

*Journal of Organometallic Chemistry*, 107 (1976) 33–48  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

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

### VIII\*. DERIVES ORGANOMETALLIQUES A LIAISON GERMANIUM—AZOTE: TRIALKYLGERMYL- ET BIS(TRIALKYLGERMYL)-AMINES

ANNETTE MARCHAND

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

MONIQUE RIVIERE-BAUDET et JACQUES SATGE

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

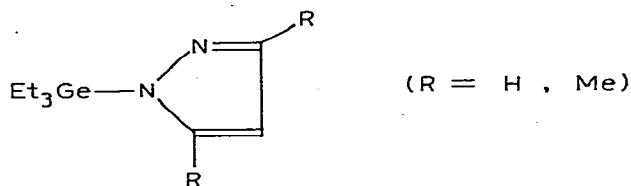
avec la collaboration technique de MARIE-HELENE SOULARD

*Fédération des Laboratoires Organométalliques du Sud, RCP no. 384 (France)*

(Reçu le 28 juillet 1975)

#### Summary

We have examined in the 3600–100  $\text{cm}^{-1}$  region the IR and Raman spectra of three bis(trialkylgermyl)amines  $(\text{R}_3\text{Ge})_2\text{NR}'$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}; \text{R}' = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$ ), of three dialkyl(trialkylgermyl)amines  $\text{R}_3\text{GeNR}'_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}; \text{R}' = \text{Me}, \text{n-Bu}$ ) and of two triethylgermylpyrazoles:

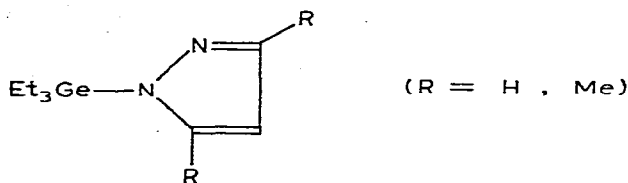


Assignments are discussed for the characteristic vibrations of these derivatives.

\* Pour partie IV, voir réf. 3; pour partie V–VII voir réf. 21 et 22.

## Résumé

On a examiné entre 3600 et 100  $\text{cm}^{-1}$  les spectres IR et Raman de trois bis(trialkylgermyl)amines ( $\text{R}_3\text{Ge}$ )<sub>2</sub>NR' (R = Me, Et; R' = H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), de trois dialkyl(trialkylgermyl)amines  $\text{R}_3\text{GeNR}'_2$  (R = Me, Et; R' = Me, n-Bu) et de deux triéthylgermylpyrazoles:



Les attributions des vibrations caractéristiques de ces dérivés ont été discutées.

## Introduction

Dans le cadre d'un travail d'ensemble sur les dérivés organométalliques à liaison germanium—azote [1], certains spectres infrarouges de germylamines avaient été examinés. Le problème de la détermination des fréquences de vibrations caractéristiques de la liaison Ge—N avait été abordé, comparativement à ceux des liaisons Si—N et Sn—N, mais aucune conclusion définitive n'avait pu être proposée.

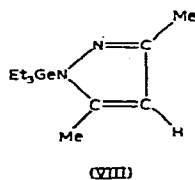
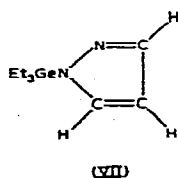
Nous avons repris ce problème en effectuant une analyse détaillée de l'ensemble des spectres infrarouges et Raman des dérivés dont la liste est indiquée sur le Tableau 1, afin de préciser l'origine des bandes observées et éventuellement de généraliser le résultat à d'autres molécules renfermant un groupe Ge—N.

Les spectres infrarouges de tous les composés, en solution dans les solvants appropriés, ont été enregistrés entre 4000 et 2600  $\text{cm}^{-1}$  et entre 1800 et 250  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres Raman des liquides purs ont également été examinés de 3600—100  $\text{cm}^{-1}$ .

Les fréquences des bandes observées pour les composés I—VI sont données

TABLEAU 1  
LISTE DES COMPOSES ETUDIÉS

(Me <sub>3</sub> Ge) <sub>2</sub> NH (I)	Me <sub>3</sub> GeNMe <sub>2</sub> (II)	Me <sub>3</sub> GeN(n-Bu) <sub>2</sub> (III)
(Et <sub>3</sub> Ge) <sub>2</sub> NH (IV)	(Et <sub>3</sub> Ge) <sub>2</sub> NPh (V)	Et <sub>3</sub> GeNMe <sub>2</sub> (VI)



dans les Tableaux 2 et 3 (pour le composé V plus détaillé voir le Tableau 4): celles relatives aux trialkylgermylpyrazoles seront publiées dans un prochain article.

En raison de la forte réactivité de la liaison Ge—N et de la rapidité d'hydrolyse des amines germaniées, des précautions particulières ont été prises; les conditions expérimentales sont indiquées en détail dans la partie expérimentale.

Au cours de la discussion, nous envisagerons les vibrations des groupes méthyles puis éthyles liés au germanium. Nous poursuivrons par l'attribution des vibrations caractéristiques des bis(trialkylgermyl)amines puis par celle des dialkyl(trialkyl)germylamines et nous terminerons par l'étude des vibrations propres aux groupes amines liés au germanium.

Dans une publication ultérieure, nous déterminerons le champ de force de valence et les modes normaux de vibration du motif  $C_3GeN(CH_3)_2$  afin de préciser les attributions. Nous tenterons d'établir une relation entre la structure des composés à liaison M—N de type  $R_3MN(CH_3)_2$ , leur champ de force et leur basicité (M = Si, Ge, Sn).

#### Attribution des vibrations caractéristiques des groupes méthyles liés au germanium

Les attributions des vibrations caractéristiques des groupes  $Me_3Ge$  proposées dans l'étude de dérivés linéaires [2] ont été reportées ici.

Comme le montre le Tableau 2, nous retiendrons pour les vibrations de valence  $\nu(CH_3)_{Ge}$  les suites de bandes  $2966 \pm 8$  et  $2908 \pm 2$   $cm^{-1}$ . Les déformations  $\delta_a(CH_3)$  et  $\delta'_s(CH_3)$  se situent à  $1406 \pm 3$   $cm^{-1}$  et  $\delta_s(CH_3)$  à  $1244 \pm 4$  et  $1237 \pm 3$   $cm^{-1}$ . Nous attribuons aux rockings des  $CH_3$  les suites à  $823 \pm 2$ ,  $799 \pm 3$ ,  $754 \pm 2$  et  $746 \pm 3$   $cm^{-1}$ .

#### Attribution des vibrations caractéristiques des groupes éthyles liés au germanium

Par analogie avec les résultats obtenus pour des composés linéaires [2] ou cycliques [3] comportant deux ou trois groupes éthyles liés au germanium, nous proposons les interprétations indiquées sur le Tableau 3.

