

SYNTHESE ET ETUDE SPECTRALE UV DE CHAINES POLYMETALLEES (Ge, Si); ANALYSE THEORIQUE DES EFFETS DE SUBSTITUTION

A. CASTEL, P. RIVIERE, B. SAINT-ROCH, J. SATGÉ,

Laboratoire de Chimie des Organominéraux (ERA 829), Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse Cedex (France)

et J.P. MALRIEU

Laboratoire de Physique Quantique (ERA 821) Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse Cedex (France)

(Reçu le 20 décembre 1982)

Summary

An UV study of polymetallic chains of Group IVB elements (Ge, Si) was developed. The studied polygermanes and polygermasilanes were mainly synthesized either by reaction of organolithium with organochlorogermanes or by a Würtz type reaction.

An enhanced λ_{\max} value for UV absorption of the chromophore Ge–Ge in these polymetallic compounds is observed in alkyl substitution at the metal by phenyl groups or halogen and also when the polymetallic chain is lengthened.

A theoretical approach of these phenomena is proposed based on excitonic coupling between phenyl and metallic chain transition moments.

Résumé

L'étude UV de chaînes polymétallées du groupe IVB (Ge, Si) a été développée. Les polygermanes et polygermasilanes étudiés ont été synthétisés principalement par action d'organogermyllithium sur divers organochlorogermanes ou par réaction de type Würtz.

Une augmentation notable du λ_{\max} d'absorption du chromophore Ge–Ge dans ces chaînes polymétallées a été observée lors de la substitution de groupements alkyles portés par le métal, par des groupements phényles ou des halogènes ainsi que par l'effet d'allongement de ces chaînes. Une approche théorique de ces effets est proposée sur la base d'un couplage excitonique entre les moments de transition des phényles et de la chaîne métallique.

Introduction

Les polysilanes porteurs de groupements phényles présentent des propriétés UV particulières dues en partie à une interaction $p\pi-d\pi$ entre les groupements phényles

et les orbitales vacantes du silicium [1,2]. Un même type de conjugaison a pu être également mis en évidence dans le cas de polygermanes cycliques $(\text{Ph}_2\text{Ge})_n$ [3].

Pour notre part, nous avons développé l'étude UV d'une série de polygermanes linéaires diversement substitués (phényle, halogène) et présentant des degrés de condensation différents.

Résultats

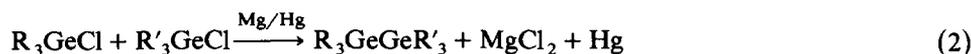
Les polygermanes alkylés ou arylés ont été synthétisés par des réactions de chimie organométallique classique principalement par action d'organogermyllithium sur les chlorogermanes correspondants [4,5] (éq. 1).

De façon similaire, la réaction d'organogermyllithium sur la liaison Si-Cl a permis la synthèse de germasilanes.



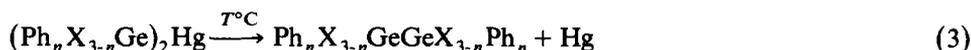
(R = Ph; R' = Me, Et, Ph; M = Ge, Si)

L'action de l'amalgame Mg/Hg sur divers chlorogermanes nous a conduit, par une réaction de type Würtz (éq. 2) [5] à divers polygermanes dissymétriques (éq. 2)



Ce type de réaction a été principalement utilisé lorsque les organogermyllithiums considérés sont difficilement accessibles (cf. partie expérimentale).

Les polygermanes halogénés utilisés ont été obtenus par décomposition thermique de bis (phénylhalogénogermyle)mercure [6] (éq. 3) ou par chloration des hydropolygermanes correspondants par CCl_4 (éq. 4).



(n = 1, 2; X = F, Cl, Br, I)



Dans le cas particulier des polygermanes $\text{Ph}(\text{Et}_2\text{Ge})_n\text{Ph}$ (n > 2), nous avons observé une réaction inattendue de monophénylation des halogénopolygermanes

TABLEAU 1

CARACTÉRISTIQUES UV D'UNE SÉRIE D'ARYLDIGERMANES $(\text{Ph}_x\text{Me}_{3-x}\text{Ge})_2$

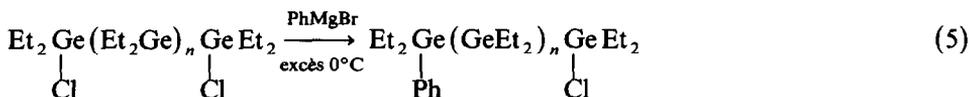
Produits	λ_{max} (nm)	log ϵ
$\text{Me}_3\text{GeGeMe}_3$	202	—
$\text{PhMe}_2\text{GeGeMe}_3$	228	4.05
$\text{PhMe}_2\text{GeGeMe}_2\text{Ph}$	233	4.30
$\text{Ph}_3\text{GeGeMe}_3$	233	4.25
$\text{Ph}_3\text{GeGeMe}_2\text{Ph}$	234	4.41
$\text{Ph}_2\text{MeGeGeMe}_2\text{Ph}$	237(sh)	4.54
$\text{Ph}_3\text{GeGePh}_3$ [20]	241	4.49

