

*Journal of Organometallic Chemistry*, 122 (1976) 35–39  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## ETUDE STRUCTURALE DE TRIALKYLALCOXY- OU ARYLOXYGERMANES ET D'OXYDES DE TRIALKYLGERMYLE

### I. DETERMINATION DES POLARISATIONS ATOMIQUES DE TETRAALKYLGERMANES ET D'OXYDES DE TRIALKYLGERMYLE

DANIELLE MERMILLOD-BLARDET, JEAN PIERRE FAYET et PIERRE MAURET

*Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université Paul Sabatier, 118 route de  
 Narbonne, 31077 Toulouse Cedex (France)*

GABRIEL DOUSSE et SUZY RICHELME

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

(Reçu le 26 avril 1976)

#### Summary

The atomic polarizations of tetraalkylgermanes and trialkylgermyl oxides have been determined. The total molecular polarizations are measured by dipolarimetry at various temperatures; the electronic polarizations have been obtained from dispersion of the refractive index.

#### Résumé

Une étude portant sur les tétraalkylgermanes, et les oxydes de trialkylgermyle a permis d'atteindre la polarisation atomique de ces composés. Les polarisations moléculaires totales ont été mesurées par dipolemétrie à plusieurs températures; les polarisations électroniques ont été obtenues à partir de la dispersion de l'indice de réfraction.

---

La mesure des moments dipolaires en solution nécessite la connaissance de la polarisation atomique ou de déformation du composé étudié. Lorsque les moments dipolaires sont déterminés par mesure des permittivités diélectriques des solutions diluées à température constante, on peut utiliser le formule de Debye:

$$\mu = 0.01281 \cdot [P_{2\infty} - (P_E + P_A)T]^{1/2},$$

qui fait intervenir la polarisation totale  $P_{2\infty}$  et la somme  $P_E + P_A$  des polarisations électronique et atomique.

L'approximation usuelle  $P_E + P_A = R_D$  n'est pas utilisable pour les composés ayant une forte polarisation atomique, surtout lorsque la polarité moléculaire est faible. Ainsi, par des mesures de polarisations effectuées à différentes températures (0–55°C) sur le tétrachlorure de germanium liquide et sur des solutions diluées dans le tétrachlorure de carbone à 30°C, Miller [1] obtient une polarisation atomique de 6.5 cm<sup>3</sup>; à partir de la mesure de la polarisation totale en phase gazeuse du tétrachlorure de germanium, Coop et Sutton [2] donnent également 6.5 cm<sup>3</sup>. Pour déterminer la valeur des moments dipolaires d'une série de composés organogermaniés, Kartsev et Mironov [3] utilisent une polarisation atomique de 8 cm<sup>3</sup>, indiquée par Smyth [4] pour le tétrachlorure de germanium sans référence bibliographique permettant de vérifier l'origine de cette valeur.

D'autres auteurs calculent les moments dipolaires de composés organogermaniés en ne tenant aucun compte de la polarisation atomique [5 à 8]. Strauss et coll. [9] pour étudier les tétraalcoxygermanes Ge(OR)<sub>4</sub> (R = n-amyl, n-hexyl, n-octyl, cyclohexyl, phényl), ont effectué les calculs de moment dipolaire en prenant arbitrairement pour polarisation atomique 5, ou 10 ou 15% de la réfraction moléculaire  $R_D$ , assimilée par les auteurs à la polarisation électronique. Maijs, Strauss et Zueva situent la polarisation atomique des tétraalcoxygermanes entre 7.02 et 17.26 cm<sup>3</sup> [10].

On peut obtenir une valeur exacte de la polarisation atomique dans le cas des tétraalkylgermanes GeR<sub>4</sub> (R = méthyl, éthyl, n-butyl), cette série de composés symétriques ayant un moment dipolaire nul. Dans ces conditions on a  $P_A = P_{2\infty} - P_E$ . Les polarisations électroniques  $P_E$  de ces composés ont été déterminées par mesures de dispersion de l'indice de réfraction dans le visible, tandis que les polarisations totales  $P_{2\infty}$  ont été obtenues par mesures de permittivités diélectriques et de densités en solution benzénique et dioxannique (Tableaux 1 et 2).

Pour le tétraméthylgermane on remarque une polarisation atomique de  $4.5 \pm 1$  cm<sup>3</sup>, alors qu'avec les termes supérieurs (éthyl et butyl) elle est de l'ordre de  $8 \pm 1$  cm<sup>3</sup>. Par contre, dans le cas des isologues siliciés, la polarisation atomique des tétraalkylsilanes qui est de 3 cm<sup>3</sup> [11] pour le tétraméthylsilane, augmente faiblement avec le nombre d'atomes de carbone [12].

