

SPECTRES DE VIBRATION DE COMPOSES ORGANIQUES DES ELEMENTS DE LA COLONNE IV B

XII* - ORGANOPOLYGERMANES

Annette MARCHAND* et Pierre GERVAL (avec la collaboration technique de M.H. SOULARD) ; Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain, associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 TALENCE - FRANCE -

Pierre RIVIERE et Jacques SATGE (avec la collaboration technique de S. RICHELME) ; Laboratoire de Chimie des Organominéraux, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077 TOULOUSE - FRANCE -

⋮

GRUPE DE RECHERCHE COORDONNEES (GRECO) DE LA FEDERATION DES LABORATOIRES ORGANOMETALLIQUES DU SUD, (France).

(Reçu le 1er août 1978)

Summary

An investigation and interpretation is presented of the infra-red and Raman vibrational spectra of sixteen organic compounds with a Ge-Ge bond. Some compounds of these series were specifically synthesized for this study. An assignment can be given to most observed bands. Particular attention is given to the discussion of the position of vibration frequencies $\nu(\text{Ge-Ge})$ and $\nu(\text{Ge-H})$. From a comparison of the $\nu(\text{SiH})$ and $\nu(\text{GeH})$ frequencies it may be stated that the $(p \rightarrow d)_{\pi}$ and $(d-d)_{\pi}$ interactions which can occur in some compounds are weaker in the case of digermanes than for disilanes.

* Pour parties X et XI voir réf. 1 et 2.

Résumé

Les spectres de vibration infrarouges et Raman de seize composés organiques comportant la liaison Ge-Ge ont été examinés et interprétés. Certains de ces dérivés ont été spécialement synthétisés en vue de cette étude. La majorité des bandes observées a reçu une attribution. La position des vibrations $\nu(\text{Ge-Ge})$ et $\nu(\text{Ge-H})$ a été particulièrement discutée. La comparaison entre les fréquences $\nu(\text{SiH})$ et $\nu(\text{GeH})$ a permis d'établir que les interactions $(p \rightarrow d)_{\pi}$ et $(d-d)_{\pi}$ qui peuvent intervenir dans certains de ces composés sont moins importantes dans le cas des digermanes que dans celui des disilanes.

INTRODUCTION

Dans le cadre d'une étude comparative des spectres de vibration des dérivés organométalliques de la colonne IV_B , nous nous sommes intéressés à une série de digermanes symétriques et dissymétriques récemment synthétisés (cf. partie expérimentale et [3]). Notre but était de mettre en évidence les bandes caractéristiques de ces composés et en particulier d'identifier la vibration $\nu(\text{Ge-Ge})$, d'établir une comparaison avec leurs isologues siliciés et éventuellement de généraliser les résultats à d'autres molécules renfermant un groupe Ge-Ge.

La liste des composés étudiés est donnée dans le tableau 1; les résultats expérimentaux et les attributions proposées sont indiquées dans les tableaux 2 à 7.

Au cours de la discussion, nous envisagerons la détermination des vibrations des divers substituants du germanium : phényles, éthyles et méthyles. Nous identifierons ensuite les modes $\nu(\text{Ge-Ge})$ et ceux relatifs au groupe GeH. Une étude comparative des vibrations $\nu(\text{MH})$ ($M = \text{Si}$ ou Ge) nous conduira à une discussion des effets des interactions $p_{\pi}-d_{\pi}$ et $d_{\pi}-d_{\pi}$ dans des disilanes et des digermanes.

Tableau 1

Liste des composés étudiés

I	$(\text{Ph}_3\text{Ge})_2$	IX	$(\text{Me}_2\text{PhGe})_2$
II	$(\text{HPh}_2\text{Ge})_2$	X	$(\text{MePh}_2\text{Ge})_2$
III	$(\text{Et}_3\text{Ge})_2$	XI	$\text{HMe}_2\text{GeGePh}_2\text{H}$
IV	$(\text{HEt}_2\text{Ge})_2$	XII	$\text{Et}_3\text{GeGePh}_3$
V	$(\text{HEt}_2\text{Ge})_2\text{GeEt}_2$	XIII	$(\text{Et}_2\text{PhGe})_2$
VI	$(\text{HEt}_2\text{GeGeEt}_2)_2$	XIV	$\text{nBu}_3\text{GeGePh}_3$
VII	$\text{Me}_3\text{GeGePh}_3$	XV	$[(\text{nC}_6\text{H}_{13})_2\text{PhGe}]_2$
VIII	$\text{Me}_2\text{PhGeGePh}_3$	XVI	$(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{PhGe})_2$

I - Vibrations des groupes phényles liés au germanium.

Les attributions* des vibrations du noyau benzénique présent dans les composés I, II et VII à XVI ont été faites par comparaison avec les résultats des toluènes hydrogéné et deutérié [4] et de différents dérivés phénylés du silicium [1,5,6] ou du germanium [7-9]. Les notations employées sont celles de WILSON [10].

a) Vibrations du noyau benzénique

Comme la plupart des vibrations fondamentales du noyau benzénique sont peu modifiées quand on passe de $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}-$ à $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}-$ ou $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ge}-$, les attributions du toluène peuvent être conservées.

Nous avons identifié sur les spectres des douze digermanes comportant un ou plusieurs phényles les bandes correspondant aux vibrations fondamentales

* Nous remercions vivement Mademoiselle C. GARRIGOU-LAGRANGE pour ses précieux conseils lors de la discussion des dérivés phénylés.

tales dont nous donnons la moyenne des fréquences et leur attribution sur le tableau 2.

Nous affectons au mode ν_{19b} les bandes observées en infrarouge respectivement à 1423 et 1431 cm^{-1} pour les dérivés I et II. Dans les composés présentant un groupe alkyle, on note, dans ce domaine de fréquences, d'intense absorptions qui ont pour origine la vibration ν_{19b} superposée aux déformations antisymétriques $\delta_a(\text{CH}_3)_{\text{Ge}}$ (VII à XI) ou aux déformations $\delta(\text{CH}_2)$ (III à VI et XII à XVI).