TABLEAU 2

CARACTÉRISTIQUES UV D'UNE SÉRIE DE TRIGERMANES ET DE DIGERMASILANES
 $\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{MR}_2)\text{GePh}_3$

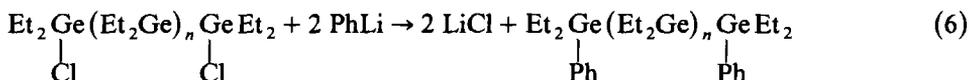
Produits	λ_{max} (nm)	log ϵ
$\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{SiMe}_2)\text{GePh}_3$	244	4.42
$\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{GeMe}_2)\text{GePh}_3$	245	4.48
$\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{GePhMe})\text{GePh}_3$	250	4.56
$\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{GePh}_2)\text{GePh}_3$	250	4.42

correspondants même en présence d'un excès de magnésien (éq. 5).



Après l'introduction du premier groupement phényle, la plus faible réactivité de la deuxième liaison germanium-chlore en bout de chaîne peut s'expliquer par une complexation de l'halogène avec le germanium phénylé terminal à pouvoir électrophile renforcé. Cette complexation est rendue possible par la longueur de la chaîne. En effet pour $n = 2$, ce phénomène n'a pas été observé.

Les polygermanes $\text{Ph}(\text{Et}_2\text{Ge})_n\text{Ph}$ ont pu cependant être obtenus par action du phényllithium sur les dérivés chlorés de départ (éq. 6).



Les principales caractéristiques physicochimiques de tous ces dérivés sont rassemblées dans le Tableau 10 (cf. partie expérimentale).

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'étude UV de ces polygermanes afin de déterminer le domaine d'absorption de la liaison Ge-Ge.

Divers travaux sur les spectres d'absorption UV de dérivés polymétalliques ont montré que la liaison métal IVB-métal IVB pouvait être considérée comme un chromophore [7-10]. Bulten a confirmé ce résultat lors de l'étude UV d'une série d'alkylpolygermanes [11].

Nous avons, pour notre part, étudié une série d'aryl-alkyl-digermanes $(\text{Ph}_x\text{Me}_{3-x}\text{Ge})_2$ symétriques ou dissymétriques dont les principales caractéristiques UV sont données dans le Tableau 1.

De ces données, il ressort que la substitution d'un groupement méthyle par un phényle provoque une augmentation notable de la longueur d'onde au maximum d'absorption: λ_{max} . L'effet le plus important se produit lors de la première substitution. Ces résultats sont comparables à ceux observés par Gilman en série siliciée [8] et peuvent s'interpréter par une extension du système conjugué au noyau phényle. Cependant, comparativement au cas du silicium, d'une part, cet effet bathochrome de λ_{max} est moins important en série germaniée, d'autre part l'introduction successive de groupements phényles en position vicinale ou géminale influe peu sur λ_{max} . Ceci peut s'expliquer par un affaiblissement de ce phénomène de conjugaison.

Il faut noter parallèlement dans cette série, une augmentation progressive du coefficient d'extinction moléculaire (ϵ) en fonction du nombre de groupements phényles introduits successivement dans les digermanes.

TABLEAU 3
 CARACTÉRISTIQUES UV D'UNE SÉRIE D'ARYLHALOGÉNODIGERMANES (Ph_xCl_{3-x}Ge)₂

Produits	λ_{\max} (nm)	log ϵ
Ph ₃ GeGePh ₃	241	4.49
Ph ₃ GeGeClPh ₂	236(sh)	—
Ph ₂ ClGeGeClPh ₂	225	4.58
PhCl ₂ GeGeCl ₂ Ph	230(sh)	—

Dans le cas de trigermanes Ph₃Ge(GeMe₂)GePh₃ (Tableau 2), la substitution d'un groupement méthyle par un phényle sur l'atome de germanium central induit également une augmentation de λ_{\max} mais plus faible que celle observée précédemment: l'effet le plus important se produisant toujours lors de la première substitution.

Soulignons que le digermasilane Ph₃Ge(SiMe₂)GePh₃ présente un maximum d'absorption pour λ_{\max} 244 nm pratiquement identique à celui du trigermane correspondant. La nature du métal IVB central dans ces chaînes semblerait donc avoir peu d'influence sur la valeur de λ_{\max} .

Par contre, nous avons obtenu des résultats plus complexes lors des substitutions successives d'un groupement phényle par un halogène (cf. Tableau 3).

Rappelons qu'en série alkylée, Bulten avait observé une forte augmentation de λ_{\max} lors de la première substitution d'un groupement alkyle par un chlore mais peu d'effet lors des substitutions suivantes [11].

Dans les aryldigermanes, cette augmentation du λ_{\max} n'est obtenue qu'après substitution par quatre atomes de chlore. De plus, l'accumulation d'halogène dans la chaîne germaniée provoque une diminution sensible de la résolution des spectres et il n'a pas été possible de calculer tous les coefficients d'extinction moléculaire correspondants (cf. Tableau 3). L'interprétation des spectres UV dans ces séries de phénylhalogénopolygermanes est donc rendue plus complexe par la contribution simultanée des deux groupes halogène et phényle.