Nous attribuons la suite à  $2951 \pm 6$   $cm^{-1}$  à l'ensemble des vibrations antisymétriques  $\nu_a(CH_3)_{C,N}$  et  $\nu_a(CH_2)$ . Les bandes à  $2905 \pm 3$   $cm^{-1}$  correspondant à  $\nu_s(CH_3)_C$ , nous retenons pour  $\nu_s(CH_3)_N$  et  $\nu_s(CH_2)$  la suite à  $2928 \pm 5$   $cm^{-1}$  sans les différencier. Les autres bandes observées entre  $2876$  et  $2750$   $cm^{-1}$  doivent provenir d'harmoniques ou de combinaisons comme dans le cas des autres dérivés en  $Et_3Ge$ .

La suite à  $1424 \pm 2$   $cm^{-1}$  est attribuée à  $\delta(CH_2)_C$  car elle est absente des spectres des composés méthylés et les bandes à  $1378 \pm 2$   $cm^{-1}$  à  $\delta_s(CH_3)_{C,N}$ . Comme dans les travaux précédents [2,3], nous retrouvons pour le "wagging"  $\omega(CH_2)$  et la torsion  $t(CH_2)$ , la suite à  $1229 \pm 5$   $cm^{-1}$ , et pour les "rockings"  $r(CH_2)$  celle à  $696 \pm 6$   $cm^{-1}$ .

#### Attribution des vibrations caractéristiques des digermylamines

Dans l'étude des bis(trialkylgermyl)amines, on prévoit deux vibrations de valence, l'une symétrique  $\nu_s(GeNGe)$ , l'autre antisymétrique  $\nu_a(GeNGe)$  et une

(suite à la p. 40)

TABLEAU 2

FREQUENCES INFRAROUGES ET RAMAN ET ATTRIBUTIONS DES BANDES DES COMPOSES  $\text{Me}_3\text{GeNR}_2$  ET  $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{NH}$ 

( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ; FF: très fort; F: fort; mf: moyennement fort; m: moyen; mf: moyennement faible; f: faible; ff: très faible; P: polarisée; l: large; e: épaulement;  $\nu$ : valence;  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ : déformations; r: rocking;  $\omega$ : wagging;  $\nu(\text{Bu})$ :  $\nu$  du butyle)

$(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{NH}$ (I)		$\text{Me}_3\text{GeN}(\text{Me})_2$ (II)		$\text{Me}_3\text{GeN}(\text{n-Bu})_2$ (III)		Attributions
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
3376 f	3372 fFP					$\nu(\text{NH})$
3009 ff		2968 mf	2976 fP	2958 F	2965 m	$\nu_a$ et $\nu_b(\text{CH}_3)/\text{Ge}$
2974 F	2973 mf	2955 F	e2956			$\nu_a(\text{CH}_3)\text{N}$
		2920 m	e2926	2926 F	2934 mFP	$\nu_a(\text{CH}_3)\text{C}$ ; $\nu_s(\text{CH}_3)\text{N}$
2906 mF	2907 FP	2907 mf	2910 mFP	e2906	2907 FP	$\nu_s(\text{CH}_3)\text{Ge}$
		2878 mf	2884 mFP	2871 mf	2874 mFP	2 $\delta$ (CH <sub>3</sub> )
		2848 mf	2850 f	2856 mf	2861 mP	2 $\delta$ (CH <sub>3</sub> )
		2816 mf	2820 fP	2812 m		
2798 mf		2765 FF	2770 mP		2803 fP	2 $\delta_s(\text{CH}_3)\text{N}$
		e1473 f	1476 mP	1474 f	2730 f	
		e1466 mf		1466 mF		$\delta_a(\text{CH}_3)\text{C, N}$ et $\delta'_s(\text{CH}_3)\text{C, N}$
		1460 m			1458 F	
		e1456 m		1456 mf		
1432 f		1445 m		e1447		
1421 f		e1434 mf	1437 mP	e1435	1437 F	
1407 mf	1406 mf	1407 f	1409 mP	1407 f	1404 mf	$\delta_a$ et $\delta'_s(\text{CH}_3)\text{Ge}$
		1380 f	1375 f	1376 m		$\delta_s(\text{CH}_3)\text{N, C}$
					1366 f	$\delta_s(\text{CH}_3)\text{C}$
					1337 ff	
					1294 m	
				1296 f		
1236 F	1246 FP	1248 m		e1245 m	1241 mF	$\delta_s(\text{CH}_3)\text{Ge}$ et $r(\text{CH}_3)\text{N, C}$
	1237 mF	1240 mf	1241 mF	1237 mF	1234 mF	$\delta_s(\text{CH}_3)\text{Ge}$
		1234 m				
		1218 f				
		1167 mf		1165 m	1167 f	$\nu_a(\text{CNC})$ et $r(\text{CH}_3)\text{N}$
1156 mf						$\gamma(\text{NH})$

1141 mf	1136 f	1129 mf	$r(\text{CH}_3)\text{N}$ $r(\text{CH}_3)\text{C}$
1098 f	1063 f	1093 mf	$r(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{N}$
1060 mf		1049 f	
		1024 mf	
953 mF	954 mfp	956 f	$r(\text{CH}_3)\text{N}$ et $\nu_a(\text{CNC})$
		938 f	
		925 mf	$\nu(\text{Bu})$
		899 mf	$\nu(\text{Bu})$
		897 mF	
		879 m	
		856 f	
		828 mf	
821 F	824 f	821 mf	$r(\text{CH}_3)\text{Ge}$
787 FF		802 f	$r(\text{CH}_3)\text{Ge}$
e767 F			$\nu_a(\text{GeNGe})$
e756 mF			$\delta(\text{NH})$
			$\{r(\text{CH}_3)\text{Ge}$
		748 m	
		729 f	
		646 f	
		605 F	
601 F	597 FFP	599 ml	$\nu_a, \nu_s(\text{GeC}_3)$ et $\nu_s(\text{GeNGe})$
	576 FFFP	578 mp	$\nu_s(\text{GeC}_3)$ et $\nu(\text{GeN})$
566 f		567 m	
555 ff	d554	555 FFP	$\nu(\text{GeN})$ et $\nu_s(\text{GeC}_3)$
485 ff		567 m	
440 ff		e430 f	
		405 f	
		e365 f	$\delta(\text{CNC})$
		350 f	
		303 f	
		305 f	
	275 f	273 mf	
	268 f	263 mf	
	243 f	247 mf	
	193 F	192 F	$\delta_s(\text{GeC}_3)$
	166 m	181 F	
	151 mf		

TABLEAU 3

FREQUENCES INFRAROUGES ET RAMAN ET ATTRIBUTIONS DES BANDES DES COMPOSES  $\text{Et}_3\text{GeNMe}_2$  ET  $(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{NR}$  (voir légende du Tableau 2)