En accord avec SAFFIOTI [11], nous avons retenu pour le mode ν_3 I suite à 1302 \pm 4 cm^{-1} . La suite peu intense pointée seulement pour les triphényl- et diphényldigermanes à 1262 \pm 3 cm^{-1} nous paraît provenir de la combinaison $\nu_{10a} + \nu_{16b}$ par analogie avec les styrènes [12].

b) Vibrations couplées

Les vibrations benzéniques sensibles au substituant X, résultant dans le cas d'un composé $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ du couplage des vibrations ν_1 ou ν_{12} et ν_{6a} du benzène avec la vibration de valence $\nu(\text{CX})$, donnent lieu aux vibrations couplées notées ν_e, ν_d, ν_c , [13].

Chacune de ces vibrations peut éclater en deux ou trois composante selon la symétrie du dérivé étudié et le nombre de noyaux benzéniques liés au germanium (tableau 3) [6, 11].

Vibrations ν_e

Par analogie avec les phényldisilanes dans lesquels la vibration ν_{e1} avait été attribuée à une des absorptions les plus intenses du spectre située vers 1100 cm^{-1} , nous retenons pour le mode ν_{e1} les fortes bandes infrarouges observées pour tous les digermanes à 1088 \pm 4 cm^{-1} . Il leur correspond une raie Raman de fréquence voisine et qui est polarisée dans le cas des liquides. Cette interprétation s'accorde avec celle de MACKAY [14], CROSS [7] et DURIG [9] pour des organogermanes benzéniques.

Pour les composés VII et VIII, X à XIV présentant tous deux ou

Tableau 2 : Nombres d'onde (en cm^{-1}) des bandes infrarouges et Raman observées et attributions aux vibrations fondamentales du noyau benzénique et aux vibrations couplées. (notations de WILSON).

Infrarouge

3082 \pm 2,mf,v CH ; 3067 \pm 7,m, v CH ; 3049 \pm 7,m,v CH ; 3021 \pm 4,f,v CH ; 3006 \pm 6,f,v CH ; 1583 \pm 3,f,v 8a ;
 1482 \pm 4,mf,v 19a ; 1428 \pm 5^{*},F,v 19b ; 1334 \pm 4,f,v 14 ; 1302 \pm 4,f,v 3 ; 1189 \pm 3,mf,v 9a ; 1157 \pm 5,f,v 9b ;
 1094 \pm 2,m,v e2 ; 1088 \pm 4,F,v e1 ; 1066 \pm 6,f,v 15 ou v 18b ; 1022 \pm 8^{**},m,v 18a ; 1002 \pm 5,m,v 1 ou v 12 ;
 913 \pm 8,f,v 10b ; 855 \pm 6,f,v 10a ; 732 \pm 7,F,v 11 ; 696 \pm 5,F,v 4 ; 672 \pm 4, mf,v d2 ; 670 \pm 5,m,v d1 ; 618 \pm 2,f,v 6b ;
 465 \pm 5,F,v 16b ; 316 \pm 8,m,v c1 ; 309 \pm 4,f,v c2 .

Raman

3062 \pm 2,f,v CH ; 3048 \pm 5,F,v CH ; 3030 \pm 11,f,v CH ; 1583 \pm 5,F,v 8a ; 1569 \pm 5,mf,v 8b ; 1484 \pm 2,f,v 19a ;
 1333 \pm 5,f,v 14 ; 1304 \pm 3,f,v 3 ; 1188 \pm 4,m,v 9a ; 1157 \pm 5,m,v 9b ; 1094 \pm 2,f,v e2 ; 1086 \pm 5,m,v e1 ;
 1064 \pm 2,f,v 15 ou v 18b ; 1025 \pm 5^{**},F, v 18a ; 1000 \pm 5,FF v 1 ou v 12 ; 986 \pm 5,f,v 5 ; 918 \pm 10,mf,v 10b ; 857 \pm 7,f,v 10a
 735 \pm 5,f,v 11 ; 668 \pm 8,m, v d1 ; 617 \pm 4,m,v 6b ; 466 \pm 7,f,v 16b ; 320 \pm 10,mf,v c1 ; 310 \pm 5,f,v c2 .

Les valeurs données suivies de \pm ... correspondent à l'écart maximum entre les fréquences observées sur les douze composés phénylés - Les intensités sont des moyennes sur la série.

FF : très fort ; F : fort ; mf : moyennement fort ; m : moyen ; mf : moyennement faible ; f : faible ; rf : très faible.

* Fréquences attribuées aussi à $\delta_a(\text{CH}_3)_\text{Ge}$ et $\delta(\text{CH}_2)$

** Fréquences attribuées aussi à $\nu(\text{CH}_3)$ dans les composés possédant un groupe éthyle.

trois groupes phényles liés au germanium, nous observons un épaulement à $1094 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ qui aurait pour origine une deuxième vibration couplée ν_{e_2} . Ces bandes sont absentes des spectres de l'hexaphényldigermane I et du tétraphényldigermane II, peut-être en raison d'un encombrement stérique important.

Remarquons que ces deux dérivés, insolubles dans tous les solvants usuels, ont été étudiés à l'état solide.

Vibrations ν_d

MACKAY [14] affecte avec réserve aux vibrations couplées ν_d les deux suites de bandes à 675 ± 5 et $668 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ dans des triphénylgermanes, ce qui est en accord avec les résultats de DURIG [8].

Nous attribuons aux vibrations ν_{d_1} les suites de bandes infrarouge et Raman ($669 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$) ; ces dernières sont polarisées quand il s'agit de liquides.

Pour les composés en $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}-$, et pour le composé X, on observe seconde bande, de fréquence voisine, qui aurait pour origine la vibration attendue ν_{d_2} (tableau 3). L'éclatement de fréquences est faible comme dans les triphénylgermanes [8] et le triphénylarsenoxyde [11].

Vibrations ν_c

En accord avec des travaux antérieurs [9] nous retenons pour les vibrations couplées ν_{c_1} les suites observées en infrarouge à $317 \pm 9 \text{ cm}^{-1}$ et en Raman à $321 \pm 9 \text{ cm}^{-1}$. Dans la plupart des di- et triphényldigermanes, on note une autre bande correspondant à ν_{c_2} de fréquence voisine de 310 cm^{-1} (tableau 3). Ces résultats sont compatibles avec ceux de CROSS [7].

c) Vibrations de déformation Ge-C_3 et Ge-C_2

Si les vibrations d'allongement $\nu(\text{Ge-C}_6\text{H}_5)$ sont couplées avec certaines vibrations du noyau benzénique, il semble qu'il n'en soit pas de même pour les vibrations de déformation et de balancement des groupes GeC_2 et GeC_3 .