Dans les séries d'halogénogermanes (Ph₂XGe)₂, cet effet bathochrome de l'halogène s'accroît lorsqu'on substitue successivement le fluor par le chlore, le brome et l'iode, conformément à la participation des doublets de l'halogène à la délocalisation $n\sigma^*$ (Tableau 4).

Cette étude UV a été étendue aux séries de polygermanes Ph₃Ge(GeEt₂)_nGePh₃ (Tableau 5) et Ph(Et₂Ge)_nPh (Tableau 6). Dans les deux cas la position du maximum d'absorption augmente régulièrement avec la longueur de la chaîne, con-

TABLEAU 4
 CARACTÉRISTIQUES UV D'UNE SÉRIE D'ARYLHALOGÉNODIGERMANES (Ph₂XGe)₂

Produits	λ_{\max} (nm)	log ϵ
Ph ₂ FGeGeFPh ₂	226	4.66
Ph ₂ ClGeGeClPh ₂	225	4.58
Ph ₂ BrGeGeBrPh ₂	231	4.62
Ph ₂ IGeGeIPh ₂	240(sh)	—

TABLEAU 5

CARACTÉRISTIQUES UV D'UNE SÉRIE DE POLYGERMANES $\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{GeEt}_2)_n\text{GePh}_3$ ($n = 0-4$)

Produits	λ_{max} (nm)	log ϵ
$\text{Ph}_3\text{GeGePh}_3$	241	4.41
$\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{GeEt}_2)\text{GePh}_3$	247(sh)	4.43
$\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{GeEt}_2)_2\text{GePh}_3$	256(sh)	4.60
$\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{GeEt}_2)_3\text{GePh}_3$	269(sh)	4.59
$\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{GeEt}_2)_4\text{GePh}_3$	278(sh)	4.78

formément à ce qui a pu être observé pour les autres dérivés polymétallés du groupe IVB [2,11,12]; l'intensité de ce déplacement $\Delta\lambda_{\text{max}}$ étant cependant fonction de la nature du métal IVB (Si, Ge, Sn) dans les séries étudiées [12,13]. En se basant sur l'identité de ces résultats, une interprétation théorique des effets de substitution alkyle/phényle sur le λ_{max} de chaînes polymétallées du groupe IVB (Si, Ge) a été envisagée.

Interprétation théorique du spectre UV des chaînes de polysilanes et polygermanes

Dans l'étude spectroscopique d'une chaîne saturée, on sait que l'on peut interpréter la transition permise la plus basse sur la base d'une analogie avec les systèmes conjugués: chaque groupement $\text{H}(i_1)-\text{C}(i)-\text{H}(i_2)$ contribuant à la plus haute orbitale occupée (PHOO) et à la plus basse orbitale vacante (PBOL) par les combinaisons antisymétriques locales des orbitales localisées liantes $\sigma(\text{CH})$ et antiliantes $\sigma^*(\text{CH})$.

$$\sigma_i = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_{\text{C}(i)-\text{H}(i_1)} - \sigma_{\text{C}(i)-\text{H}(i_2)})$$

$$\sigma_i^* = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_{\text{C}(i)-\text{H}(i_1)}^* - \sigma_{\text{C}(i)-\text{H}(i_2)}^*)$$

Sur la base d'une telle approche, on peut bâtir des modèles de type Hückel des transitions dans ces chaînes saturées [14]. L'effet de substitution en bout de chaîne est alors traité dans un modèle orbitalaire comme perturbation des (PHOO) et des (PBOL).

Nous avons préféré construire un autre modèle, plus physique, pour l'étude des effets de substitution dans les chaînes saturées, en supposant un couplage entre l'état excité du motif purement alkylé $[\text{SiR}_2]_n$ ou $[\text{GeR}_2]_n$ et les états excités du groupe-perturbateur phényle (Ph) ou triphénylgermyl (Ph_3Ge). Il s'agit du couplage de

TABLEAU 6

CARACTÉRISTIQUES UV D'UNE SÉRIE DE POLYGERMANES $\text{Ph}(\text{Et}_2\text{Ge})_n\text{Ph}$ ($n = 2-6$)

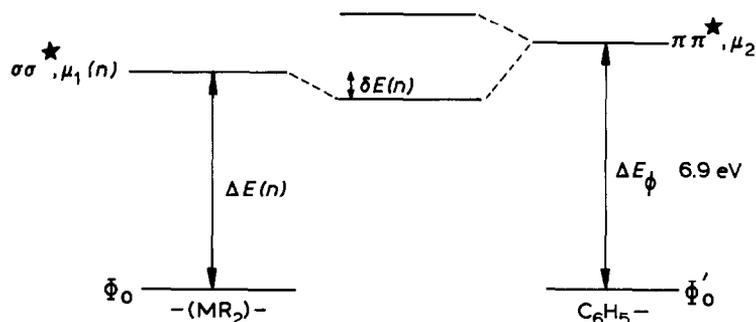
Produits	λ_{max} (nm)	log ϵ
$\text{Ph}(\text{Et}_2\text{Ge})_2\text{Ph}$	233	4.11
$\text{Ph}(\text{Et}_2\text{Ge})_3\text{Ph}$	241	4.31
$\text{Ph}(\text{Et}_2\text{Ge})_4\text{Ph}$	248	4.43
$\text{Ph}(\text{Et}_2\text{Ge})_5\text{Ph}$	256	4.50 ^a
$\text{Ph}(\text{Et}_2\text{Ge})_6\text{Ph}$	264	4.63

