

Journal of Organometallic Chemistry, 140 (1977) 145–150
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

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

II *. INFLUENCE DU SOLVANT SUR LES POLARISATIONS ATOMIQUES DES OXYDES DE TRIALKYLGERMYLE: DETERMINATION PAR DIPOLEMETRIE DES ANGLES GeOC et GeOGe

JEAN PIERRE FAYET et DANIELLE MERMILLOD-BLARDET

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

GABRIEL DOUSSE et SUZY RICHELME

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

(Reçu le 27 mai 1977)

Summary

The dipole moments of trialkylalkoxygermanes, phenoxy- and *p*-chloro-phenoxygermanes of the type $\text{R}_3\text{GeOR}'$ with $\text{R} = \text{Me, Et, Pr, Bu}$, and $\text{R}' = \text{Me, t-Bu, Ph, } p\text{-ClPh}$, and also the trialkylgermyl oxide compounds of the type $\text{R}_3\text{GeOGeR}_3$ with $\text{R} = \text{Me, Et, Pr}$, have been determined in both cyclohexane and benzene. As a result of studies at various temperatures (25,45,65°C) we were able to measure the atomic polarization. These data indicate an important variation with the nature of the solvent. It is observed that oxygen valence angles change with the nature of the substituents and that the moments of the R_3GeO groups are modified only slightly irrespective of the nature of R or the solvent.

Résumé

A partir de solutions dans le benzène et le cyclohexane, on a déterminé les moments dipolaires des trialkylalkoxygermanes, phénoxy- et *p*-chlorophénoxygermanes de type $\text{R}_3\text{GeOR}'$ avec $\text{R} = \text{Me, Et, Pr, Bu}$ et $\text{R}' = \text{Me, t-Bu, Ph, } p\text{-ClPh}$, puis des oxydes de trialkylgermyle de type $\text{R}_3\text{GeOGeR}_3$ avec $\text{R} = \text{Me, Et, Pr}$. Par une étude en température (25,45,65°C) nous avons pu mesurer la polarisation atomique et mettre en évidence son importante variation avec la nature du solvant. Si le moment des groupes R_3GeO est peu modifié quelque soit R et quelque soit le solvant, par contre l'angle de valence de l'oxygène varie nettement avec la nature des substituants.

* Pour la partie I voir réf. 4.

Dans le cadre d'une étude par dipolemétrie [1-4] des dérivés du groupe IVB de type XOX ou XOY, nous avons montré que à partir des éléments de la troisième période il est indispensable de tenir compte de la polarisation atomique ou de déformation pour le calcul du moment dipolaire et la détermination de l'angle valentiel de l'oxygène. Après avoir examiné les éthers-oxydes, les silanes et dérivés contenant les motifs SiOC ou SiOSi [2,3] nous avons plus récemment mesuré la polarisation atomique des dérivés organiques du germanium du type R_4Ge et ceux contenant le motif $GeOGe$ [4].

Pour les oxydes de trialkylgermyle en solution benzénique la polarisation atomique s'est révélée particulièrement importante (24 ml). Il nous a paru intéressant de rechercher si la nature du solvant pouvait influencer sur cette grandeur. Pour cela, nous avons déterminé dans le cyclohexane la polarisation totale des solutés, extrapolée pour la dilution infinie; on effectue les mesures en solution diluée ($\omega_2 = 0.01-0.07$), à trois températures (25, 45 et 65°C). La pente de la droite $PT = f(T)$ permet alors d'atteindre la polarisation optique $P_E + P_A$. Nous avons ensuite mesuré la polarisation électronique P_E par dispersion de l'indice de réfraction dans le visible [4] et déduit la polarisation atomique.

Nous avons rassemblé les résultats dans le Tableau 1. On constate que la polarisation atomique qui était de 24 ± 2 ml pour l'oxyde de triéthylgermyle dans le benzène est seulement de 12 ± 2 ml dans le cyclohexane. Ces valeurs montrent qu'il y a une variation importante de la polarisation atomique en fonction de la nature du solvant. On note que la polarisation atomique la plus faible correspond au solvant ayant la permittivité diélectrique la plus basse.