$(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{NH}$ (IV)		$(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{NPh}$ (V)		$\text{Et}_3\text{GeN}(\text{Me})_2$ (VI)		Attributions
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
3373 f	3370 ff			2966 FF	2960 FP	$\nu(\text{NH})$
2952 F	2945 mf	2953 FF	e2950 m	2931 F	2932 FFP	$\nu_a(\text{CH}_3)\text{C,N}$ et $\nu_a(\text{CH}_2)$
2931 mF	2923 mF	2931 FF	2930 FP	2905 F	2908 FFP	$\nu_s(\text{CH}_3)\text{N}$ et $\nu_s(\text{CH}_2)$
2906 mF	2902 F	2905 F	2907 FP	2873 F	2876 FFP	$\nu_p(\text{CH}_3)\text{C}$
2872 F	2870 F	2871 F	2873 FP	2846 m		$\delta_a(\text{CH}_3) + \delta(\text{CH}_2)$
2825 f	2823 f	e2824 mF	2828 f	2819 m	2825 m	2 $\delta(\text{CH}_2)$
2731 ff	2731 f	2729 f	2735 f	2768 mF	2770 FP	2 $\delta_s(\text{CH}_3)\text{N}$
e 1465 m				e1474	1475 mf	
1458 m	1458 F	1457 m	1458 mf	1466 mf	1461 m	
				1447 m		
				1433 f		
1426 m	1424 m	1424 m	1423 f	1423 mf	1430 mf	$\delta_s(\text{CH}_3)\text{N,C}$
1418 mf				1418 f		$\delta(\text{CH}_2)\text{C}$ et $\delta_a(\text{CH}_3)\text{N,C}$
1378 mf	1376 mf	1376 mf	1379 ff	1408 ff	1408 f	
				1380 mf	1380 f	$\delta_s(\text{CH}_3)\text{N,C}$
				e1367 f		$\delta_s(\text{CH}_3)\text{N,C}$
1230 f	1218 FP	1228 mF	1299 f	1249 mf	1259 mFP	$\nu(\text{I})$
		1218 mF	1217 FP	1233 f	1224 FP	$\nu_a(\text{CH}_3)\text{N}$
1156 m				1171 m		$\omega(\text{CH}_2)$ et $\nu(\text{CH}_2)$
						$\nu(\text{II})$
						$\nu_a(\text{CNC})$ et $\nu(\text{CH}_3)\text{N}$
						$\gamma(\text{NH})$
				1140 f	1139 ff	$\nu(\text{CH}_3)\text{N}$
				1099 f		$\nu(\text{CH}_3)\text{N}$
		1069 mf		1062 m	1066 ff	$\nu(\text{CH}_3)\text{C}$
1019 mF	1014 mF	1021 m	1029 mF	1022 m	1027 mFP	$\nu(\text{CH}_3)$ et $\nu_{18a}$
1008 m		1010 m		1013 m	1017 mf	$\nu(\text{CH}_3)\text{C}$
969 mf	969 F	972 mf	973 mf	e957	975 mFP	$\nu(\text{C}-\text{C})$



TABLEAU 4

FRÉQUENCES INFRAROUGES ET RAMAN ET ATTRIBUTIONS DES BANDES OBSERVÉES POUR LE COMPOSÉ (Et<sub>3</sub>Ge)<sub>2</sub>NPh (V)*Infrarouge*

3499 ff, 3418 f, 3074 mf, 3061 mf ( $\nu_2$ ), 3024 mf, 3009 mf, 2953 FF ( $\nu_a\text{CH}_2$ ), 2931 FF ( $\nu_s\text{CH}_3$ ) et ( $\nu_s\text{CH}_2$ ), 2905 F ( $\nu_s\text{CH}_3$ ), 2871 F ( $\delta'_s\text{CH}_3 + \delta\text{CH}_2$ ), 2824 mf ( $2 \times \delta\text{CH}_2$ ), 2729 ff, 1615 ff, 1590 F ( $\nu_{8b}$ ), 1585 FF ( $\nu_{8a}$ ), 1520 ff, 1497—1493 F ( $\nu_{19a}$ ), 1477 mF ( $\nu_5 + \nu_{16b}$ ), 1457 m ( $\delta'_s\text{CH}_3$ ), 1443 ff, 1437 ff—1424 m ( $\delta\text{CH}_2$ ), 1376 mf ( $\delta_s\text{CH}_3$ ), 1360 f, 1329 ff, 1299 m (I), 1278 f ( $\nu_3$ ), 1247 mf, 1288 mF ( $2\nu_{6b}$ ), 1218 mF (II), 1187 mf ( $\nu_{9a}$ ), 1166 f ( $\nu_{9b}$ ), 1151 ff, 1115 ff, 1093 m ( $\nu_{18b}$ ), 1069 mf ( $r\text{CH}_3$ ), 1021 m ( $r\text{CH}_3$ ), 1010 m ( $r\text{CH}_3$ ), 1000 f ( $\nu_{12}$ ), 972 mf ( $\nu_{CC}$ ), 956 f, 918 m, 891 ff, 860 F ( $\nu_{17b}$ ), 836 F (III), 706 mF ( $r\text{CH}_2$ ), 697 F ( $\nu_4$ ), 689 ( $r\text{CH}_2$ ), 669 f, 663 f, 612 mf ( $\nu_{6b}$ ), 578 F ( $\nu_a\text{GeC}_3$  et  $\nu'_s\text{GeC}_3$ ), 536 mf ( $\nu_s\text{GeC}_3$ ), 514 mF ( $\nu_{16b}$ ).

*Raman:*

3056 mF ( $\nu_2$ ), 2950 f, 2930 F ( $\nu_s\text{CH}_2$ ), 2907 F ( $\nu_s\text{CH}_3$ ), 2873 F (comb.), 2828 f ( $2 \times \delta\text{CH}_2$ ), 2735 f, 1588 F ( $\nu_{8a}$ ), 1458 mf ( $\delta'_s\text{CH}_3$ ), 1423 f ( $\delta\text{CH}_2$ ), 1379 ff ( $\delta_s\text{CH}_3$ ), 1299 f (I), 1217 F (II), 1185 mf ( $\nu_{9a}$ ), 1167 f ( $\nu_{9b}$ ), 1092 m ( $\nu_{18b}$ ), 1029 m ( $\nu_{18a}$  et  $r\text{CH}_3$ ), 1000 FFP ( $\nu_{12}$ ), 973 mf ( $\nu_{CC}$ ), 860 mf ( $\nu_{17b}$ ), 702 f ( $r\text{CH}_2$ ), 638 f, 613 f ( $\nu_{6b}$ ), 575 m ( $\nu_a\text{GeC}_3$  et  $\nu'_s\text{GeC}_3$ ), 539 FFP ( $\nu_s\text{GeC}_3$ ), 290 mf ( $\delta\text{GeNGe}$ ), 241 m (VI).

vibration de déformation  $\delta(\text{GeNGe})$ . On attend en outre les vibrations de valence  $\nu(\text{GeC}_3)$  et les modes  $\nu(\text{NH})$ ,  $\delta(\text{NH})$  et  $\gamma(\text{NH})$  du groupe amine.