^a Produits non purs.

type excitonique entre la transition permise ($\sigma \rightarrow \sigma^*$) du système saturé et la transition permise ($\pi \rightarrow \pi^*$) du perturbateur arylé. Le couplage excitonique passe par un élément de matrice dipolaire entre le moment de transition $\vec{\mu}_1$ de l'excitation de la chaîne polymétallique centré sur cette chaîne et dirigé selon son axe général, et le moment de transition sur les groupements phényles $\vec{\mu}_2$ (que l'on peut, compte tenu de la dégénérescence du système benzénique, prendre parallèle à $\vec{\mu}_1$).

$$H_{12}(n) = \sqrt{2} \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{R^3} [\cos(\theta) + 1]$$

où θ est l'angle des moments de transition avec l'axe qui relie les centres de gravité du noyau aromatique et de la chaîne (Si_n ou Ge_n) et où R est la distance du groupement phényle au centre de la chaîne.



Au second ordre de perturbation, on peut dire que l'abaissement d'énergie de transition par la substitution est donnée par:

$$\delta E(n) = \frac{H_{12}^2(n)}{\Delta E(n) - \Delta E_\phi} = \frac{2(\mu_1(n)\mu_2)^2 (\cos(\theta) + 1)^2}{R^6(n) [\Delta E(n) - \Delta E_\phi]}$$

On comprend ainsi l'évolution de l'effet de substitution sur l'énergie de transition. Quand augmente la longueur de la chaîne, le couplage des deux moments de transition diminue à la fois à cause de la distance croissante entre ces moments et à cause de la distance énergétique croissante $\Delta E(n) - \Delta E_\phi$ entre la transition perturbée sur la chaîne aliphatique et la transition perturbatrice sur les groupements phényles.

On peut tenter une vérification qualitative de ce modèle par l'étude de l'évolution des effets de substitution dans une même série:

$$\frac{\delta E(n)}{\delta E(n+1)} = \left[\frac{\mu_1(n)}{\mu_1(n+1)} \right]^2 \frac{R^6(n+1)}{R^6(n)} \frac{\Delta E(n+1) - \Delta E_\phi}{\Delta E(n) - \Delta E_\phi} \left[\frac{\cos \theta(n) + 1}{\cos \theta(n+1) + 1} \right]^2$$

TABLEAU 7

RAPPORT DES EFFETS DE SUBSTITUTION DANS LA SÉRIE $\text{Ph}(\text{SiMe}_2)_n\text{Ph}$ [2]

$\delta E(n)/\delta E(n+1)$	calc.	exp.
(2)/(3)	1.93	1.46
(3)/(4)	2.16	2.04
(4)/(5)	2.10	2.25
(5)/(6)	1.94	1.61

Les moments de transition ont été calculés à partir de forces oscillatrices de la série purement alkylée Si [8]; Ge [11,12]; les rapports des effets de substitution figurent dans le Tableau 7 et Fig. 1 pour les substituants phényles de la série siliciée et dans le Tableau 8 et Fig. 2 pour la série germaniée.

Notre modèle semble rendre compte de façon quasi quantitative de la décroissance du déplacement du λ_{\max} par la substitution phénylique dans les séries germaniées et siliciées.

La décroissance de l'effet de substitution est un peu trop rapide dans le modèle théorique (cf. Fig. 1 et 2); ce défaut peut aisément s'expliquer par la réduction du moment de transition de la chaîne métallée à un vecteur centré au centre de gravité de celle-ci. Un traitement plus rigoureux décomposerait ce moment de transition en ses composantes sur les différentes liaisons métal-métal et sommerait sur ces différentes contributions, conduisant alors à une décroissance plus lente de δE , grâce à l'apport des liaisons métal-métal proches des groupements phényles.

L'extension de ce calcul au cas de la substitution d'un groupement alkyle par un groupement Ph_3Ge s'est révélée impossible du fait de l'accroissement simultané (supplémentaire) de la chaîne métallée, effet qui peut être difficilement pris en compte.

De cette étude, il ressort qu'une augmentation notable du λ_{\max} d'absorption du chromophore métal IVB-métal IVB dans les dérivés polymétallés du groupe IVB peut être provoquée par les substitutions successives de groupements alkyles par des groupements phényles ou des halogènes, ainsi que par l'augmentation de la longueur de l'enchaînement métallé.

Ces résultats seront mis à profit dans le choix de nouveaux modèles pour l'étude photochimique ultérieure de dérivés polymétallés du groupe IVB.