Tableau 3 Nombre d'onde (en cm^{-1}) des bandes attribuées aux vibrations couplées de douze digermées

	ν_{e1}	ν_{e2}	ν_{d1}	ν_{d2}	ν_{c1}	ν_{c2}
I	(Ph_3Ge) ₂	1086 mF 1090 m	668 mF 670 m	671 mF 676 mF	323 F 329 mF	308 F
VII	$\text{Me}_3\text{GeGePh}_3$	1086 mF 1084 mF	663 mF	667 f 668 m	323 F 316 m	305 f
XII	$\text{Et}_3\text{GeGePh}_3$	1085 F 1084 mF	663 F	669 f	318 m 319 mF	306 mF
XIV	$n\text{Bu}_3\text{GeGePh}_3$	1086 F 1082 m	668 F 662 mF	672 F	315 mF 326 mF	305 m 315 mF
VIII	$\text{Me}_2\text{PhGeGePh}_3$	1088 F 1082 m	661 m	668 mF	321 mF 322 m	313 F
II	(HPh_2Ge) ₂	1091 mF 1086 mF	667 F 667 mF		316 m 323 m	313 mF
X	(MePh_2Ge) ₂	1088 F 1086 m	671 mF 671 m	676 mF	325 F 330 m	306 m
XI	$\text{HPh}_2\text{GeGeMe}_2\text{H}$	1088 F 1087 mF	670 F 665 FP		309 m 310 mF	
IX	(Me_2PhGe) ₂	1087 m 1091 mF P	665 mF 671 mF P		309 F 314 F	
XIII	(Et_2PhGe) ₂	1087 F 1084 m	670 F 665 FP		308 m 312 F	
XV	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PhGe}]_2$	1085 mF 1084 F	666 FP		310 F 312 m	
XVI	($\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{PhGe}$) ₂	1084 F 1084 mF	668 f 663 FP		320 m 324 F	

Pour chaque composé, la première ligne correspond aux nombres d'onde des bandes observées en infrarouge, la seconde en Raman.

Pour l'hexaphényldigermâne I, nous attribuons aux vibrations de déformation $\delta'_5(\text{GeC}_3)$, $\delta_5(\text{GeC}_3)$ et au balancement $r(\text{GeC}_3)$ respectivement les bandes Raman situées à 225, 198 et 168 cm^{-1} . On observe également ces mouvements à des fréquences voisines pour l'hexaphényldigermoxane et le triphénylchlorogermâne dont nous avons également enregistré les spectres. Dans le dérivé II, nous retenons pour les déformation des groupes Ge-C₂ les bandes à 232, 196 et 177 cm^{-1} .

Pour les autres composés possédant un noyau aromatique nous n'identifierons pas ces vibrations qui sont souvent confondues avec celles d'autres substituants du germanium $\delta(\text{Ge-CH}_3)$, $\delta(\text{Ge-C}_2\text{H}_5)$, etc., et que nous caractériserons un peu plus loin.

d) Comparaison des dérivés aromatiques siliciés et germaniés

Il nous a paru intéressant de faire une comparaison des résultats obtenus pour les digermânes I, VII, IX et X et pour des disilanes possédant les mêmes substituants précédemment étudiés [6] ou récemment examinés.

Dans l'ensemble les fréquences des vibrations des groupes CH du noyau aromatique et celles des vibrations de cycle sont presque les mêmes pour les dérivés siliciés et germaniés.

On observe des diminutions de fréquences des vibrations couplées quand on passe du germanium au silicium : 15 cm^{-1} pour ν_e , 60 à 70 cm^{-1} pour ν_d et une vingtaine de cm^{-1} pour ν_c .

On sait que ces vibrations sont très sensibles à la nature du substituant X fixé sur le cycle benzénique puisque ν_e d'un dérivé silicié [6] se situe environ 100 cm^{-1} au-dessous des valeurs observées pour $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$ [15]

De façon générale, les fréquences des vibrations $\delta(\text{CH})$ à l'exception de ν_{9a} et ν_{9b} sont plus élevées dans le dérivé $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$ que dans les composés renfermant le groupe $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}$ ou $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}$. Il en est de même des vibrations de valence C-C ν_{8a} , ν_{8b} , ν_{14} , ν_{19a} et ν_{19b} .

Les fréquences des vibrations de déformation CH hors du plan ν_5 , ν_{11} , ν_{17a} , ν_{17b} s'élèvent légèrement alors que celle de la vibration ν_{11} s'abaisse de 20 cm^{-1} .

II - Vibrations des groupes éthyles liés au germanium

Les vibrations caractéristiques de groupes éthylés liés à un atome de germanium ont déjà fait l'objet de plusieurs publications [6,27] ce qui nous a permis de les identifier sur les spectres des composés III à VI, XII et XIII. Nous avons indiqué sur le tableau 4 les domaines de fréquences où nous avons observé les bandes attribuées à ces vibrations.

III - Vibrations des groupes méthyles liés au germanium

Par analogie avec des travaux antérieurs [2,16,17], nous avons mis en évidence les bandes provenant des vibrations des méthyles liés à un atome de germanium. La comparaison de $\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}-\text{Ge}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ avec $\text{H}_2\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ a confirmé les attributions proposées pour les groupes $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}=\text{}$.

Le tableau 5 rassemble nos résultats et notre interprétation.

IV - Vibrations des autres groupes liés au germanium

Les bandes attribuées aux groupes butyles liés à un atome de germanium ont été identifiées précédemment [18]. Leurs fréquences sont souvent très voisines de celles des groupes éthyles de sorte que nous ne les distinguons pas de celles-ci.

Comme nous ne possédions qu'un seul composé comportant soit des groupes cyclohexyles, soit des groupes hexyles, il ne nous a pas été possible de caractériser les bandes provenant des vibrations de ces substituants du germanium.

V - Vibrations des groupes Ge-Ge

La vibration $\nu(\text{Ge-Ge})$, attendue au-dessous de 400 cm^{-1} , est très difficile à identifier sur les spectres infrarouges où elle donne lieu à une absorption extrêmement faible, comme l'avait constaté MACKAY [19]. Il en était de même pour $\nu(\text{Si-Si})$ dans le cas des disilanes [6,20].