La polarisation atomique élevée apparaissant dans le benzène ne semble pas due à la formation d'une complexe par transfert de charge entre ce dernier et les oxydes de trialkylgermyle; les spectres électroniques de solutions cyclohexaniques de benzène ne sont pas modifiés en présence d'oxyde de trialkylgermyle, les domaines de concentration recouvrant partiellement ceux qui ont été utilisés pour les mesures de permittivité. Ainsi, pour la détermination des moments dipolaires de ces molécules la polarisation atomique se révèle un facteur non négligeable et les conclusions structurales déduites de calculs ne tenant

TABLEAU 1.

MOMENTS DIPOLAIRES DES OXYDES DE TRIALKYLGERMYLE
Solvant cyclohexane

	T (°C)	α	β	$P_{2\infty}$ (ml)	P_E (ml)	P_A (ml)	$\mu \pm 0.1$ (D)
[(CH ₃) ₃ Ge] ₂ O	25	0.61 ₂	-0.50 ₀	87.36	52.16	10 ± 4	1.09
	45	0.55 ₄	-0.50 ₀	86.17			
	65	0.51 ₅	-0.52 ₆	84.36			
[(C ₂ H ₅) ₃ Ge] ₂ O	25	0.48 ₀	-0.42 ₀	112.73	78.46	12 ± 2	1.04
	45	0.44 ₂	-0.43 ₀	111.38			
	65	0.42 ₃	-0.45 ₇	110.10			
[(C ₃ H ₇) ₃ Ge] ₂ O	25	0.41 ₅	-0.37 ₀	139.75	105.70	13 ± 4	1.04
	45	0.39 ₂	-0.38 ₄	138.82			
	65	0.36 ₀	-0.39 ₃	137.26			

αP_A calculé entre 25 et 65°C. Erreur estimée en fonction du nombre de de mesures ayant permis le calcul de α et β

pas compte de la polarisation atomique seraient erronées, en particulier pour l'étude de l'angle valentiel de l'oxygène.

Nous avons déjà mis en évidence les variations que subit cet angle dans les éthers [1], les trialkylalcoxysilanes et les hexaalkyldisiloxanes [2,3].

Pour étudier les variations de l'angle valentiel de l'oxygène dans les trialkylalcoxygermanes et les oxydes de trialkylgermyle, nous avons d'abord évalué les moments du groupe R_3GeO par une méthode proposée par Mauret et coll. [5], que nous avons également appliquée à l'étude des éthers-oxydes [1] ainsi qu'à celle des dérivés organosiliciés [2,3]. Rappelons brièvement les hypothèses utilisées pour ce calcul:

(1) L'orientation et la valeur du moment du groupe $Me-O$ dans l'anisole et le *p*-chloroanisole sont les mêmes que dans l'oxyde de méthyle: on trouve pour $\mu(Me-O)$, un moment égal à 1.20 D à partir de l'angle $COC\ 111^\circ\ 43'$ [6]; $\mu(Me_2O)$ 1.35 D [1].

(2) Les moments de groupes PhO et *p*- ClC_6H_4O dans $PhOGeR_3$ et *p*- $ClC_6H_4OCeR_3$ sont identiques à ceux calculés dans le cas de $PhOMe$ et *p*- ClC_6H_4OMe (nous avons admis que ces moments sont dirigés de l'oxygène vers le groupe phényle [7]).

(3) Lorsqu'on remplace le groupement PhO par *p*- ClC_6H_4O , l'angle $GeOC_{ar}$ reste le même.

(4) Dans l'anisole et le *p*-chloroanisole l'angle $C_{ar}O\ C_{al}$ est supposé égal à celui obtenu dans le *p*-diméthoxybenzène à l'état cristallin, soit 121° [8].

