



HAL
open science

Hétérométalloènes et espèces divalentes Nhétérocycliques du groupe 14 (Ge, Sn)

A. Mcheik

► **To cite this version:**

A. Mcheik. Hétérométalloènes et espèces divalentes Nhétérocycliques du groupe 14 (Ge, Sn). Autre. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2007. Français. NNT: . tel-00195217

HAL Id: tel-00195217

<https://theses.hal.science/tel-00195217>

Submitted on 10 Dec 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE PAUL SABATIER
TOULOUSE

THESE

présentée

devant l'Université Paul Sabatier de Toulouse
en vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PAUL SABATIER

Spécialité: Chimie Moléculaire

par

Ali MCHEIK

Hétérométalloènes et espèces divalentes N- hétérocycliques du groupe 14 (Ge, Sn)

Soutenue le vendredi 12 Janvier 2007 devant la commission d'examen:

M. M. Dahrouch	Professeur à l'Université de Concepcion, Chili	Rapporteur
M. J. M. Sotiropoulos	Chargé de Recherche au C.N.R.S, Pau	Rapporteur
M. E. Fouquet	Professeur à l'Université, Bordeaux I, Bordeaux	Examineur
M. M.- B. Fadlallah	Professeur à l'Université Libanaise, Liban	Examineur
M. R. Martino	Professeur à l'Université Paul Sabatier, Toulouse	Examineur
M. P. Rivière	Professeur à l'Université Paul Sabatier, Toulouse	Examineur
<u>Mme A. Castel</u>	Chargée de Recherche au C.N.R.S, Toulouse	Directeur de thèse
<u>M. T. Hamieh</u>	Professeur à l'Université Libanaise, Liban	Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (UMR 5069) de l'Université Paul Sabatier.

Je remercie Mme Annie Castel chargée de recherche au CNRS, de m'y avoir accueilli et de m'avoir permis de réaliser ce travail dans d'excellentes conditions. Je remercie vivement tous les membres de jury d'avoir accepté de rapporter ces travaux.

Durant ces trois années de nombreuses personnes m'ont permis de grandir scientifiquement et surtout humainement, je tiens à leur adresser toute ma gratitude. Je voudrais, tout d'abord exprimer ma très grande reconnaissance et mon profond respect à mes deux directeurs de thèse, Annie Castel et Tayssir Hamieh. Merci à vous deux d'avoir su me guider avec patience et générosité, merci pour votre enthousiasme, votre richesse scientifique et humaine et pour tout ce que vous m'avez appris et apporté.

Merci à vous Mme Castel pour cette passion pour la recherche expérimentale que vous avez réussi à me transmettre, pour votre gentillesse ainsi que pour tous les moments, durant ces trois années, où vous avez su me donner confiance. Merci à vous M Tayssir pour votre soutien constant de près ou de loin géographiquement parlant. Merci à tous les deux pour tout le temps que vous m'avez bien voulu me consacrer dès le premier jour de ma thèse.

Merci à Ghassoub Rima pour tous vos conseils et pour les moments que vous avez bien voulu me consacrer durant lesquels vous êtes venu à bout de mes nombreux petits soucis. Merci à Henri pour votre bonne humeur et vos encouragements quotidiens. J'adresse mes très sincères remerciements et ma reconnaissance à Monsieur Pierre Rivière pour ses précieux conseils qui ont permis l'avancement de ce travail, aussi votre humeur a apporté la joie au laboratoire, ma sincère gratitude va également à Madame Monique Rivière-baudet pour sa sympathie et son aide.

Je remercie particulièrement le professeur M. Manriquez le directeur de laboratoire (Quimica), et madame Ivonne Chavez ainsi que Christopher pour leur soutien pendant mon séjour à Santiago de Chili.

Je remercie également toutes les personnes du laboratoire pour leur accueil, pour leur gentillesse et pour l'ambiance chaleureuse qui y règne.

Mes remerciements s'adressent aussi à tout le personnel technique, C Pradel, H Gornitzka, O Volpato, P Hernandez.

Je ne saurais oublier de citer ma famille au *Liban* qui m'a toujours réchauffé le cœur et fait le bonheur des compagnies téléphoniques. Je remercie ma mère *Hind*, mon père *Sleiman* et mes

sœurs *Rima* et *Manal*, mes frères *Ahmad* et *Mohamad* ainsi que la petite *Rim* pour leur soutien sans faille et la totale confiance qu'ils m'ont témoignée, depuis toujours, sans relâche, à travers des moments pénibles et souvent à distance, ainsi que pour leur amour.

C'est le bien le plus précieux qu'ils peuvent me donner.

Je tiens à dire un mot très spécial à mon cousin et fidèle ami *Mehdi* (abou *Jawad wa Ali*), un véritable frère qui partage la même vision du monde que moi. *MON frère, voila la victoire d'un style, le notre.*

Un grand merci à tous les gens qui m'ont aidé et que j'ai sans doute oublié de citer.