Pour évaluer la polarisation atomique du germanium dans les oxydes de

TABLEAU 1  
POLARISATIONS ATOMIQUES DE TETRAALKYLGERMANES

	$\alpha$	$\beta$	$P_{2\infty}$ (cm <sup>3</sup> )	$P_E$ (cm <sup>3</sup> )	$(P_A \pm 1)$ (cm <sup>3</sup> )
<i>Solvant: benzène</i>					
Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	-0.24	-0.09	35.64	31.11	4.5
Ge(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	-0.10	-0.05	58.02	49.09	9.0
Ge(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	-0.05	-0.07	93.53	85.84	7.5
<i>Solvant: dioxanne</i>					
Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	-0.17	0.06	35.63	31.11	4.5
Ge(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	0.00	0.07	56.53	49.09	7.5
Ge(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	-0.06	0.16	94.91	85.84	9.0

TABLEAU 2

INDICES DE REFRACTION POUR  $\lambda = 5893, 5461$  ET  $4360$  Å ET POLARISATIONS ELECTRONIQUES A  $25^\circ\text{C}$  DE TETRAALKYLGERMANES ET D'OXYDES DE TRIALKYLGERMYLE

	$n$ (5893 Å)	$n$ (5461 Å)	$n$ (4360 Å)	$n$ ( $\lambda \rightarrow \infty$ )	$P_E$ (cm <sup>3</sup> )
Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	1.39682	1.38764	1.38554	1.37571	31.11
Ge(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	1.45220	1.44290	1.44062	1.42976	49.09
Ge(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	1.46605	1.45672	1.45467	1.44471	85.84
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ge] <sub>2</sub> O	1.44106	1.43148	1.42855	1.43412	52.16
[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Ge] <sub>2</sub> O	1.47118	1.46159	1.45916	1.44896	78.46
[n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> Ge] <sub>2</sub> O	1.47374	1.46378	1.46145	1.45051	105.70

trialkylgermyle nous avons utilisé une méthode particulière qui s'applique généralement aux déterminations à l'état gazeux. La polarisation totale est donnée par la relation de Debye:

$$P = P_E + P_A + \frac{4\pi N}{3} \cdot \frac{\mu^2}{3kT},$$

soit en multipliant par  $T$

$$PT = (P_E + P_A)T + \frac{4\pi N\mu^2}{9k}$$

Si on trace la courbe  $PT = f(T)$ , la pente  $\frac{\partial(PT)}{\partial T}$  donne la valeur de  $P_E + P_A$ .

Habituellement la polarisation atomique est très faible par rapport à la polarisation électronique (quelques %), et sa mesure n'est possible qu'à la condition d'utiliser un large domaine de température de l'ordre d'une centaine de degrés. Cependant, si les polarisations atomiques sont élevées et les polarisations électroniques relativement faibles, on peut réduire l'intervalle de température. Nous avons choisi pour cette étude les oxydes de triméthyl- et de triéthylgermyle, molécules contenant deux atomes de germanium, assez petites pour que la polarisation électronique soit faible.

Nous avons déterminé la polarisation totale des solutés (extrapolée pour la dilution infinie), en solution diluée ( $\omega_2 = 0.01 - 0.07$ ) à  $25, 45$  et  $65^\circ\text{C}$ . La polarisation électronique  $P_E$  a été mesurée par dispersion de l'indice de réfraction dans le visible (Tableau 2).

La pente de la droite  $PT = f(T)$  nous permet d'atteindre la polarisation optique  $P_E + P_A$  des oxydes de triméthyl- et de triéthylgermyle; on trouve  $P_A = 24 \pm 3 \text{ cm}^3$ .

Sur le Tableau 3 figurent l'ensemble des résultats expérimentaux et les moments dipolaires des oxydes de trialcylgermyle, en tenant compte de cette valeur de  $P_A$ . On remarque les écarts très importants entre nos résultats et les moments dipolaires publiés par des auteurs n'ayant pas tenu compte de la polarisation atomique.

Pour les composés siliciés analogues, la polarisation atomique est de  $9.5 \text{ cm}^3$  pour l'oxyde de triméthylsilyle et de  $9.8 \text{ cm}^3$  pour l'oxyde de triéthylsilyle [11]. On constate que la polarisation atomique des oxydes de triméthyl- et de triéthylgermyle est particulièrement élevée ( $24 \text{ cm}^3$ ), et ne peut être négligée (ou

TABLEAU 3  
MOMENTS ELECTRIQUES D'OXYDES DE TRIALKYLGERMYLE

	T (°C)	$\alpha$	$\beta$	$P_{2\infty}$ (cm <sup>3</sup> )	$P_E$ (cm <sup>3</sup> )	$P_A$ (cm <sup>3</sup> )	( $\mu \pm 0.1$ ) (D)
<i>Solvant: benzène</i>							
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ge] <sub>2</sub> O	25	0.66	-0.31	93.71	52.16		0.93 <sup>a</sup>
	45	0.60	-0.31	92.96	—	24 ± 3	0.94
	65	0.58	-0.34	91.78	—		0.93
[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Ge] <sub>2</sub> O	25	0.48	-0.26	118.71	78.46		0.89 <sup>b</sup>
	45	0.46	-0.28	117.77	—	24 ± 2	0.89
	65	0.40	-0.27	116.78	—		0.89
[(n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> Ge] <sub>2</sub> O	25	0.27	-0.13	148.16	105.70	(24)	0.95
<i>Solvant: dioxanne</i>							
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ge] <sub>2</sub> O	25	0.83	-0.20	90.17	52.16	(24)	0.83
[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Ge] <sub>2</sub> O	25	0.70	-0.13	119.94	78.46	(24)	0.92
[(n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> Ge] <sub>2</sub> O	25	0.37	0.00	142.82	105.70	(24)	0.80