A partir des moments dipolaires expérimentaux de l'anisole et du *p*-chloroanisole dans le benzène à $25^\circ C$, nous avons déterminé les moments des groupes $Ph-O$: 0.14 ± 0.04 D et *p*- $ClPh-O$: 1.44 ± 0.01 D [1]. Nous avons mesuré (Tableau 2) les moments dipolaires de l'anisole et du *p*-chloroanisole dans le cyclohexane à $25^\circ C$ et nous en avons déduit les moments de groupes $Ph-O$: 0.16 ± 0.04 D et *p*- $ClPh-O$: 1.47 ± 0.01 D.

Les hypothèses 2 et 3 et les résultats obtenus précédemment nous ont permis de calculer le moment dipolaire du groupe R_3Ge-O ainsi que la valeur de l'angle $GeOC_{ar}$ correspondant, à partir du système de deux équations à deux inconnues provenant de l'expression des moments dipolaires, respectivement μ et μ' , des composés de la forme $PhOGeR_3$ et *p*- $ClC_6H_4OGeR_3$.

$$\mu^2 = \mu^2(PhO) + \mu^2(R_3GeO) - 2 \mu(PhO) \mu(R_3GeO) \cos(GeOC_{ar})$$

$$\mu'^2 = \mu^2(p-ClC_6H_4O) + \mu^2(R_3GeO) - 2 \mu(p-ClC_6H_4O) \mu(R_3GeO) \cos(GeOC_{ar})$$

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 3

Pour calculer les angles de valence de l'oxygène dans quelques trialkylalcoxy-

TABLEAU 2

MOMENTS DIPOLAIRES DES L'ANISOLE ET LE *p*-CHLOROANISOLE
Solvant cyclohexane. T $25^\circ C$

	α	β	$P_{2\infty}$ (ml)	RM_D (ml)	$\mu \pm 0.01$ (D)
Anisole	1.44	-0.22	66.77	32.88	1.29
<i>p</i> -Chloroanisole	3.38	-0.41	147.74	37.57	2.32

TABLEAU 3
MOMENTS DIPOLAIRES DES PHENOXY- ET *p*-CHLOROPHENOXY-GERMANES

Composés	Solvant cyclohexane		Solvant benzène	
	μ_{exp} (D)	$\mu(\text{R}_3\text{Ge}-\text{O})$ (D)	μ_{exp} (D)	$\mu(\text{R}_3\text{Ge}-\text{O})$ (D)
	(avec $P_A = 6$ ml)		(avec $P_A = 12$ ml)	
$(\text{CH}_3)_3\text{GeOC}_6\text{H}_5$	2.22	2.06 ± 0.05	2.18	2.04 ± 0.05
$(\text{CH}_3)_3\text{GeOC}_6\text{H}_4\text{Cl}$	3.51			
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeOC}_6\text{H}_5$	2.31	2.17 ± 0.05	2.18	2.04 ± 0.05
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeOC}_6\text{H}_4\text{Cl}$	3.52			
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{GeOC}_6\text{H}_5$	2.19	2.01 ± 0.05	2.18	2.04 ± 0.05
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{GeOC}_6\text{H}_4\text{Cl}$	3.58			
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{GeOC}_6\text{H}_5$			2.18	
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{GeOC}_6\text{H}_4\text{Cl}$			3.48	

germanes et oxydes de trialkylgermyle, nous admettrons en première approximation que le moment du groupe R—O est le même dans les éthers-oxydes et dans les alcoxygermanes correspondants et que les moments des groupes $\text{R}_3\text{Ge}-\text{O}$ se conservent quand on passe d'un phénoxygermane à un alcoxygermane aliphatique et à un oxyde de trialkylgermyle.

A partir de valeurs précédemment déterminées $\mu(\overline{\text{Me}-\text{O}})$ 1.20 D, $\mu(\overline{\text{t-Bu}-\text{O}})$ 1.30 ± 0.04 D dans le benzène et $\mu(\overline{\text{R}_3\text{Ge}-\text{O}})$ dans le benzène et le cyclohexane (Tableau 3), nous avons calculé les angles de l'oxygène de quelques trialkylalcoxygermanes et des oxydes de trialkylgermyle (Tableau 4).