Massol et Satgé [5] situent la vibration  $\nu_a(\text{GeNGe})$  entre 860 et 850  $\text{cm}^{-1}$  dans une série d'alkylhydrogermylamines ( $(\text{R}_n\text{H}_{3-n}\text{Ge})_2\text{NH}$  et  $(\text{R}_n\text{H}_{3-n}\text{Ge})_3\text{N}$  ( $n = 1, 2$ )). Rankin [6], pour  $(\text{H}_3\text{Ge})_3\text{N}$ , attribue à la vibration antisymétrique la bande 840  $\text{cm}^{-1}$  et à la vibration symétrique une absorption observée à 403  $\text{cm}^{-1}$  pour le dérivé en matrice d'argon. Bürger [7] retient pour  $\delta(\text{NGeN})$  une absorption à 260  $\text{cm}^{-1}$  relevée dans  $\text{Ge}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ .

Si nous nous reportons aux résultats obtenus pour des amines siliciées ou stanniques et indiqués dans le Tableau 5, on peut prévoir en effet pour  $\nu_a(\text{GeNGe})$  et  $\nu_s(\text{GeNGe})$  des domaines spectraux compris entre ceux du silicium et ceux de l'étain.

*Vibration  $\nu_a(\text{GeNGe})$* 

Dans le cas des bis(trialkylgermyl)amines I et IV, nous attribuons respectivement à  $\nu_a(\text{GeNGe})$  les intenses absorptions à 787  $\text{cm}^{-1}$  et 803  $\text{cm}^{-1}$  dont les

TABLEAU 5

DOMAINES DE FREQUENCES ATTRIBUES A CERTAINS GROUPES D'ATOMES DANS DES DERIVES SILICIES OU STANNIQUES A LIAISONS Si—N OU Sn—N

Attributions	Domaines de fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	M = Si	M = Sn
$\nu_a(\text{MNM})$	1000—900 [4,8,9]	750—650 [11,12]
$\nu_s(\text{MNM})$	600—500 [4,8,9]	600—400 [7,9,12]
$\nu(\text{MN})$	1050—820 [4,8,10]	850—470 [8,10,12,13]
$\nu_a(\text{NMN})$	930—700 [4,7]	950—700 [7,12]
$\nu_s(\text{NMN})$	800—570 [4,7]	700—500 [7,12]



fréquences sont proches de celle de  $\nu_a(\text{GeOGe})$  située [2] à  $794\text{ cm}^{-1}$  dans  $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{O}$ .

Dans le cas du dérivé phénylé V, certaines vibrations [14] du noyau benzénique telles que  $\nu_1$  et  $\nu_{6a}$  peuvent se coupler avec  $\nu_a$  et  $\nu_s(\text{GeNGe})$  ce qui donne lieu à des vibrations d'ensemble appelées I, II, III et IV [14]. Par analogie avec les résultats des anisoles [15], nous proposerons les interprétations indiquées sur le Tableau 3.

#### Vibrations $\nu_s(\text{GeNGe})$ et $\nu_s(\text{GeC}_3)$

Les vibrations symétriques  $\nu_s(\text{GeNGe})$  et  $\nu_s(\text{GeC}_3)$ , actives en Raman, sont attendues dans le même domaine de fréquences  $600\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ . Nous les étudierons donc ensemble. On observe sur le spectre de diffusion de  $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{NH}$  (Fig. 1) deux raies fortes à  $597$  et  $576\text{ cm}^{-1}$ . Comme cette dernière est polarisée et a une fréquence du même ordre que celle observée à  $579\text{ cm}^{-1}$  dans l'oxyde de

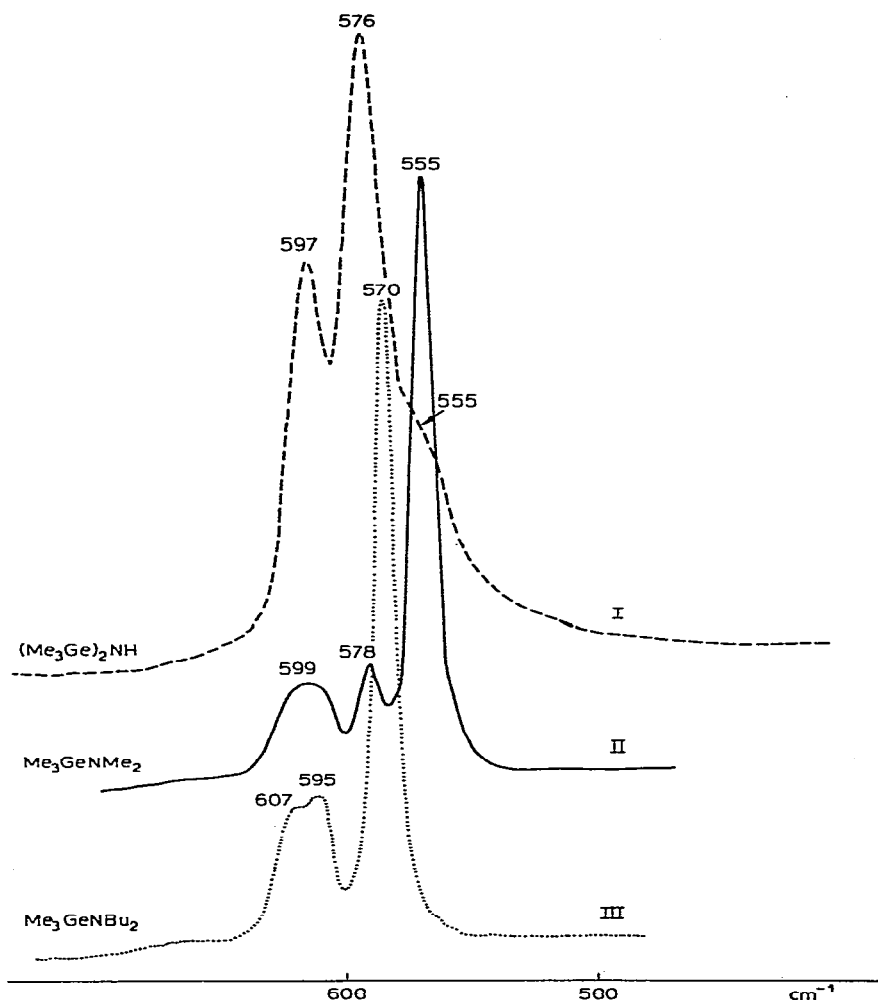


Fig. 1. Spectres Raman observés entre  $610$  et  $500\text{ cm}^{-1}$  pour les dérivés  $\text{Me}_3\text{GeNR}_2$  et  $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{NH}$ .

triméthylgermanium [2], nous proposons la même attribution:  $\nu_s(\text{GeC}_3)$  et nous retenons pour  $\nu_s(\text{GeNGe})$  la raie Raman à  $597 \text{ cm}^{-1}$ .