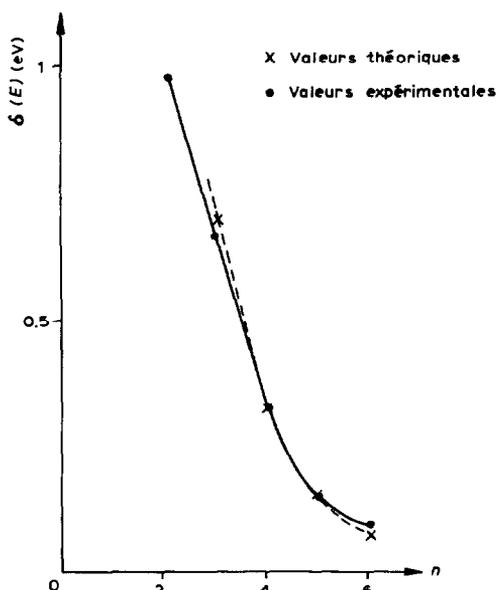


Fig. 1. Evolution de l'effet de substitution alkyl/phényl sur l'énergie de transition dans la série $\text{Ph}(\text{SiMe}_2)_n\text{Ph}$. Les valeurs théoriques ont été calibrées sur les valeurs expérimentales pour $n = 4$.

TABLEAU 8

RAPPORT DES EFFETS DE SUBSTITUTION DANS LA SÉRIE $\text{Ph}(\text{Et}_2\text{Ge})_n\text{Ph}$

$\delta E(n)/\delta E(n+1)$	calc.	exp.
(2)/(3)	1.49	1.48
(3)/(4)	1.95	1.79
(4)/(5)	2.17	1.94
(5)/(6)	1.86	1.45

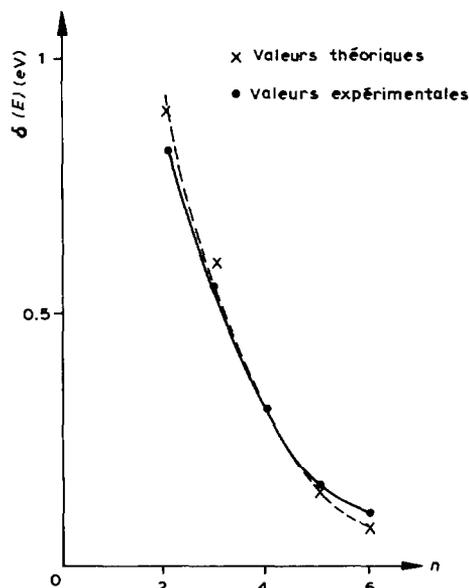


Fig. 2. Evolution de l'effet de substitution alkyl/phényl sur l'énergie de transition dans la série $\text{Ph}(\text{GeEt}_2)_n\text{Ph}$. Les valeurs théoriques ont été calibrées sur les valeurs expérimentales pour $n = 4$.

Partie expérimentale

Les composés décrits dans ce mémoire ont été caractérisés à l'aide des techniques et analyses usuelles: CPV (Aerograph 1400 SE 30), RMN (EM 360A Varian); IR (Perkin-Elmer 457, suspension dans le Nujol). Les analyses élémentaires ont été réalisées par le Service Central de Microanalyse du CNRS.

Les spectres UV ont été effectués sur un spectrophotomètre Jobin Yvon 201, solvant cyclohexane, dans des cellules de quartz de 1 cm d'épaisseur.

Les synthèses de certains des composés étudiés ont déjà été décrites: $\text{Me}_3\text{GeGePh}_3$, $\text{Me}_2\text{PhGeGePh}_3$ [15]; $\text{PhMe}_2\text{GeGeMe}_2\text{Ph}$, $\text{PhMe}_2\text{GeGeMe}_3$ [16]; $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_3$; $\text{Me}_3\text{GeGeMe}_3$ [5]; $\text{Ph}_2\text{ClGeGeClPh}_2$, $\text{PhCl}_2\text{GeGeCl}_2\text{Ph}$, $\text{Ph}_2\text{BrGeGeBrPh}_2$ [17]; $\text{Ph}_2\text{FGeGeFPh}_2$, $\text{Ph}_2\text{IGeGeIPh}_2$ [6]; PhEt_2GeCl ; $\text{PhEt}_2\text{GeGeEt}_2\text{Ph}$; $\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{GeMe}_2)\text{GePh}_3$; $\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{GePhMe})\text{GePh}_3$ [18].

Les autres polygermanes étudiés ont été préparés suivant les deux procédés décrits ci-après.

Action de R_3GeLi sur le chlorure de métal IVB correspondant, deux méthodes ont été utilisées

A. A Ph_3GeLi (a mol) obtenu par action de $BuLi$ sur Ph_3GeH [5] est ajouté (x mol) de réactif (sous argon et agitation magnétique).