Sur les spectres Raman de différents méthylidgermanes, la vibration $\nu(\text{Ge-Ge})$ a été située entre 250 et 280 cm^{-1} [21-24].

Tableau 4

Domaine de fréquences des bandes infrarouges ou Raman attribuées aux vibrations des groupes éthyles liés à un atome de germanium pour les composés III à VI, XII et XIII.

Infrarouge	Raman	Attributions	Infrarouge	Raman	Attributions
2953 ± 5 F		$\nu_a(\text{CH}_3)$ et $\nu_a(\text{CH}_2)$	1022 ± 1 m	1024 ± 1 mf	} $r(\text{CH}_3)$
	2948 ± 2 m	$\nu_s^1(\text{CH}_3)$	1012 ± 3 F	1018 ± 2 mf	
2906 ± 4 m	2908 ± 5 FP	$\nu_s(\text{CH}_3)$	968 ± 2 m	970 ± 3 m	$\nu(\text{C-C})$
2873 ± 3 mF	2870 ± 5 mFP	$\delta_s^1(\text{CH}_3) + \zeta(\text{CH}_2)$	955 ± 4 m		$r(\text{CH}_3)$
2826 ± 4 F	2825 ± 1 F	$2\delta(\text{CH}_2)$	698 ± 2 F		$r(\text{CH}_2)$ et ν_4
1461 ± 4 m	1463 ± 1 m	} $\delta_a(\text{CH}_3)$ et $\delta_s^1(\text{CH}_3)$	569 ± 7 m		$\nu_a(\text{GeCn})$
1454 ± 2 m	1456 ± 4 m		$\delta_s(\text{CH}_2)$	563 ± 3 F	561 ± 6 F
1427 ± 3 m	1427 ± 2 mf	$\delta_s(\text{CH}_3)$	535 ± 8 m	539 ± 9 FP	$\nu_s(\text{GeCn})$
1375 ± 3 m	1378 ± 2 F	$\delta_s(\text{CH}_3)$	261 ± 5 f	282 ± 1 mf	$\delta_a(\text{GeCn})$ et $\delta_s^1(\text{GeCn})$
1214 ± 5 m	1215 ± 3 FP	$W(\text{CH}_2)$ et $tW(\text{CH}_2)$		202 ± 13 FP	$\delta_s(\text{GeCn})$
				180 ± 13 F	$r(\text{GeCn})$

ν : en cm^{-1} ; F : fort ; mF : moyennement fort ; m : moyen ; mf : moyennement faible ; f : faible ; P : polarisée - vibrations ; ν : valence ; δ : déformation ; W : wagging ; tW : twisting ; r : rocking ; t : torsion ; ζ_h ($h = 2 \text{ ou } 3$) .

Tableau 5

Domaine de fréquences des bandes infrarouges ou Raman attribuées aux vibrations des groupes méthyles liés à un atome de germanium pour les composés VII à XI

Infrarouge	Raman	Attributions
2976 ± 7 m	2977 ± 4 mf	$\nu_a(\text{CH}_3)$ et $\nu'_s(\text{CH}_3)$
2905 ± 6 m	2904 ± 5 m	$\nu_s(\text{CH}_3)$
1432 ± 2 F		$\delta_a(\text{CH}_3)$
1412 ± 3 m		$\delta'_s(\text{CH}_3)$
1235 ± 5 f	1236 ± 5 f	$\delta_s(\text{CH}_3)$
842 ± 19		$r_{\parallel}(\text{CH}_3)$
788 ± 8	797 ± 1	$r_{\perp}(\text{CH}_3)$
596 ± 3 mF	597 ± 7 m	$\nu_a(\text{GeC}_n)$, $\nu'_s(\text{GeC}_3)$
576 ± 11 m	576 ± 8 F	$\nu_s(\text{GeC}_n)$
281 ± 6 F		$\delta_a(\text{GeC}_n)$
272 ± 7 m		$\delta'_s(\text{GeC}_3)$
	188 ± 16 F	$\delta_s(\text{GeC}_n)$
	169 ± 3 F	$r(\text{GeC}_n)$
	151 ± 1 f	$r(\text{GeC}_n)$

Même légende que pour le tableau 4.

Par ailleurs, par un calcul simplifié des modes normaux de vibration, HÖFLER [25] a montré que la vibration $\nu(\text{Ge-Ge})$ de $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}]_2$ n'est pas pure ; elle apparaît aux deux fréquences 347 cm^{-1} (0,59) et 200 cm^{-1} (0,21). Dans son étude des phénylpolysilanes ramifiés, GLOCKLING [26] attribue à $\nu(\text{Ge-Ge})$ les bandes Raman proches de 228 cm^{-1} .

Comme nous allons le voir dans la discussion suivante, basée essentiellement sur l'étude Raman, il nous a été impossible d'attribuer une seule fréquence à la vibration $\nu(\text{Ge-Ge})$; il est vraisemblable que ce mouvement participe au moins à deux modes normaux ce qui explique

pour chaque composé, l'observation de deux bandes dont les nombres d'ondes sont indiqués dans le tableau 6.

Dérivés I et II

Afin d'élucider le problème des phényldigermanes, nous avons comparé les spectres de $[(C_6H_5)_3Ge]_2$ à ceux de $[(C_6H_5)_3Ge]_2O$ enregistrés dans les mêmes conditions.

On observe pour l'hexaphényldigermane une bande Raman à 340 cm^{-1} qui est absente du digermoxane. D'autre part, l'intensité de la bande Raman à 238 cm^{-1} est plus importante dans le composé renfermant le groupe Ge-Ge. On ne peut choisir entre les fréquences 340 et 238 cm^{-1} qui doivent renfermer chacune un certain pourcentage du mode $\nu(\text{Ge-Ge})$. Cette interprétation n'est pas exactement la même que celle de HÖFLER [25] mais elle s'accorde avec les résultats de GLOCKLING [26].