Enfin, mes plus tendres remerciements vont à celle qui m'a accompagné et supporté. Ses conseils furent et sont toujours précieux pour moi. Son rôle dans la réalisation de cette thèse a été des plus importants.

SOMMAIRE

GENERALITES ET TECHNIQUES	1
INTRODUCTION GENERALE	5
* Définition d'un germylène	5
- Germylène singulet	5
- Germylène triplet	6
* Différents types de germylènes singulets	7
- Les Germanocènes	7
- Les Germylène N-hétérocycliques	9
A) Les di-aminogermylènes cycliques	10
B) Les aminoiminatogermylènes cycliques	13
* Objectif de ce travail	16
* REFERENCES	18
CHAPITRE I: Hétérobimétallocènes du groupe 14 (Ge, Sn)	21
I: INTRODUCTION	21
I.1 : Synthèse de hétérobimétallocènes du groupe 14 (Ge, Sn)	22
I.1.1 : Préparation du 1,1'-bis(3,4-diméthylcyclopentadiényl)ferrocène	22
I.1.2 : Accès aux métallocènes (Ge, Sn)	22
I.2 : Etude physico-chimique	24
I.2.1 : Etude par RMN du proton	24
I.2.2 : Etude par RMN du carbone 13	29
I.2.3 : Etude par RMN de l'étain 119	32

I.2.4 : Etude par Spectrométrie de masse	32
I.2.5 : Electrochimie	32
I.2.6 : Etude par diffractions des rayons X	33
I.3 : Etude de la Réactivité des bimétallocènes du groupe 14	35
I.3.1 : Réaction avec un électrophile	35
I.3.2 : Réactions par transfert monoélectronique	37
<i>I.3.2.1 : Avec la 3,5-di-tert-butylorthoquinone</i>	37
<i>I.3.2.2 : Avec le tétrafluoroborate de ferrocénium</i>	39
I.3.3 : Avec le nitrozobenzène	40
I: CONCLUSION	43
PARTIE EXPERIMENTALE DU CHAPITRE I:	44
I: REFERENCES	53
CHAPITRE II: N-hétérocycles du groupe 14 (Ge, Sn)	55
II: INTRODUCTION	55
II.1: Synthèse des précurseurs	56
II.1.1: Préparation de la N,N'-diferrocénylméthyléthylènediamine	56
II.1.2: Préparation de la N, N'diferrocényléthylènediamine	56

II.2: Accès aux hétérocycliques métallés à partir de la N, N'-di-ferrocénylméthyléthylènediamine	59
II.2.1: N-Hétérocycles à métal tétravalent	59
II.2.2: N-Hétérocycles à métal divalent	61
II.3: Accès aux hétérocycliques métallés à partir de la N,N'-di-ferrocényl ethylènediamine	62
II.3.1: N-Hétérocycles à métal tétravalent	62
II.3.2: N-Hétérocycles à métal divalent	63
II: CONCLUSION	65
PARTIE EXPERIMENTALE DU CHAPITRE II:	66
II: REFERENCES	83
CHAPITRE III: Germylène et di-germylènes à Ligands amino-(troponates et troponiminate)	85
III: INTRODUCTION	85
III.1: Synthèse des mono-et di germylènes à ligand aminotroponate ou aminotroponiminate	87
III.1.1 Préparation des précurseurs	87
III.1.1.1 Aminotropones	87
III.1.1.2: Bis-aminotropone et bis-aminotroponimine pontés	88
III.1.2 Accès aux espèces divalentes	88

III.1.2.1 Germylène à ligand aminotroponimate.....	88
III.1.2.2 Di-germylènes à ligand aminotroponate et aminotroponimate.....	89
III.2: Etude physico-chimique	90
III.2.1: Etude par Spectroscopie RMN du proton.....	90
III.2.2: Etude par Spectroscopie de RMN du carbone 13	93
III.2.3: Etude par Spectrométrie de masse	95
III.2.4: Etude par diffractions des rayons X.....	95
III.2.5: Modélisation moléculaire.....	98
III.3: Etude de la réactivité	100
III.3.1: Action du triflate d'argent.....	100
III.3.2: Action de la 3,5-di-tert-buthylorthoquinone	101
III: CONCLUSION.....	103
PARTIE EXPERIMENTALE DU CHAPITRE III:	104
III: REFERENCES	116
CHAPITRE IV: Germylènes et stannylènes à ligand anilido-imate	
IV: INTRODUCTION.....	119