B. Ph_3GeLi (a mol) est ajouté dans les mêmes conditions à (x mol) de réactif.

Dans les deux cas, le mélange réactionnel est ensuite chauffé à reflux. Après hydrolyse, extraction à l'éther, séchage sur Na_2SO_4 et concentration sous pression réduite, le résidu est distillé ou recristallisé (Cf. Tableau 9). Les constantes physicochimiques des dérivés ainsi obtenus sont rassemblées dans le Tableau 10.

Synthèse de $Ph_3GeGe(Cl)Ph_2$. Dans un tube scellé, on introduit 0.53 g (1 mmol) de $Ph_3GeGe(H)Ph_2$, 5 cm³ de CCl_4 et une quantité catalytique d'AIBN. Après 1 h 30 min à 80°C, le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite. Le résidu est repris par 3 cm³ d'éther puis 7 cm³ de pentane. Après filtration 0.27 g de poudre blanche (Rdt. 45%) sont obtenus. P.F. 154°C. Analyse. Trouvé: C, 64.07; H, 4.56; Cl, 5.87. $C_{30}H_{25}ClGe_2$ calc.: C, 63.66; H, 4.42; Cl, 6.27%.

Synthèse de $Et_2(Cl)Ge(GeEt_2)_nGe(Cl)Et_2$ ($n = 1, 2$). Dans un tube de Schlenk, sont introduits 4 mmol de $Et_2H(GeEt_2)_nGeHEt_2$ [15] ($n = 1$ ou 2, respectivement), puis lentement 5 cm³ de CCl_4 . La réaction est exothermique. Après 1 h au reflux de CCl_4 , le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite, puis distillé:

$Et_2ClGe(GeEt_2)GeClEt_2$ Eb. 95°C/5 × 10⁻² mmHg, 1.07 g, Rdt. 61%, n_D^{20} 1.5462 (Lit. 1.5468 [11]). Analyse. Trouvé: C, 30.86; H, 6.45; Cl, 15.36. $C_{12}H_{30}Cl_2Ge_3$ calc.: C, 31.14; H, 6.48; Cl, 15.32%.

$Et_2ClGe(GeEt_2)_2GeClEt_2$ Eb. 132°C/5 × 10⁻² mmHg, 1.31 g, Rdt., 65%, n_D^{20} 1.5663. Analyse. Trouvé: C, 32.46; H, 6.69; Cl, 11.91. $C_{16}H_{40}Cl_2Ge_4$ calc.: C, 32.38; H, 6.74; Cl, 11.95%.

Synthèse de $Ph(Et_2Ge)_3Ph$ et $Ph(Et_2Ge)_4Ph$. A 2.31 g (5 mmol) de $Cl(Et_2Ge)_3Cl$ en solution dans 7 cm³ d'éther sont ajoutés 15 mmol de $PhLi$ en solution dans l'hexane. La réaction est exothermique. Après 1 h au reflux de l'éther, hydrolyse, extraction et séchage sur $CaCl_2$ et concentration, la distillation du résidu conduit à 1.70 g (Rdt. 63%) de $Ph(Et_2Ge)_3Ph$: Eb. 168–170°C/5 × 10⁻² mmHg, n_D^{20} 1.5871. RMN: $\delta(C_2H_5)$ 1.06 ppm (s,1) (30H); $\delta(C_6H_5)$ 7.17 ppm (s,1) (10H) (CCl_4). Analyse. Trouvé: C, 53.32; H, 7.36. $C_{24}H_{40}Ge_3$ calc.: C, 52.79; H, 7.33%.

Dans les mêmes conditions opératoires 2.02 g (3.4 mmol) de $Cl(Et_2Ge)_4Cl$ et 10.2 mmol de $PhLi$ conduisent à 1.50 g (Rdt. 65%) de $Ph(Et_2Ge)_4Ph$. Eb. 205°C/5 × 10⁻² mmHg, n_D^{20} 1.5991. RMN: $\delta(C_2H_5)$ 0.80–1.40 ppm (m) (40H); $\delta(C_6H_5)$ 7.00–7.45 ppm (m) (10H) (CCl_4). Analyse. Trouvé: C, 50.33; H, 7.52. $C_{28}H_{50}Ge_4$ calc.: C, 49.70; H, 7.39%.

Synthèse de $Ph(Et_2Ge)_3Cl$ et de $Ph(Et_2Ge)_4Cl$. A 1.76 g (3.8 mmol) de $Cl(Et_2Ge)_3Cl$ dans 5 cm³ d'éther sont ajoutés 8 mmol (excès) de $PhMgBr$ dans l'éther à 0°C. Le mélange réactionnel est ramené à température ambiante. Après 1 h sous agitation magnétique, hydrolyse (HCl), extraction, séchage sur $CaCl_2$ et concentration, la distillation du résidu conduit à 1.35 g (Rdt. 70%) de $Ph(Et_2Ge)_3Cl$. Eb. 140–142°C/5 × 10⁻² mmHg, n_D^{20} 1.5832. RMN: $\delta(C_2H_5)$ 1.00–1.25 ppm (m) (30H), $\delta(C_6H_5)$ 7.10–7.50 ppm (m) (5H) (CCl_4). Analyse. Trouvé: C, 43.36; H, 6.83; Cl, 6.87. $C_{18}H_{35}ClGe_3$ calc.: C, 42.86; H, 6.93; Cl, 7.02%.