L'examen du spectre de diffusion de la bis(triéthylgermyl)amine V (Fig. 2) montre une intense raie polarisée à  $539 \text{ cm}^{-1}$  que nous attribuons à  $\nu_s(\text{GeC}_3)$  par analogie avec les résultats [3] de l'oxyde de triéthylgermanium ( $550 \text{ cm}^{-1}$ ). L'autre raie Raman située à  $576 \text{ cm}^{-1}$  doit provenir de la vibration  $\nu_s(\text{GeNGe})$ ; il en est de même pour la bande à  $572 \text{ cm}^{-1}$  de IV. Dans ce dérivé, il ne nous est pas possible de choisir entre les deux maxima du doublet polarisé  $547\text{--}536 \text{ cm}^{-1}$  pour l'attribution de  $\nu_s(\text{GeC}_3)$ .

#### Vibrations $\nu_a(\text{GeC}_3)$ et $\nu'_s(\text{GeC}_3)$

On a proposé [2,3] pour l'ensemble de ces vibrations, lors de l'étude des oxydes de trialkylgermanium, les fortes absorptions observées à  $607 \text{ cm}^{-1}$  pour le premier et  $585\text{--}646 \text{ cm}^{-1}$  pour le second. Ce doublet proviendrait d'un cou-

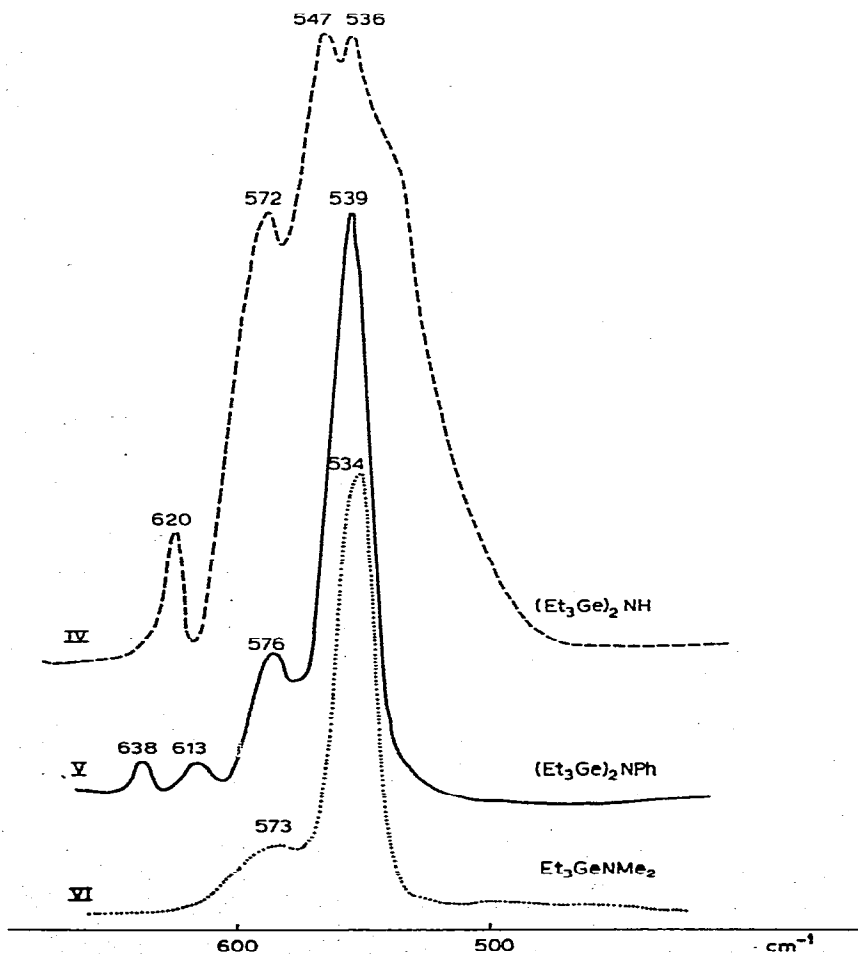


Fig. 2. Spectres Raman observés entre  $610$  et  $500 \text{ cm}^{-1}$  pour les dérivés  $\text{Et}_3\text{GeNMe}_2$  et  $(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{NR}$ .

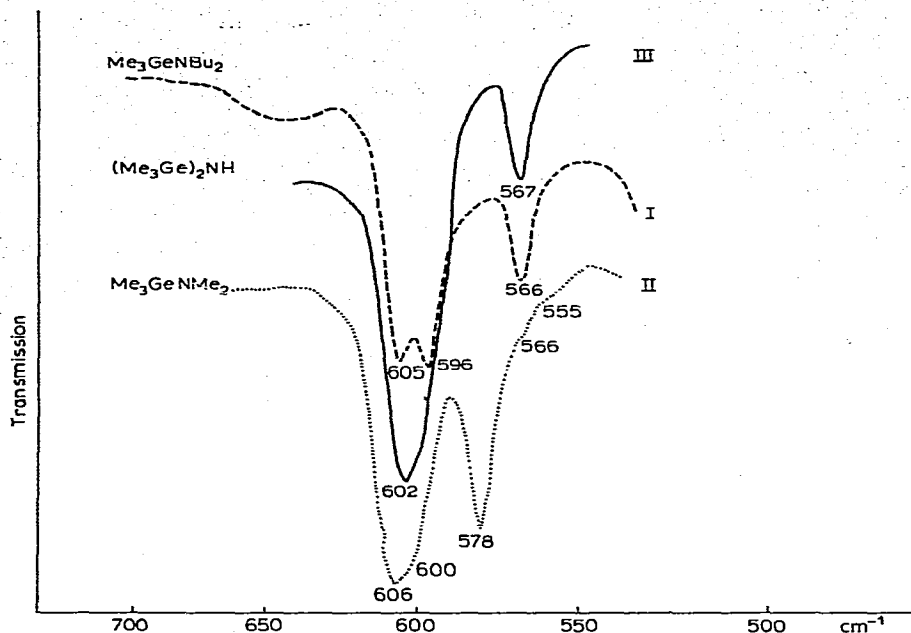


Fig. 3. Spectres infrarouges observés entre 650 et 550  $\text{cm}^{-1}$  pour les dérivés  $\text{Me}_3\text{GeNR}_2$  et  $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{NH}$ .

plage entre les mouvements  $\nu_a$  et  $\nu'_s(\text{GeC}_3)$  et des vibrations de balancement du groupement  $\text{CH}_2$ .