IV.1: Synthèse des germylènes et stannylènes à ligand anilido-imate	120
IV.1.1: Préparation des ligands	120
IV.1.2: Accès aux germylènes et stannylènes	120
IV.2: Etude physico-chimique	122
IV.2.1: Etude par RMN du proton et du carbone 13	122
IV.2.2: Etude par RMN dynamique en RMN du ¹H du stannylène (33a) ...	129
IV.2.3: Etude par RMN de l'étain 119	131
IV.2.4: Etude par spectrométrie de masse	131
IV.3 : Etude de la réactivité	131
IV.3.1 : Réactions avec les triflate d'argent	132
IV.3.2 : Réactions avec 3,5-di-tert-butylorthoquinone	133
IV.3.3 : Action de PCl₃	136
IV: CONCLUSION	142
PARTIE EXPERIMENTALE DU CHAPITRE IV:	143
IV: REFERENCES	165
CONCLUSION GENERALE:	166
NUMEROTATION DES COMPOSES:	169

GENERALITES ET TECHNIQUES

Généralités et techniques

I: Conditions expérimentales:

La sensibilité des produits à l'hydrolyse et à l'oxydation a imposé la réalisation de toutes les manipulations sous rampe à vide et sous atmosphère inerte. La verrerie est préalablement séchée sous vide et les solvants utilisés sont rigoureusement anhydres et dégazés. Le dichlorométhane et le chloroforme sont séchés et distillés sous P₂O₅ et sous atmosphère inerte. Le diéthyléther, le THF, le pentane, l'hexane et le toluène sont séchés et distillés sur sodium et sous azote sec. La tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) est séchée sur potasse puis distillée sous atmosphère inerte.

II: Appareillage:

Les spectres de RMN ¹H, ¹³C, ³¹P, ¹¹⁹Sn

Ont été enregistrés sur des appareils multinoyaux Brücker AC250, Avance 300, Avance 400 et Avance 500 WM fonctionnant respectivement à 250.13, 300.13, 400.13 et 500.13 MHz pour ¹H ; 150 MHz pour ¹³C et 111.93 MHz pour ¹¹⁹Sn (Avance 300).

Les spectres de masse

Ont été réalisés en impact électronique sur un spectromètre de masse Hewlett-Packard 5989A couplé à un chromatographe GC 5890 ou en ionisation chimique (DCI/NH₃), (DCI/CH₄) sur un spectromètre Rybermag R10-10.

Les analyse structurale par diffraction des RX

Les analyses par diffraction de rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre BRUKER AXS CCD 1000 utilisant une radiation au molybdène Mo K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) couplé à un système à basse température (Kryoflex).

Les points de fusion

Ont été mesurés sur un appareil de type Leitz Biomed à platine chauffante et sur un appareil de type Electrothermal.

Les analyses élémentaires

Ont été faites par le service de microanalyses de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse et par le centre de microanalyses du C.N.R.S. à Vernaison.

La modélisation moléculaire

A été effectuée avec les utilitaires suivants: champs de force esff; programme Insight II Discover 95 et Biosym Molecular Simulation.

L'électrochimie

Les tests ont été effectués en solution dans le THF distillé avec l'électrolyte Bu_4NBF_4 et l'électrode au calomel saturé. L'électrode de référence est en platine de diamètre 1 mm. La vitesse de balayage est de 100mV/s.

Abréviations

Ar	aryle
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -butyle
Cp	cyclopentadiényle
Cp*	pentaméthylcyclopentadiényle
Cy	cyclohexyle
DMSO	diméthylsulfoxyde
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène
Et	éthyle
Fc	ferrocène
Me	méthyle
Mes	mésityle
MAO	méthylaluminoxane
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -propyle
OTf	trifluorométhane sulfonate
Ph	phényle
TMDEA	tétraméthyléthyl diamine
THF	tétrahydrofurane
Tos	tosylate
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopie

HMBC

Heteronuclear Multiple Bond Connectivity

HSQC

Heteronuclear Single Quantum Coherence

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Ces travaux concernent l'étude de nouvelles espèces divalentes du groupe 14 (germanium et étain), principalement le développement de nouvelles stratégies de stabilisation de ces espèces (structures de type ferrocène ou complexation intramoléculaire) ainsi que le contrôle de la réactivité spécifique aux centres divalents.

Dans cette introduction, nous allons tout d'abord donner un aperçu des principales propriétés de ces espèces divalentes et plus particulièrement de celles des germylènes.

Définition d'un germylène

Les germylènes sont les analogues métallés des carbènes. Comme eux, ce sont des espèces neutres où le métal 14 n'est lié qu'à deux substituants. Les 2 électrons restants doivent se répartir dans les deux orbitales disponibles.

Ils peuvent donc présenter deux types de configuration électronique: un état "triplet" dans lequel les deux électrons célibataires sont dans les deux orbitales ou un état "singulet" pour lequel les deux électrons sont appariés dans une seule orbitale.