On constate que la moyenne des angles GeOCH_3 se situe à 127° et que le remplacement du groupe méthyle par un groupe *t*-butyle provoque une ouverture notable de l'angle GeOC . Une évolution semblable a déjà été observée dans le cas des éthers-oxydes [1] et des dérivés du silicium [2,3].

TABLEAU 4
ANGLES GeOC_{21} ($\pm 3^\circ$)

Solvant benzène		
$(\text{CH}_3)_3\text{GeOCH}_3$	125	} 127
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeOCH}_3$	129	
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{GeOCH}_3$	126	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeO-t-C}_4\text{H}_9$	144	
ANGLES GeOGe ($\pm 3^\circ$)		
	Solvant cyclohexane	Solvant benzène
$(\text{CH}_3)_3\text{GeOGe}(\text{CH}_3)_3$	149.5	154
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeOGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	152	155
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{GeOGe}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$	150	153

Pour les oxydes de trialkylgermyle que nous avons étudiés, l'angle valentiel de l'oxygène (150–154°) est un peu inférieur à celui des homologues siliciés déterminés par la même méthode [2].

On peut remarquer que l'angle mesuré à l'état gazeux par diffraction électronique sur l'oxyde de triméthylgermyle est de 141° [9]; un écart analogue se retrouve avec les composés siliciés [2,10]

Remarquons enfin que les molécules présentant une polarisation atomique aussi importante sont assez rares. Coop et Sutton [11] ont montré que les acétylacétonates métalliques présentaient une polarisation atomique très élevée, conséquence d'une grande déformabilité par le champ électrique de mesure. Pour les composés que nous venons d'étudier, l'importance de la polarisation atomique et sa variation en fonction des solvants traduisent également une flexibilité moléculaire appréciable.

Partie expérimentale

Les caractéristiques physiques des composés étudiés sont identiques à celles de la littérature [12]. Pour la détermination des moments dipolaires en solution benzénique et cyclohexanique, nous avons utilisé la méthode d'Halverstadt et Kumler [14], avec:

$$\alpha = \left(\frac{d\epsilon}{d\omega_2} \right)_{\omega_2 \rightarrow 0} \text{ et } \beta = \left(\frac{d\nu}{d\omega_2} \right)_{\omega_2 \rightarrow 0} \text{ avec } 0.01 < \omega_2 < 0.07$$

ϵ étant la permittivité diélectrique, ω_2 la fraction massique du soluté et ν le volume massique.

Les trialkylalcoxygermanes, les phénoxy- et *p*-chlorophénoxy-germanes étant très facilement hydrolysables, les préparations des solutions ont été effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère d'azote R. Les moments dipolaires ainsi que les principales valeurs expérimentales permettant d'y accéder sont rassemblés dans les Tableaux 5 et 6.

TABLEAU 5

MOMENTS DIPOLAIRES DES PHENOXY- ET *p*-CHLOROPHENOXY-GERMANES

	α	β	$P_{2\infty}$ (ml)	P_E (ml)	$\mu \pm 0.02$ (D)
<i>Solvant cyclohexane: T 25°C (P_A = 6 ml)</i>					
(CH ₃) ₃ GeOC ₆ H ₅	2.11	-0.32	158.80	52.40	2.22
(CH ₃) ₃ GeOC ₆ H ₄ Cl	4.41	-0.41	314.84	57.07	3.51
(C ₂ H ₅) ₃ GeOC ₆ H ₅	2.01	-0.38	180.57	65.63	2.31
(C ₂ H ₅) ₃ GeOC ₆ H ₄ Cl	3.90	-0.46	329.97	70.22	3.52
(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₃ GeOC ₆ H ₅	1.58	-0.34	183.11	79.25	2.19
(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₃ GeOC ₆ H ₄ Cl	3.52	-0.42	351.53	83.84	3.58
<i>Solvant benzène: T 25°C (P_A = 12 ml)</i>					
(CH ₃) ₃ GeOC ₆ H ₄ Cl	4.38	-0.34	260.73	57.07	3.06
(C ₂ H ₅) ₃ GeOC ₆ H ₅	2.24	-0.24	174.65	65.63	2.18
(C ₂ H ₅) ₃ GeOC ₆ H ₄ Cl	4.83	-0.35	328.81	70.22	3.47
(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₃ GeOC ₆ H ₅	1.89	-0.19	188.77	79.25	2.18
(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₃ GeOC ₆ H ₄ Cl	4.13	-0.27	341.66	83.84	3.47
(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃ GeOC ₆ H ₅	1.69	-0.17	205.00	95.77	2.18
(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃ GeOC ₆ H ₄ Cl	3.67	-0.20	360.91	100.60	3.48