Pour le composé II $[H(C_6H_5)_2Ge]_2$, on observe dans la région où l'on attend $\nu(\text{Ge-Ge})$ trois bandes situées à 323 , 232 et 196 cm^{-1} . Nous aurions pu attribuer à cette vibration les fréquences 323 et 196 cm^{-1} qui sont absentes des spectres du monogermane $H_2Ge(C_6H_5)_2$; mais comme cette dernière existe pour $(C_6H_5)_6Ge_2O$, il nous semble préférable de retenir les bandes à 323 et 232 cm^{-1} , valeurs proches de celles attribuées à $\nu(\text{Ge-Ge})$ dans le composé I. Rappelons que la fréquence à 232 cm^{-1} correspond également à la déformation $\delta'_5(\text{GeC}_2)$.

Dérivés III à VI

Les spectres Raman des composés IV à VI présentent tous une faible bande vers 280 cm^{-1} et une bande intense et polarisée vers 200 cm^{-1} (tableau 6).

Comme on ne note aucune bande forte vers 200 cm^{-1} sur les spectres de dérivés éthylés linéaires ou cycliques [16], nous pensons que la suite pointée pour IV à VI vers 200 cm^{-1} correspond à $\nu(\text{Ge-Ge})$ en même temps qu'aux vibrations de déformation $\delta_5(\text{GeC}_2)$ [2]. Les bandes voisines de 280 cm^{-1}

Tableau 6

Nombre d'ondes (en cm^{-1}) des bandes Raman participant à la vibration $\nu(\text{Ge-Ge})$ de di- et poly-germanes (voir discussion).

$\text{R}_3\text{GeGeR}'_3$					$\text{REt}_2\text{GeGeEt}_2\text{R}'$				
	R	R'	$\nu(\text{Ge-Ge})$			R	R'	$\nu(\text{Ge-Ge})$	
I	Ph	Ph	340	238	III	Et	Et	281	204
XIV	Ph	nBu	319	235	IV	H	H	282	214
XII	Ph	Et	319	233	V	H	GeEt_2H	282	196
VII	Ph	Me	316	237	VI	H	$\text{GeEt}_2\text{GeEt}_2\text{H}$	283	193

$\text{RR}'_2\text{GeGeR}''_2\text{R}'''$						$\text{RR}'_2\text{GeGeR}''_2\text{R}'''$							
	R	R'	R''	R'''	$\nu(\text{Ge-Ge})$		R	R'	R''	R'''	$\nu(\text{Ge-Ge})$		
VII	Me	Me	Ph	Ph	316	237	XI	H	Me	Ph	H	310	265
VIII	Ph	Me	Ph	Ph	313	235	II	H	Ph	Ph	H	323	232
IX	Ph	Me	Me	Ph	314	269	XIII	Ph	Et	Et	Ph	339	252
X	Me	Ph	Ph	Me	306	231							

pourraient également renfermer un certain pourcentage du mode $\nu(\text{Ge-Ge})$ que seul un calcul de vibration pourrait nous préciser.

La comparaison des spectres Raman de l'hexaéthylidigermane III avec ceux du digermoxane correspondant montre une bande intense et polarisée à 204 cm^{-1} pour Et_6Ge_2 et qui est à peine visible pour $\text{Et}_6\text{Ge}_2\text{O}$. Les intensités des deux autres bandes de cette région, 329 et 281 cm^{-1} sont plus importantes pour le digermane. Par analogie avec les résultats des composés IV à VI, on peut retenir pour /les modes normaux mettant en jeu $\nu(\text{Ge-Ge})$ les deux fréquences à 281 et 204 cm^{-1} dans le dérivé III.

Dérivés VII à XI

En l'absence de données sur le composé $(\text{CH}_3)_3\text{GeGe}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, nous avons comparé les spectres de $(\text{CH}_3)_3\text{GeGe}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ avec ceux de l'hexaméthyl-digermozane [18] et des hexaméthyl- et hexaphényl-digermanes [24].

Cette étude nous a conduit à attribuer à $\nu(\text{Ge-Ge})$ dans le composé VII les bandes à 316 et 237 cm^{-1} . Par analogie avec ces résultats, nous avons retenu pour les dérivés VIII à XI les bandes indiquées sur le tableau 6. La suite pointée vers 300 cm^{-1} dans certains composés comportant plusieurs groupes phényles a été déjà attribuée à une des vibrations couplées ν_{C} .

Dérivés XII à XIV

On peut attendre la vibration $\nu(\text{Ge-Ge})$ de $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, XII dans le domaine de fréquences où ont été situés les modes correspondants des dérivés phénylé I et éthylié III soit entre 340 et 280 cm^{-1} , soit entre 238 et 204 cm^{-1} .

La bande à 319 cm^{-1} , absente des spectres des composés I et III ne peut être attribuée aux vibrations des substituants phényles ou éthyles ; elle pourrait donc convenir pour $\nu(\text{Ge-Ge})$ ainsi que la bande à 233 cm^{-1} nettement plus intense dans XII que dans I.

Par analogie avec ces résultats pour le dérivé XIII, nous attribuons les bandes à 339 et 252 cm^{-1} à $\nu(\text{Ge-Ge})$.

La comparaison des spectres de $(\text{nC}_4\text{H}_9)_3\text{GeGe}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, XIV avec ceux de $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeGe}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, XII nous conduit à retenir pour $\nu(\text{Ge-Ge})$ les bandes de fréquences 319 et 235 cm^{-1} .

VI - Vibrations des groupes Ge-HVibrations $\nu(\text{GeH})$

Par analogie avec des résultats antérieurs [8], nous attribuons aux vibrations $\nu(\text{GeH})$ les bandes larges et intenses situées vers 2000 cm^{-1} dont les nombres d'onde sont indiqués sur le tableau 7.

Pour le dérivé II, $[\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{Ge}$, étudié à l'état solide, on

Tableau 7

Comparaison des fréquences I.R. des vibrations $\nu(M-H)$ (M = Si ou Ge) de divers composés

Composés	M = Si		M = Ge	
	N°	ν	N°	ν
Me_3MH (Me_2MH) ₂		2120 [29]		2031 [31]
		2095 [20]		
Et_3MH (Et_2MH) ₂	XVII	2105 [29] 2090 [20]	IV	2002 [31] 1990
Ph_3MH (Ph_2MH) ₂	XVIII	2125 [30] 2108 [20]	II	2038 [32] 2028
HMe_2M-NPh_2H	XIX	2104 [20]	XI	2013
$(HEt_2M)_2MeEt_2$ $(HEt_2MMeEt_2)_2$			V	1981
			VI	1979

Toutes les fréquences ($\Delta\nu$ en cm^{-1}) ont été mesurées pour des composés en solution dans CCl_4 à l'exception de Me_3GeH (solvant heptane).

observe deux bandes infrarouges ou Raman dans la région de 2030 cm^{-1} , alors que l'on ne note qu'une seule absorption à 2028 cm^{-1} pour une solution dans le tétrachlorure de carbone. Nous avons constaté le même dédoublement (2115 et 2107 cm^{-1} en Raman) pour le dérivé solide $[\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{Si}$, et une seule bande à 2107 cm^{-1} pour la solution (CCl_4). La possibilité de la présence d'une impureté ayant été écartée, l'hypothèse d'une interaction entre deux ou plusieurs molécules dans la maille cristalline n'est pas à exclure, la mise en solution couperait la liaison intermoléculaire.