De façon identique 2.02 g (3.4 mmol) de $Cl(Et_2Ge)_4Cl$ et 1 mmol de $PhMgBr$ (excès) conduisent à 1.28 g (Rdt. 60%) de $Ph(Et_2Ge)_4Cl$. Eb. 184°C/5 × 10⁻² mmHg, n_D^{20} 1.5845, RMN: $\delta(C_2H_5)$ 1.00–1.25 ppm (m) (40H), $\delta(C_6H_5)$ 7.10–7.50

TABLEAU 9. SYNTHÈSE DE POLYGERMANES ET POLYGERMASILANES

Ph ₃ GeLi (mmol)	Réactifs (mmol)	Méthode	Solvant	T (°C)	Temps (h)	Produit (Rdt, %)
4	Ph ₂ ClGeH (4)	A	THF	65	2	Ph ₃ GeGe(H)Ph ₂ (41)
14	Ph ₂ GeCl ₂ (7)	B	éther	35	1	Ph ₃ Ge(GePh ₂) ₂ GePh ₃ (91) [19]
5	Et ₂ GeCl ₂ (2.5)	A	THF	65	1	Ph ₃ Ge(GeEt ₂) ₂ GePh ₃ (36)
5	Et ₂ ClGeGeClEt ₂ (2.5)	A	THF	65	1	Ph ₃ Ge(GeEt ₂) ₂ GePh ₃ (25)
4.6	Et ₂ ClGe(GeEt ₂) ₂ GeClEt ₂ (2.3)	B	éther	35	1	Ph ₃ Ge(GeEt ₂) ₃ GePh ₃ (59)
4.4	Et ₂ ClGe(GeEt ₂) ₂ GeClEt ₂ (2.2)	B	éther	35	1	Ph ₃ Ge(GeEt ₂) ₄ GePh ₃ (23)
10	Me ₂ SiCl ₂ (5)	B	THF	65	1	Ph ₃ Ge(SiMe ₂) ₂ GePh ₃ (68)

TABLEAU 10. CARACTÉRISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DE DIVERS POLYGERMANES ET POLYGERMASILANES

Produits	P.F. (°C) (solvant de cristallisation)	RMN (δ, ppm)	IR (cm ⁻¹)	Analyse (Trouvé/calculé, %)	
				C	H
Ph ₃ GeGeHPh ₂	110 (éthanol/éther)	δ(GeH) 5.74 (s) (C ₆ D ₆)	ν(GeH) 2020	66.69 (67.80)	4.70 (4.89)
Ph ₃ Ge(GePh ₂) ₂ GePh ₃	235-240 conforme à la littérature (19)	δ(C ₂ H ₅) 0.90-1.53 (m) (10H) δ(C ₆ H ₅) 7.00-7.60 (m) (30H) (C ₆ D ₆)		65.23 (65.08)	5.42 (5.42)
Ph ₃ Ge(GeEt ₂) ₂ GePh ₃	131-135 (éther/pentane)	δ(C ₂ H ₅) 0.90-1.35 (m) (20H) δ(C ₆ H ₅) 7.00-7.80 (m) (30H) (C ₆ D ₆)		60.01 (60.82)	5.72 (5.75)
Ph ₃ Ge(GeEt ₂) ₃ GePh ₃	162 (éther/pentane)	δ(C ₂ H ₅) 0.70-1.25 (m) (30H) δ(C ₆ H ₅) 7.10-7.50 (m) (30H) (CCl ₄)		57.68 (57.68)	6.00 (6.00)
Ph ₃ Ge(GeEt ₂) ₄ GePh ₃	108-110 (pentane)	δ(C ₂ H ₅) 0.80-1.26 (m) (40H) δ(C ₆ H ₅) 7.10-7.50 (m) (30H) (CCl ₄)		55.19 (55.26)	6.20 (6.19)
Ph ₃ Ge(SiMe ₂) ₂ GePh ₃	130-132 (pentane) 225 (éther)	δ(CH ₃) 0.61 (s) δ(C ₆ H ₅) 7.00-7.60 (m) (C ₆ D ₆)		68.11 (68.36)	5.39 (5.41)

ppm (m) (5H) (CCl_4). Analyse. Trouvé: C, 42.27; H, 7.11; Cl, 5.23. $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{ClGe}_4$ calc.: C, 41.61; H, 7.09; Cl, 5.58%.

Action de l'amalgame Mg/Hg sur les chlorogermanes

Synthèse de $\text{Ph}(\text{Et}_2\text{Ge})_5\text{Ph}$. Une solution de 1.21 g (1.9 mmol) de $\text{Ph}(\text{Et}_2\text{Ge})_4\text{Cl}$ et de 0.92 g (3.8 mmol) de PhEt_2GeCl [18] dans 5 cm^3 de THF est ajoutée à un excès d'amalgame Mg/Hg (0.15 g Mg dans 2 cm^3 de Hg). Après 2 jours à température ambiante, hydrolyse, extraction à l'éther et séchage sur CaCl_2 , la concentration du mélange réactionnel sous pression réduite conduit à un résidu visqueux identifié par CPV à un mélange de di-, penta- et octagermane (traces). Par distillation sous 10^{-3} mmHg, le digermane a pu être extrait du mélange et le pentagermane ainsi isolé à l'état brut (pureté $\approx 90\%$) (dosage par RMN et CPV). RMN: $\delta(\text{C}_2\text{H}_5)$ 1.00–1.20 ppm (m), $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.15–7.40 ppm (m).

