et  $\bar{T} \parallel$  (B). En outre la grande similitude des quatre tenseurs  $\bar{g}$  du Tableau 1 tend à attribuer la même nature aux quatre radicaux. Il n'est donc pratiquement pas possible d'attribuer préférentiellement aux radicaux C et D la structure  $\text{Ph}_2\text{GeOGePh}_3$  ou celle correspondant à  $\text{Ph}_3\dot{\text{G}}\text{eOGePh}_3^\ominus$  ayant subi une distorsion.

En conclusion l'irradiation de monocristaux de  $\text{Ph}_3\text{GeOGePh}_3$  permet de piéger deux espèces radicalaires fortement localisées sur le germanium et dont les paramètres RPE. sont sensiblement différents de ceux relatifs à  $\text{Ph}_3\dot{\text{G}}\text{e}$ . Bien qu'il soit impossible de définitivement exclure, pour ces radicaux, des structures du type  $\text{R}_3\dot{\text{G}}\text{e}$  fortement déformées par la matrice cristalline, les tenseurs de couplage hyperfin obtenus nous ont conduits à identifier l'une de ces espèces paramagnétiques comme étant du type  $\text{R}_3\dot{\text{G}}\text{eOR}'^\ominus$ .

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Geoffroy, L. Ginet & E. A. C. Lucken, Chem. Physics Letters 38, 321 (1976).
- [2] M. Geoffroy & E. A. C. Lucken, Helv. 52, 813 (1970); T. Berclaz & M. Geoffroy, Chem. Physics Letters 42, 268 (1976).
- [3] J. R. Morton & K. F. Preston, Mol. Phys. 30, 1213 (1975).
- [4] T. Berclaz & M. Geoffroy, Mol. Phys. 30, 549 (1975).
- [5] M. Geoffroy & E. A. C. Lucken, Mol. Physics 22, 257 (1971).
- [6] T. Berclaz, M. Geoffroy & E. A. C. Lucken, Chem. Physics Letters 36, 677 (1975).
- [7] G. Morgan, H. Dugald & K. Drew, J. chem. Soc. 127, 1760 (1925).
- [8] F. James & M. Roos, CERN Program Library.
- [9] P. W. Atkins & M. C. R. Symons, The structure of Inorganic Radicals Academic press, New York 1969.
- [10] J. Roncin & R. Debuyst, J. chem. Physics 51, 577 (1969).
- [11] J. E. Bennett & J. A. Howard, Chem. Physics Letters 15, 322 (1972).
- [12] S. A. Fieldhouse, H. C. Starkie & M. C. R. Symons, Chem. Physics Letters 23, 508 (1973).
- [13] O. P. Anderson, S. A. Fieldhouse, H. C. Starkie & M. C. R. Symons, Mol. Physics 26, 1561 (1973).
- [14] A. Hasegawa, K. Ohmishi, K. Sogabe & M. Miura, Mol. Physics 30, 1367 (1975).
- [15] L. G. Kuz'mina & Yu. T. Struchkov, Ž. Strukt. Chim. 13, 946 (1972).
- [16] A. R. McIntosh & K. J. S. Wan, Mol. Physics 22, 183 (1971).