Pour la série des composés éthylés IV à VI, on remarque sur le tableau 7 une légère diminution de la fréquence attribuée à $\nu(\text{GeH})$ lorsqu'augmente le nombre des groupes germaniés. Il en était de même par passage des disilanes aux trisilanes étudiés par GERVAL [20].

Vibrations $\delta(\text{GeH})$ et $\gamma(\text{GeH})$

La position des vibrations $\delta(\text{GeH})$ et $\gamma(\text{GeH})$ est difficile à identifier. Pour le dérivé Et_3GeH , qui possède un axe ternaire C_3 , MACKAY [26] attribue à la vibration dégénérée $\delta(\text{GeH})$ l'absorption intense à 751 cm^{-1} . Dans $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeH}$, CROSS [7] retient pour ce mode une forte bande pointée à 709 cm^{-1} .

En l'absence d'éléments de symétrie d'ordre supérieur à deux dans une molécule de type R_3GeH , on attend deux fréquences distinctes pour les vibrations de déformation de l'angle R GeH , $\delta(\text{GeH})$ et $\gamma(\text{GeH})$. On peut prévoir que l'écart entre les fréquences de ces deux modes sera assez faible comme dans une série de disilanes [20]; nous avons situé, par exemple pour $[\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}]_2$ les vibrations $\delta(\text{SiH})$ et $\gamma(\text{SiH})$ respectivement à 875 et 845 cm^{-1} .

Aux modes $\delta(\text{GeH})$ et $\gamma(\text{GeH})$, nous attribuons respectivement les bandes infrarouges suivantes (ν en cm^{-1}) :
 749 et 691 II, 745 et 704 XI, 748 et 721 IV, 746 et 725 V et VI. Cette interprétation se justifie car nous n'observons pas de bande à ces fréquences sur les spectres des hexaéthyl-digermane III ou -digermaxane [16]. Elle est également en accord avec les résultats de CROSS [7].

VII - Comparaison des vibrations des groupes SiH et GeH ; discussion.

Nous avons rassemblé dans le tableau 7 les fréquences infrarouges

observées pour les vibrations $\nu(\text{SiH})$ et $\nu(\text{GeH})$ de différents composés.

Parmi tous les facteurs qui peuvent modifier les fréquences $\nu(\text{MH})$, seuls les effets électroniques ont une influence importante et ont été fréquemment étudiés [33-36] en particulier par EGOROCKIN [37-38].

Nous n'avons pas pu appliquer la méthode développée par cet auteur [38] car nous ne connaissons pas les constantes de TAFT σ^* des groupes $\text{H}\Sigma_2\text{M}$. La démarche inverse consistant à calculer ces constantes à partir d'une équation du type de celle établie par EGOROCKIN [37] nous a paru trop hasardeuse car nous ne disposons que d'un nombre trop limité de composés.

Rappelons que EGOROCKIN, SATGE, et al. [38] ont montré que les substituants des atomes de silicium ou du germanium ont des effets inductifs similaires lorsqu'ils ne forment pas d'interactions $(p \rightarrow d)_\pi$.

Par ailleurs, quand ces dernières existent, elles sont légèrement supérieures dans le cas du silicium.

La comparaison des composés qui ne possèdent que des groupes méthyles ou éthyles (tableau 8) montre tout d'abord que la différence de fréquences (25 cm^{-1}) entre Me_3SiH et $(\text{Me}_2\text{SiH})_2$ est nettement supérieure à celle des dérivés homologues renfermant des groupes éthyles (15 cm^{-1}) [39].

Un effet d'hyperconjugaison, observable dans le cas du disilane méthylé, pourrait avoir lieu du fait de la présence d'une interaction $(d-d)_\pi$.

On note ensuite, lorsque l'on remplace un groupe éthyle par un groupe Et_2MH , un abaissement de fréquences identique quelque soit le groupe silicié ou germanié ce qui semble indiquer que les effets électroniques des groupes Et_2SiH et Et_2GeH sont à peu près semblables.

En série aromatique pure, la différence $\Delta\nu$ entre le mono- et le di-silane est plus importante que celle observée entre le mono- et le di-germane, cette dernière a sensiblement la même valeur que pour les dérivés éthylés.

La présence de liaison M-M peut faire intervenir dans le cas des composés phénylés des interactions $(p \rightarrow d)_\pi$ et $(d-d)_\pi$ qui semblent plus importantes dans le cas des disilanes.

On constate que la différence entre les composés dissymétriques isologues germanié XI et silicié XIX se situe entre celle des composés alkylés IV et XVII et celle des composés aromatiques II et XVIII, ce qui confirme notre interprétation (tableau 7).

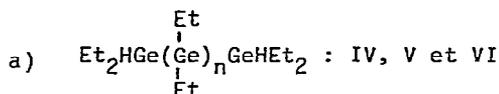
PARTIE EXPERIMENTALE

I - Origine des composés

A) Organopolygermanes

Les synthèses de certains des composés étudiés ont déjà été décrites : $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2$: I, $(\text{Et}_3\text{Ge})_2$: III, $\text{Et}_3\text{GeGePh}_3$: XII, [40 et 41] ; $(\text{HPh}_2\text{Ge})_2$: II, [3] ; $(\text{HEt}_2\text{Ge})_2$: IV et $n\text{Bu}_3\text{GeGePh}_3$: XIV, [41] ; $(\text{Me}_2\text{PhGe})_2$: IX, $(\text{MePh}_2\text{Ge})_2$: X et $(\text{Et}_3\text{PhGe})_2$: XIII, [42] ;

Les synthèses des nouveaux dérivés sont les suivantes :



Le diéthylgermane Et_2GeH_2 (64 g ; 0,0483 mole) est maintenu au reflux pendant 15 h sous atmosphère d'argon sur une colonne à garnissage d'acier inox "Multiknit". La distillation du mélange réactionnel conduit à 4 g de Et_2GeH_2 résiduel (E_{b760} : 72°C) ; à 11 g de $\text{Et}_2\text{HGeGeHEt}_2$ IV (17 %) ; 26 g de $\text{Et}_2\text{HGe-Ge(Et)}_2\text{-GeHEt}_2$ V (41 %) ; 12 g de $\text{Et}_2\text{HGe}[\text{Ge(Et)}_2]_2\text{GeHEt}_2$ VI (19%) et à un résidu indistillable.