Nous retenons pour ces mouvements, dans le cas de  $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{NH}$  la bande intense située à 602  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 3) et dans le cas des dérivés triéthylés IV et V, les absorptions à 574 et 578  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 4). Il ne nous semble pas qu'il y ait pour ces derniers de couplage avec  $r(\text{CH}_2)$  cette vibration correspondant à la forte absorption à 697  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Vibrations $\delta(\text{GeNGe})$

En accord avec Bürger [7], nous attribuons au mode  $\delta(\text{GeNGe})$  les raies Raman situées à 275 (I), 285 (IV) et 290  $\text{cm}^{-1}$  (V).

#### Vibrations du groupe NH

La bande due à la vibration  $\nu(\text{NH})$ , toujours de faible intensité, se situe à 3374  $\text{cm}^{-1}$  sur les spectres d'absorption des bis(trialkylgermyl)amines I et IV.

Par analogie avec les résultats des amines siliciées [4], on peut attribuer à la vibration de déformation  $\gamma(\text{NH})$ , la bande moyenne observée à 1156  $\text{cm}^{-1}$  et à  $\delta(\text{NH})$ , l'absorption située à 767  $\text{cm}^{-1}$  dans I. Pour IV, on ne note aucune bande entre 697 et 803  $\text{cm}^{-1}$ . Cette dernière, très large, pourrait masquer une autre absorption.

#### Attribution des vibrations caractéristiques des trialkylgermylamines

Aucune étude spectrographique détaillée de ce type de molécules renfermant la liaison Ge-N n'a été publiée.

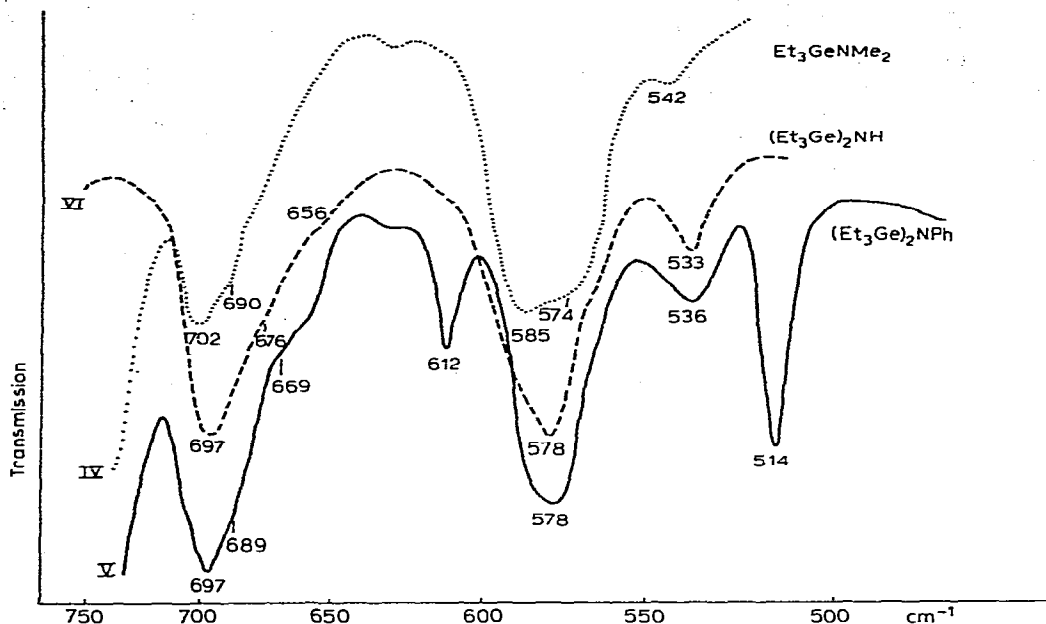


Fig. 4. Spectres infrarouges observés entre 750 et 500  $\text{cm}^{-1}$  pour les dérivés  $\text{Et}_3\text{GeNMe}_2$  et  $(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{NR}$ .

Les vibrations de valence  $\nu(\text{SiN})$  et  $\nu(\text{SnN})$  ont été relevées dans un très large domaine de fréquence (Tableau 4). Cependant, pour des aminosilanes de type  $\text{R}_3\text{SiNH}_2$ , certains d'entre nous [4] avaient situé  $\nu(\text{SiN})$  entre 828 et 857  $\text{cm}^{-1}$ . Pour le diéthylaminotributylétain, nous proposons [12] pour  $\nu(\text{SnN})$  une bande vers 590  $\text{cm}^{-1}$  dont la répartition d'énergie potentielle calculée montrait un couplage entre  $\nu(\text{SnN})$  et  $\nu_s(\text{CNC})$ .

D'autre part, la détermination de la position des vibrations  $\nu_a(\text{GeNGe})$  et  $\nu_s(\text{GeNGe})$  que nous venons de faire dans les bis(trialkylgermyl)amines permet de prévoir le vibrateur isolé  $\text{GeN}$  au voisinage de  $\nu_{\text{moyen}}(\text{GeNGe})$  soit vers 690  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Vibrations $\nu(\text{GeN})$ et $\nu(\text{GeC}_3)$

Le spectre Raman de  $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$  (II) ne présente aucune raie entre 825 et 599  $\text{cm}^{-1}$ .

La bande à 825  $\text{cm}^{-1}$  observée pour tous les composés triméthylés du germanium a été attribuée à un rocking  $r(\text{CH}_3)_{\text{Ge}}$  [2].

Par analogie avec le spectre du composé I, nous affectons la bande à 599  $\text{cm}^{-1}$  à la vibration  $\nu'_s(\text{GeC}_3)$  et l'absorption à 606  $\text{cm}^{-1}$  à  $\nu_a(\text{GeC}_3)$ .

Des deux raies de diffusion observées pour la germylamine II, on pourrait attribuer la plus intense (555  $\text{cm}^{-1}$ ) au mouvement  $\nu_s(\text{GeC}_3)$  comme pour le composé I et retenir la fréquence 578  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\nu(\text{GeN})$ . En fait, le calcul des modes normaux de vibration [16] montre que les vibrateurs  $\nu(\text{GeN})$  et  $\nu_s(\text{GeC}_3)$  sont couplés et que l'énergie potentielle est répartie entre les deux bandes de fréquences voisines.

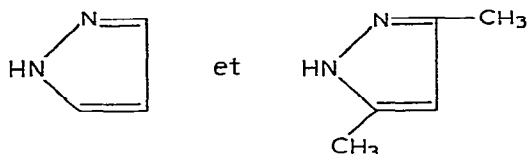
Pour le dérivé III, on observe une absorption à 567  $\text{cm}^{-1}$  à laquelle correspond une raie Raman et polarisée à 570  $\text{cm}^{-1}$ . Nous les attribuons à l'ensemble

$\nu(\text{GeN})$  et  $\nu_s(\text{GeC}_3)$  et nous conservons pour  $\nu_a$  et  $\nu'_s(\text{GeC}_3)$  les bandes vers  $600 \text{ cm}^{-1}$  comme pour I et II.