Ce dernier ne peut être distillé sans décomposition partielle.

Dans les mêmes conditions expérimentales, une solution (0.75 g, 1.5 mmol) de $\text{Ph}(\text{Et}_2\text{Ge})_3\text{Cl}$ dans 5 cm^3 de THF traitée par un excès de 100% d'amalgame Mg/Hg conduit, après 3 jours au reflux du solvant, et disparition totale du chlorotrigermane de départ, à 0.60 g d'un produit très visqueux $\text{Ph}(\text{Et}_2\text{Ge})_6\text{Ph}$, n_D^{20} 1.6210. RMN: $\delta(\text{C}_2\text{H}_5)$ 0.95–1.30 ppm (m) (60H), $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.10–7.40 ppm (10H) (CCl_4). Analyse. Trouvé: C, 45.82; H, 7.38. $\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{Ge}_6$ calc.: C, 46.10; H, 7.46%.

Synthèse de $\text{PhMe}_2\text{GeGeMe}_3$. Une solution de 3.23 g (15 mmol) de PhMe_2GeCl et de 2.30 g (15 mmol) de Me_3GeCl dans 10 cm^3 de THF est ajoutée à un excès d'amalgame Mg/Hg (0.60 g de magnésium dans 4 cm^3 de Hg). Après 3 jours à température ambiante, le mélange réactionnel est décanté (élimination de l'excès d'amalgame) puis hydrolysé. Après extraction à l'éther, séchage sur CaCl_2 , concentration sous pression réduite, la distillation du résidu conduit à 2 fractions enrichies respectivement en $\text{PhMe}_2\text{GeGeMe}_3$ et $\text{PhMe}_2\text{GeGeMe}_2\text{Ph}$ obtenus purs par redistillation $\text{PhMe}_2\text{GeGeMe}_3$. Eb. $110^\circ\text{C}/12$ mmHg, 0.90 g, Rdt. 21%.

$\text{PhMe}_2\text{GeGeMe}_2\text{Ph}$. Eb. $106\text{--}108^\circ\text{C}/2 \times 10^{-2}$ mmHg, 1.35 g, Rdt. 25%.

Conforme à la littérature [16], cette méthode permet d'obtenir cependant un meilleur rendement global en digermanes comparativement à la méthode utilisée dans [16].

Bibliographie

- 1 D.N. Hague et R.H. Prince, Proc. Chem. Soc., (1962) 300.
- 2 H. Gilman, W.H. Atwell et G.L. Schwebke, Chem. Ind. (London), (1964) 1063.
- 3 E.S.W. Kong, Thèse, New-York, 1978.
- 4 F. Glockling et K.A. Hooton, J. Chem. Soc., (1963) 1849.
- 5 M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, The Organic Compounds of Germanium, Wiley Intersciences, New-York, 1975.
- 6 P. Rivière, A. Castel et J. Satgé, J. Organometal. Chem., 212 (1981) 351.
- 7 W. Drenth, M.J. Janssen, G.J.M. Van Der Kerk et J.A. Vliegthart, J. Organometal. Chem., 2 (1964) 265.
- 8 H. Gilman, W.H. Atwell et G.L. Schwebke, J. Organometal. Chem., 2 (1964) 369.
- 9 H. Sakurai et M. Kumada, Bull. Soc. Chim. Japan, 37 (1964) 1894.
- 10 F. Glockling, The Chemistry of Germanium, Academic Press, New-York, 1969.
- 11 E.J. Bulten, Thèse Univ. d'Utrecht, 1969.
- 12 W. Drenth, J.G. Noltes, E.J. Bulten et H.M.J.C. Creemers, J. Organometal. Chem., 17 (1969) 173.
- 13 P.P. Shorygin, V.A. Petukhov, O.M. Nefedov, S.P. Kolesnikov et V.I. Shiryayev, Teor. Eksp. Khim., 2 (1966) 190; Chem. Abstr., 65 (1966) 14660.

- 14 C.G. Pitt, L.L. Jones et B.G. Ramsey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5471.
- 15 A. Marchand, P. Gerval, P. Rivière et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 162 (1978) 365.
- 16 P. Rivière et J. Satgé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 3221.
- 17 P. Rivière et J. Satgé, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 2 (1972) 57.
- 18 P. Rivière, A. Castel, J. Satgé et A. Cazes, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 11 (1981) 443.
- 19 C.A. Kraus et C.L. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52 (1930) 4031.
- 20 D.N. Hague et R.H. Prince, *Proc. Chem. Soc.* (1962) 300.