IV : E_{b25} : 104°C $n_D^{20} = 1,4929$ [41]

V : E_{b10} : 152°C $n_D^{20} = 1,5290$; $\delta\text{Ge-H}$: 3,77 ppm (m) (produit pur) ;

Analyses $\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{Ge}_3$ calc: % C 36,58 H 8,12 ; tr: 36,32 8,04.

VI : E_{b10} : 210°C $n_D^{20} = 1,5520$; $\delta\text{Ge-H}$: 3,80 ppm (m) (produit pur) ;

Analyses $\text{C}_{16}\text{H}_{42}\text{Ge}_4$ calc: % C 36,63 H 8,00 ; tr: C 36,11, H 8,13.

b) $\text{Ph}_3\text{GeGeR}_3$: VII et VIII.

Les dérivés $\text{Ph}_3\text{GeGeR}_3$ ont été synthétisés par action du triphénylgermyllithium en solution dans l'éther [26] sur la quantité équimoléculaire de R_3GeCl . Après hydrolyse et extraction au benzène, la concentration de la solution organique conduit au digermane qui est recristallisé dans le mélange toluène 25 % - pentane 75 %.

VII : F 71-3°C δMe : 0,40 ppm(s) (C_6D_6) Rdt. 74 %

VIII : F : 81°C δMe : 0,63 ppm(s) (C_6D_6) Rdt. 78 %

c) $\text{Ph}_2\text{HGe-GeHMe}_2$ XI

Un mélange de 5 g de Ph_2ClGeH (0,019 mole) et de 2,64 g de Me_2ClGeH (0,019 mole) en solution dans 10 cm^3 de THF est ajouté goutte à goutte à une suspension de 0,50 g de Mg dans 20 cm^3 de THF. Après 24 h au reflux du THF, le mélange réactionnel est hydrolysé, extrait à l'éther, séché sur CaCl_2 , puis distillé, conduisant à 1,90 g de XI (Rdt. 30 %) : $\text{Eb}_{3,10}^{-2} = 116^\circ\text{C}$

RMN : $\delta\text{PhGe-H}$: 5,26(d) $\delta\text{CH}_3\text{Ge-H}$: 4,17 (hept) δMe : 0,33 (d) ppm (C_6D_6)

J H-GeGe-H : 4 Hz J H-Ge- CH_3 : 4 Hz

Analyses : $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Ge}_2$ Calc. % C 50,70 H 5,43 ; tr. C 49,57, H 5,27

et à 0,47 g de II (Rdt. 11 %) $\text{Eb}_{0,03}$: 190°C décomposition partielle, F : $70-72^\circ\text{C}$ [3].

d) $\text{Ph}(\text{nC}_6\text{H}_{13})_2\text{GeGe}(\text{nC}_6\text{H}_{13})_2\text{Ph}$ XV

L'hexène -1 (7,20 g ; 0,086 mole) est ajouté goutte à goutte au diphényl-1,1 digermane pur (6,54 g ; 0,021 mole). La réaction se produit immédiatement avec exothermicité. Après 1 h à 20°C , la distillation du mélange réactionnel conduit à 12,36 g de XV (Rdt. 92 %), $\text{Eb}_{0,015}$: 210°C $n_D^{20} = 1,5342$;

RMN : δCH_2 ; 1,30 (m) δCH_3 : 0,83 (t) ppm (C_6D_6)

Analyses : $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{Ge}_2$ % calc. C 67,56 H 9,69 ; tr. C 67,32, H 9,60.

e) $(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{PhGe})_2$ XVI

Un mélange de 3,07 g de $\text{PhH}_2\text{GeGeH}_2\text{Ph}$ (0,011 mole) et 1,41 g de penta-

diène-1,4 (0,020 mole) en solution dans 20 cm³ de C₆H₆ est chauffé 20 h en tube scellé à 80°C, en présence de quantité catalytique de AIBN.

La distillation fractionnée du mélange réactionnel conduit à 2,91 g de XVI (Rdt. 61 %).

Eb_{0,03} : 166°C n_D²⁰ = 1,5990

RMN : δGeCH₂ : 1,0 à 1,60 ppm (m) δCH₂ : 1,30 à 2,10 ppm (m) (C₆D₆)

Analyses : C₂₂H₃₀Ge₂ calc. % C 60,10 H 6,88, trC 59,97, H 6,67

B) Organodisilanes

Les synthèses des disilanes (Me₂SiH)₂, (Et₂SiH)₂ : XVII, (Ph₂SiH)₂ XVIII et HMe₂SiSiPh₂H : XIX ont été décrites précédemment [39].

II - Spectrographies infrarouge et Raman

Tous les composés ont été étudiés entre 3600 et 100 cm⁻¹ à l'état pur ou en solution.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un spectrographe infrarouge Leitz double faisceau, simple passage, équipé de prismes ou de réseaux [18].

Selon le domaine spectral considéré, nous avons utilisé le tétrachlorure de carbone, le cyclohexane ou l'hexane comme solvant.

Les solutions de concentrations de l'ordre de 0,1 à 1 M étaient placées dans des cellules d'épaisseur 0,1 mm à faces de NaCl, KBr ou CsI.

Les spectres de diffusion Raman des composés I à IX ont été enregistrés sur un spectrographe Raman Coderg type CH-1 à source laser He-Ne (raie excitatrice à 6328 Å) de puissance 80 mW. En général, la fente utilisée a une largeur spectrale de 4 à 8 cm⁻¹. Nous avons employé, pour les poudres, le spectrographe Raman Coderg Ph-1 équipé d'une source Laser He-Ne de 60 mW.