TABLEAU 6

MOMENTS DIPOLAIRES DES TRIALKYLALCOXYGERMANES

Solvant benzène; T 25°C ($P_A = 12$ ml)

	α	β	$P_{2\infty}$ (ml)	P_E (ml)	$\mu \pm 0.02$ (D)
$(CH_3)_3GeOCH_3^a$	2.04	-0.14	101.57	32.62	1.67
$(C_2H_5)_3GeOCH_3$	1.59	-0.23	109.12	45.77	1.58
$(n-C_3H_7)_3GeOCH_3$	1.27	-0.12	126.65	59.39	1.64
$(C_2H_5)_3GeO(t-C_4H_9)$	0.80	-0.16	103.17	59.69	1.24

 $^a \mu = 1.73$ D [13].

Les polarisations électroniques ont été déterminées pour les oxydes de trialkylgermyle à partir des mesures de dispersion de l'indice de réfraction dans le visible [4]. En utilisant pour le groupe R'O, l'approximation $P_E + P_A = R_D$ (calculé), la polarisation optique des alcoxygermanes peut s'exprimer par la relation:

$$[P_E + P_A]_{R_3GeOR'} = \frac{1}{2}[P_E + P_A]_{R_6Ge_2O} + [R_D]_{R'O}$$

Bibliographie

- 1 M.C. Vertut, J.P. Fayet, P. Mauret, M. Bordeau, J. Dedier et E. Frainnet, Bull. Soc. Chim. Fr., (1972) 166.
- 2 M. Bordeau, J. Dedier, E. Frainnet, J.P. Fayet et P. Mauret, J. Organometal. Chem., 59 (1973) 125
- 3 M. Bordeau, J. Dedier, E. Frainnet, J.P. Fayet et P. Mauret, J. Organometal. Chem., 61 (1973) 91.
- 4 D. Mermillod-Blardet, J.P. Fayet, P. Mauret, G. Dousse et S. Richelme, J. Organometal. Chem., 122 (1976) 35.
- 5 P. Mauret, A. Abadie, R. Calas et J. Valade, Bull. Soc. Chim. Fr. (1967) 1221.
- 6 U. Blukis, P.H. Kasai et R.J. Myers, J. Chem. Phys., 38 (1963) 2753.
- 7 H. Lumbroso et G. Dumas, Bull. Soc. Chim. Fr., 5 (1955) 651.
- 8 T.H. Goodwin, M. Przybylska et J.M. Robertson, Acta, Crystallogr., 3 (1950) 279.
- 9 L.V. Vilkov et N.A. Tatasenko, Zh. Strukt. Khim., 10 (1969) 1102.
- 10 B. Csakvari, Zs. Wagner, P. Gomory, G.C. Mislhoff, F. Rozsondaz et I. Hargittai, J. Organometal. Chem., 107 (1976) 287.
- 11 I.E. Coop et L.E. Sutton, J. Chem. Soc., (1938) 1269.
- 12 M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, The Organic Compounds of Germanium, Wiley-Interscience, New-York, 1971.
- 13 C.W.N. Cumper, A. Melnikoff et A.I. Vogel, J. Chem. Soc., A (1966) 246.
- 14 J.F. Halverstadt et W.D. Kumler, J. Amer. Chem. Soc., (1942) 2988.