Dans  $\text{Et}_3\text{GeNMe}_2$  (VI), la raie Raman à  $534 \text{ cm}^{-1}$  intense et polarisée est affectée, comme précédemment, à la vibration  $\nu_s(\text{GeC}_3)$ . L'autre raie de diffusion, de plus faible intensité située à  $573 \text{ cm}^{-1}$  à laquelle correspond une absorption moyenne ( $574 \text{ cm}^{-1}$ ) peut provenir du mode  $\nu(\text{GeN})$ , par analogie avec les résultats des  $\text{Me}_3\text{GeNR}_2$ . En fait, le calcul montre [16] que les élongations  $\nu(\text{GeN})$  et  $\nu_s(\text{GeC}_3)$  sont très couplées et participent aux deux modes normaux  $573$  et  $534 \text{ cm}^{-1}$ . On voit d'autre part, sur la Fig. 4, que pour VI le doublet  $585$ – $574 \text{ cm}^{-1}$  doit avoir la même origine que les bandes  $578 \text{ cm}^{-1}$  de IV et V, soit l'ensemble  $\nu_a(\text{GeC}_3)$  et  $\nu'_s(\text{GeC}_3)$ .

Les spectres infrarouges et Raman des triéthylgermylpyrazoles VII et VIII présentent les bandes suivantes: VII:  $591 \text{ mF}$  (IR),  $590 \text{ F}$  (R),  $545 \text{ f}$  (IR),  $545 \text{ FFFP}$  (R); VIII:  $588 \text{ mF}$  (IR),  $588 \text{ F}$  (R),  $544 \text{ f}$  (IR),  $546 \text{ FFP}$  (R) (en  $\text{cm}^{-1}$ ).

Comme ces fréquences ne sont pas observées sur les spectres des pyrazoles



que nous avons également examinés, nous faisons correspondre les bandes à  $590 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  aux vibrations  $\nu_a(\text{GeC}_3)$  et  $\nu'_s(\text{GeC}_3)$  et celles à  $545 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  à l'ensemble  $\nu_s(\text{GeC}_3)$  et  $\nu(\text{GeN})$ .

#### Vibrations $\nu_a(\text{CNC})$ , $\nu_s(\text{CNC})$ , $\delta(\text{CNC})$ et $\delta(\text{GeNC})$

Dans le diméthylaminotributylétain  $n\text{-Bu}_3\text{SnNMe}_2$  [12], le calcul des modes normaux de vibrations a montré que le mouvement  $\nu_a(\text{CNC})$  n'était pas pur mais couplé avec un rocking des  $\text{CH}_3$  donnant lieu aux deux absorptions  $1171$  et  $948 \text{ cm}^{-1}$ .

L'examen des spectres infrarouges des molécules II et VI en  $\text{R}_3\text{GeNMe}_2$  conduit à la même conclusion. On observe, en effet, deux bandes à  $1167$  et  $953 \text{ cm}^{-1}$  pour II,  $1171$  et  $952 \text{ cm}^{-1}$  pour VI qui subissent un abaissement de fréquences de  $5 \text{ cm}^{-1}$  environ quand on utilise, au lieu de  $\text{CCl}_4$ , un solvant donneur de proton tel que le chlorure de méthylène. Nous les attribuons donc à l'ensemble des mouvements  $\nu_a(\text{CNC})$  et  $r(\text{CH}_3)$ . Pour la molécule III, l'absorption à  $1165 \text{ cm}^{-1}$ , également sensible à un effet de solvant polaire, doit correspondre à  $\nu_a(\text{CNC})$ . Remarquons que ces bandes sont absentes des spectres des bis(trialkylgermyl)amines, ce qui confirme notre interprétation.

La vibration  $\nu_s(\text{CNC})$  doit donner lieu à une raie Raman polarisée. Elle a été située à  $883 \text{ cm}^{-1}$  dans les aminotributylétains [12]. Dans le composé VI, on ne note aucune bande Raman entre  $975$  et  $573 \text{ cm}^{-1}$ . Nous hésitons à retenir pour  $\nu_s(\text{CNC})$  la raie de plus haute fréquence car elle est nettement supérieure à celle du composé stannique.

Le problème étant plus compliqué pour les triméthylgermylamines, nous ne proposons aucune attribution précise.

La déformation  $\delta(\text{CNC})$  a été calculée [12] à  $387 \text{ cm}^{-1}$  pour le motif  $\text{C}_3\text{SnN}(\text{CH}_3)_2$ . Nous lui faisons correspondre pour le dérivé germanié VI les bandes à  $375 \text{ cm}^{-1}$ . Pour II et III, les faibles épaulements observés à  $365 \text{ cm}^{-1}$  pourraient avoir la même origine.

Nous attribuons les bandes situées vers  $300 \text{ cm}^{-1}$  pour II et III et à  $288 \text{ cm}^{-1}$  pour VI à la vibration  $\delta(\text{GeNC})$  en accord avec la valeur calculée  $288 \text{ cm}^{-1}$  [16].

## Etude des vibrations propres aux groupes amines liés au germanium

### Groupe NPh

Les vibrations du noyau phényle sont nombreuses. Pour alléger le Tableau 3, nous avons donné sur le Tableau 4 la liste des fréquences observées et leurs attributions que nous ne justifierons pas ici. Elles ont été faites essentiellement par comparaison avec les résultats des amines stanniques, de la diphenylamine et de la phényléthylamine [12].

### Groupe NMe<sub>2</sub>

Outre les vibrations  $\nu_a$ ,  $\nu_s$  et  $\delta(\text{CNC})$ , on attend les vibrations  $\nu(\text{CH}_3)_N$ ,  $\delta(\text{CH}_3)_N$ ,  $r(\text{CH}_3)_N$  et  $t(\text{CH}_3)_N$ .

Nous avons retenu pour  $\nu_a(\text{CH}_3)_N$ , l'absorption à  $2955 \text{ cm}^{-1}$  dans II qui se retrouve dans VI en même temps que  $\nu_a(\text{CH}_2)$ .

Le mode  $\nu_s(\text{CH}_3)_N$  a été calculé à  $2934 \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{C}_3\text{SnMe}_2$  et à  $2912 \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$  [16]; on peut lui faire correspondre les raies Raman à  $2932$  ou  $2907 \text{ cm}^{-1}$  dans VI et l'épaulement à  $2926$  ou la raie à  $2910 \text{ cm}^{-1}$  dans II.