Toutes les manipulations ont été effectuées en caisson rigoureusement desséché par de l'actigel sous atmosphère d'argon.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - A. MARCHAND, A. MILLAN, J. DUNOGUES, G. MANUEL et P. MAZEROLLES, *J.Organometal.Chem.*, 135, (1977), 23.
- 2 - A. MARCHAND, M.T. FOREL et M. RIVIERE-BAUDET, *J.Organometal.Chem.*, 156, (1978), 341.
- 3 - P. RIVIERE et J. SATGE, *Helv.Chim.Act.*, 55, (1972), 1164.
- 4 - N. FUSON, C. GARRIGOU-LAGRANGE et M.L. JOSIEN, *Spectrochim.Acta*, 16, (1960), 106.
- 5 - A. MARCHAND, M.T. FOREL, F. METRAS et J. VALADE, *J.Chim.Phys.*, 61, (1964) 343.
- 6 - R. CALAS, A. MARCHAND, E. FRAINNET et P. GERVAL, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, 6, (1968), 2478.
- 7 - R.J.CROSS et F. GLOCKLING, *J.Organometal.Chem.*, 3, (1965), 146.
- 8 - J.R. DURIG, C.W. SINK et J.B. TURNER, *J.Chem.Phys.*, 49, (1968), 3422 et *Spectrochim.Acta*, 25A, (1969), 629.
- 9 - J.R. DURIG, J.B. TURNER, B.M. GIBSON et C.W. SINK, *J.Mol.Structure*, 4, (1969), 79.
- 10 - E.B. WILSON Jr. *Phys.Rev*, 45, (1934), 706 ; 46, (1934), 146.
- 11 - W. SAFFIOTI et N. LE CALVE, *Spectrochim.Acta.*, 28A, (1972), 1435.
- 12 - D.A. CONDIRSTON et J.D. LAPOSA, *J.Mol.Spectrosc.*, 63, (1976), 466.
- 13 - N. LE CALVE et P. LABARBE, *Spectrochim.Acta.*, 26A, (1970), 77.

- 14 - K.M. MACKAY et D.B. SOWERBY et W.C. YOUNG, *Spectrochim.Acta.*, 24A, (1968), 611.
- 15 - A. GRUGER et J.M. LEBAS, *J.Chimie Phys.*, (1965), 1318.
- 16 - A. MARCHNAD, M. MASSOL, J. BARRAU et J. SATGE, *J.Organometal.Chem.*, 63, (1973), 175.
- 17 - A. MARCHAND, M. RIVIERE-BAUDET et J. SATGE, *J.Organometal.Chem.*, 107, (1976), 33.
- 18 - A. MARCHAND, M.T. FOREL, M. LEBEDEFF et J. VALADE, *J.Organometal.Chem.*, 26, (1971), 69.
- 19 - K.M. MACKAY, R.D. GEORGE, P. ROBINSON et R. WATT, *J.Chem.Soc. A*, (1968) 1920.
- 20 - P. GERVAL, Thèse Sciences Physiques Bordeaux, 1973, C.N.R.S. AO 7971.
- 21 - R.D. GEORGE et K.M. MACKAY, *J.Chem.Soc. A*, (1969), 2122.
- 22 - B. FONTAL et T.G. SPIRO, *Inorg.Chem.*, 10, (1971), 9.
- 23 - F. GLOCKLING, J.R.C. LIGHT, J. WALKER et K.M. MACKAY, *J.Chem.Soc. A*, (1970), 432.
- 24 - R.D. GEORGE, K.M. MACKAY et S.R. STOBART, *J.Chem.Soc. A*, (1970), 3250.
- 25 - F. HÖFLER et E. BRANDSTATTER, *Monatsh.Chem.*, 106, (1975), 893.
- 26 - F. GLOCKLING et K. HOOTON, *J.Chem.Soc.*, (1963), 1849.
- 27 - K.M. MACKAY et R. WATT, *Spectrochim.Acta.*, 23A, (1967), 2761, et *J.Organometal.Chem.*, 14, (1968), 123.
- 28 - K.M. MACKAY et R. WATT, *J.Organometal.Chem.*, 6, (1966), 336.
- 29 - D.E. WEBSTER, *J.Chem.Soc.*, (1960), 5132.
- 30 - P. REICH et H. KRIEGSMANN, *Z.Anorg.Chem.*, 334, (1965), 283.

- 31 - R. MATHIS, J. SATGE et F. MATHIS, *Spectrochim.Acta.*, 18, (1962), 1463.
- 32 - R. MATHIS, M. BARTHELAT et F. MATHIS, *Spectrochim.Acta.*, 26a, (1970), 2001.
- 33 - A.L. SMITH et N.C. ANGELOTTI, *Spectrochim.Acta.*, (1959), 412.
- 34 - V.A. PONOMARENKO et Yu.P. EGOROV, *Izv.Akad.Nauk.SSSR, Otd.Khim.Nauk.*, (1960), 1133.
- 35 - H.W. THOMPSON, *Spectrochim.Acta.*, 16, (1960), 238.
- 36 - C.J. ATTRIDGE, *J.Organometal.Chem.*, 13, (1968), 259.
- 37 - A.N. EGORCHKIN, N.S. VYAZANKIN, S.Ya. KHORSHEV, T.I. CHERNYSHEVA et O.V. KUZ'MIN, *Izv.Akad.Nauk. SSSR, Ser.Khim.*, 5, (1970), 1194 ; 4, (1971), 776 ; 3, (1971), 544.
- 38 - A.N. EGORCHKIN, S.Ya. DHORSHEV et N.S. OSTASHEVA, J.SATGE, P. RIVIERE, J. BARRAU et M. MASSOL, *J.Organometal.Chem.*, 76, (1974), 29.
- 39 - P. GERVAL, E. FRAINNET, G. LAÏN et F. MOULINES, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, (1974), 1548.
- 40 - M. LESBRE, P. MAZEROLLES et J. SATGE "The Organic compounds of germanium" Wiley intersciences New-York, N-Y, (1971).
- 41 - E.J. BULTEN, Thèse T.N.O. Utrecht 1969.
- 42 - P. RIVIERE et J. SATGE, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, 9, (1971), 3221.