<sup>a</sup> Litt. [6]  $\mu = 1.41$  D à 25° C, pour  $P_E + P_A = R_D = 52.28$  cm<sup>3</sup>. <sup>b</sup> Litt. [6]  $\mu = 1.35$  D à 25° C, pour  $P_E + P_A = R_D = 79.10$  cm<sup>3</sup>.

supposée incluse dans le terme  $R_D$ ) si l'on veut obtenir une valeur significative des moments électriques de ces molécules.

### Partie expérimentale

Le tétraméthylgermanium est préparé par méthylation du tétrachlorure de germanium au moyen de l'iodure de méthylmagnésium en utilisant une solution d'oxyde de butyle dans le xylène sec [13].

Le tétraéthyl- et le tétra-n-butylgermanium sont obtenus par alkylation du tétrachlorure de germanium à partir du chlorure d'alcoyl-magnésium correspondant en solution dans l'éther, et les oxydes de trialkylgermyle par hydrolyse basique des chlorures correspondants [14].

Tous les moments dipolaires ont été mesurés à 25° C en solution benzénique et dioxannique sur un dipolmètre WTW DMO1. En outre, pour la détermination de la polarisation atomique des oxydes de trialkylgermyle, nous avons mesuré la polarisation totale et le moment dipolaire à 45 et 65° C en solution benzénique. Les polarisations moléculaires totales des solutés extrapolées pour la dilution infinie ( $P_{2\infty}$ ) ont été calculées par la méthode d'Halverstadt et Kumler [15]. Dans les Tableaux 1 et 3 nous avons:

$$\alpha = \left( \frac{d\epsilon}{d\omega_2} \right)_{\omega_2 \rightarrow 0} \quad \text{et} \quad \beta = \left( \frac{dv}{d\omega_2} \right)_{\omega_2 \rightarrow 0}$$

$\epsilon$  étant la permittivité diélectrique,  $\omega_2$  la fraction massique du soluté et  $v$  le volume massique.

Les indices de réfraction ont été mesurés à la même température avec un réfractomètre de Pulfrich pour la raie jaune du sodium à 5893 Å et pour les raies verte et violette du mercure situées respectivement à 5461 et 4360 Å.

La polarisation électronique  $P_E = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$  a été obtenue par extrapolation

de la réfraction molaire  $R(\lambda)$  pour  $\lambda \rightarrow \infty$  en supposant  $(n^2 - 1)/(n^2 + 2) = f(1/\lambda^2)$ .

## Bibliographie

- 1 J.G. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 56 (1934) 2360.
- 2 I.E. Coop et L.E. Sutton, J. Chem. Soc., (1938) 1269.
- 3 G.N. Kartsev, Ya K. Syrkin et V.F. Mironov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk, 5 (1960) 948.
- 4 C.P. Smyth, Dielectric Behavior and structure, McGraw-hill Book Company, Inc. London, 1955, p. 420.
- 5 D.F. Van de Vondel, J. Organometal. Chem., 3 (1965) 400.
- 6 C.W.N. Cumper, A. Melnikoff et A.I. Vogel, J. Chem. Soc., A, (1966) 246.
- 7 K. Ulbricht, V. Vaisarova, V. Bazant et V. Chvalovsky, J. Organometal. Chem., 13 (1963) 343.
- 8 V. Vaisarova, J. Hetfléjš et V. Chvalovsky, J. Organometal. Chem., 22 (1969) 395.
- 9 I. Strauss, L. Maijs, G.Ya Zueva et G.V. Borisyuk, Bull. Acad. Sci. Latvian SSR, (1971) 40.
- 10 L. Maijs, I. Strauss, G.Ya Zueva, Latv. PSR. Zinat. Akad. Vestis., Kim. Ser, 3 (1972) 295.
- 11 M. Bordeaux, J. Dedier, E. Frainnet, J.P. Fayet et P. Mauret, J. Organometal. Chem., 59 (1973) 125.
- 12 A.P. Altschuller et L. Rosenblum, J. Amer. Chem. Soc., 77 (1955) 272.
- 13 R.C. Job et D. Curis, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 8 (1972) 251.
- 14 M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, The Organic Compounds of Germanium, Wiley—Interscience, New-York, 1971.
- 15 J.F. Halverstadt et W.D. Kumler, J. Amer. Chem. Soc., 64 (1942) 2988.