Les vibrations de déformations  $\delta(\text{CH}_3)_N$ , se trouvent souvent aux mêmes fréquences que  $\delta(\text{CH}_3)_C$  comme on peut le voir sur les Tableaux 2 et 3.

On attend quatre rockings des méthyles liés à l'azote Pour les composés II et VI. Outre les bandes  $1171$  et  $952 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'ensemble  $r(\text{CH}_3)$  et  $\nu_a(\text{CNC})$ , on peut retenir les absorptions à  $1248 \pm 1$ ,  $1140 \pm 1$  et  $1099 \text{ cm}^{-1}$  en accord avec les résultats des amines stanniques et siliciées [16].

### Groupe NBu<sub>2</sub> et groupe pyrazole

Par analogie avec les attributions des autres dérivés et de ceux de la littérature, nous proposons l'interprétation indiquée sur le Tableau 2 dans le cas des groupes butyles.

La présence d'un noyau pyrazole dans une molécule entraîne l'apparition de nombreuses bandes sur les spectres infrarouges et Raman. Nous ne les étudierons pas ici et nous les attribuerons ultérieurement par comparaison avec les résultats des pyrazoles  $-\text{NH}$  et des pyrazoles  $N$ -silicié et  $N$ -stannique dont nous avons également enregistré les spectres.

En conclusion, cette étude montre qu'on ne peut pas caractériser les germylamines par repérage de la vibration  $\nu(\text{GeN})$  car celle-ci est difficile à identifier pour différentes raisons: (1) Le domaine d'attribution de  $\nu(\text{GeN})$  se situe d'après ce travail, entre  $590$  et  $540 \text{ cm}^{-1}$  donc à des fréquences inférieures à celles attendues. (2) La bande due à la vibration  $\nu(\text{GeN})$  n'est pas toujours très visible sur les spectres infrarouges car, souvent de faible intensité, elle est masquée par les fortes absorptions provenant de  $\nu_a(\text{GeC}_3)$  et  $\nu'_s(\text{GeC}_3)$ . (3) Sur les spectres Raman, on note en général, deux fortes raies attribuables à l'ensemble des vibrations  $\nu(\text{GeN})$  et  $\nu_s(\text{GeC}_3)$  plus ou moins couplées.

## Partie expérimentale

### Origine des composés étudiés

Les dialkyl(trialkylgermyl)amines  $R_3GeNR'_2$  sont préparées par action des chlorures de trialkylgermanium sur les aminomagnésiens [18] en milieu THF (III et VI), dans l'éther (II).

Les bis(trialkylgermyl)amines  $(R_3Ge)_2NH$  ont été obtenues par aminolyse des chlorures de germanium correspondants à  $-60^\circ C$  dans l'éther pour I [19], ou dans l'ammoniac liquide en présence de sodium (I et IV) [1].

La synthèse de V a été réalisée par action de  $Et_3GeCl$  sur  $Et_3GeN(Ph)Li$  [1].

Les pyrazoles possédant la liaison  $Ge-N$  ont été préparés par transamination de  $R_3GeNMe_2$  sur l'azole correspondant pour VIII [20]; et pour VII, par action de  $(Et_3Ge)_2O$  sur deux molécules de pyrazole [17,20], ou par action du chlorure de trialkylgermanium sur le dérivé lithié du pyrazole [20].

### Caractéristiques physicochimiques

**Spectrographie infrarouge.** Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrographe infrarouge Leitz double faisceau, simple passage, équipé de prismes ou de réseaux [2,12].

Les amines germaniées, très hydrolysables, ont été manipulées en caisson rigoureusement desséché par de l'actigel sous atmosphère d'argon.

Selon le domaine spectral considéré, nous avons utilisé le tétrachlorure de carbone, le cyclohexane ou l'hexane comme solvants inertes et le chlorure de méthylène comme donneur de proton; tous étaient conservés sur tamis moléculaire.

Les solutions de concentration de l'ordre de 0.1 à 1 M étaient placées dans des cellules d'épaisseur 0.1 mm à faces de NaCl ou KBr.

**Spectrographie Raman.** Les spectres de diffusion des composés à l'état pur ou en solution dans le tétrachlorure de carbone ont été enregistrés sur un spectrographe Raman Coderg type CH-1 à source Laser He-Ne (raie excitatrice à 6328 Å) de puissance 100 mW. En général, la fente utilisée a une largeur spectrale de  $4-8\text{ cm}^{-1}$ . Nous avons employé, pour les poudres, le spectrographe Raman Coderg PH-1 équipé d'une source Laser He-Ne de 60 mW.

## Bibliographie

- 1 M. Rivière-Baudet, Thèse, Toulouse, 1972.
- 2 A. Marchand, M.T. Forel, M. Lebedeff et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 69.
- 3 A. Marchand, M. Massol, J. Barrau et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 175.
- 4 A. Marchand, M.T. Forel, F. Metras et J. Valade, *J. Chim. Phys.*, 61 (1964) 343.
- 5 M. Massol et J. Satgé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 2737.
- 6 D.W.H. Rankin, *J. Chem. Soc., A*, (1969) 1926.
- 7 H. Bürger et W. Sawodny, *Spectrochim. Acta.*, A, 23 (1967) 2841.
- 8 I. Schumann-Ruidisch, W. Kalk, R.Z. Bruning, *Z. Naturforsch.*, B, 23 (1968) 307.
- 9 U. Wannagat et F. Rabet, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 6 (1970) 155.
- 10 E.W. Randall, J.J. Ellner et J.J. Zuckerman, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1 (1966) 109.
- 11 K. Sisido et S. Kozima, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 907.
- 12 A. Marchand, C. Lemerle et M.T. Forel, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) 353.
- 13 T.A. George, K. Jones et M.F. Lappert, *J. Chem. Soc.*, (1965) 2157.
- 14 C. Garrigou-Lagrange, N. Claverie, J.M. Lebas et M.L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 58 (1961) 559.

- 15 M.T. Forel, C. Garrigou-Lagrange, J. Gemin et M.L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 60 (1963) 1047.
- 16 Résultats non publiés.
- 17 F. Rijkens, M.J. Janssen et G.J.M. van der Kerk, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 84 (1965) 1597.
- 18 J. Satgé, M. Lesbre et M. Baudet, *C.R. Acad. Sci. Paris.*, 259 (1964) 4733.
- 19 J. Satgé et M. Baudet, *C.R. Acad. Sci. Paris., Sér. C*, 263 (1966) 435.
- 20 J. Elguero, M. Rivière-Baudet et J. Satgé, *C.R. Acad. Sci. Paris., Sér. C*, 266 (1968) 44.
- 21 A. Marchand, P. Gerval, M. Massol et J. Barrau, *J. Organometal. Chem.*, 74 (1974) 209 et 227.
- 22 A. Marchand et P. Gerval, *J. Organometal. Chem.*, 88 (1975) 337.