- Germylène "singulet"

De nombreuses études théoriques¹ sur le germylène GeH₂ ont montré que son état fondamental est l'état "singulet". L'écart singulet ¹A₁ / triplet ³B₁ varie de 10 kcal.mol⁻¹ à 25.0 kcal.mol⁻¹ suivant les méthodes utilisées. Il dépend également de la nature des substituants portés par le métal 14. L'écart le plus important est obtenu pour les dihalogénogermylènes par exemple pour F₂Ge, les valeurs sont comprises entre 64 kcal.mol⁻¹ à 83.0 kcal.mol⁻¹. Nous donnons dans le tableau suivant quelques écarts singulet/triplet en fonction des substituants.

Tableau 1 : Ecart singulet/triplet des germylènes en fonction des substituants

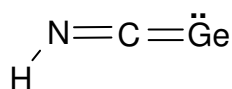
$\Delta E_{s-t} (\text{GeX}_2) \text{ kca.lmol}^{-1}$		
	a	b
F	82.1	83.3
Cl	61.4	62.6
Br	55.2	56.2
I	45.9	46.6
H	22.0	25.1

^aCCSD(T)/EC et ^bCCSD(T)/ST^{1e}

Des calculs orbitales (SCF)^{1a} ont établi que la HOMO d'un germylène singulet correspondait à l'orbitale non liante ns renfermant le doublet libre et la LUMO à l'orbitale vacante pz du germanium. Les principales propriétés de ces espèces à savoir leur caractère électrophile ou nucléophile découlent des positions relatives de ces deux orbitales: une LUMO énergétiquement basse correspond à un fort caractère électrophile ce qui est par exemple le cas de F₂Ge et explique l'association intermoléculaire par liaison dative dans le cas des germylènes halogénés.

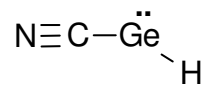
- Germylène "triplet"

A notre connaissance, il n'existe pas à l'heure actuelle de germylène à l'état triplet stable. Récemment, des calculs (ab initio et DFT)² ont montré un état triplet plus stable pour l'imino(méthylène)germylène et le cyanogermylène.



iminométhylènegermylène

$$\Delta E_{s-t} = 6.13 \text{ kcal/mol}$$



cyanogermylène

$$\Delta E_{s-t} = 49.03 \text{ kcal/mol}$$

Des essais de synthèse de ces germylènes ont révélé qu'ils n'existaient pas sous forme monomère mais se polycondensaient conduisant à la formation de polygermylènes³.

Tout au long de ce manuscrit, nous ne nous intéresserons donc qu'aux germylènes à l'état singulet.

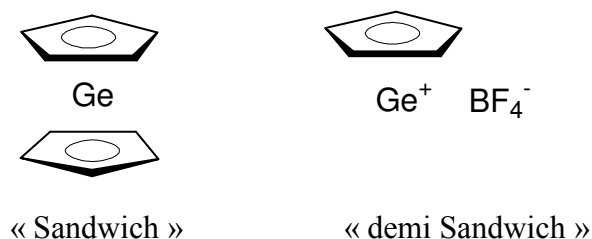
Différents types de germylènes singulets

Par contre, il existe de nombreux modèles de germylènes à l'état singulet⁴. Pour notre part, nous nous sommes intéressés à deux grandes familles, les germanocènes et germylènes *N*-hétérocycliques. Nous allons donner un bref aperçu de leurs principales caractéristiques et de leurs applications potentielles.

- Les germanocènes

Les métallocènes du groupe 14 sont les analogues du ferrocène. Ils comportent des ligands cyclopentadiényles capables de compenser la déficience électronique du centre métallé par des effets π -donneurs.

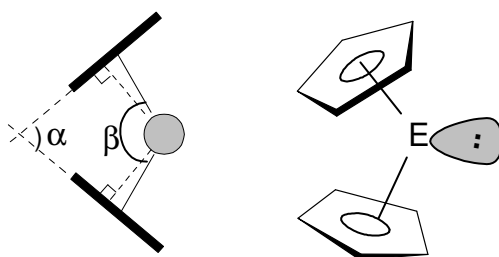
Leur étude a débuté en 1956 avec la synthèse du premier plumbocène⁵ $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ puis celle du stannocène⁶. Le germanocène n'a été synthétisé qu'en 1973⁷ et enfin la préparation du décaméthylsilicocène fut décrite beaucoup plus tard par Jutzi et al. en 1986⁸. Depuis, un grand nombre de ces composés ont été préparés comportant différents substituants sur les cyclopentadiényles^{9,10}. Il existe également des métallocènes « demi-sandwich » présentant un seul cyclopentadiényle π -lié. Nous donnons ci-dessous deux exemples de ces motifs :



Un des points particulièrement intéressants est leur structure. Les métallocènes du groupe 14 de type sandwich présentent une géométrie coudée avec les plans des cyclopentadiényles non parallèles exceptés dans le cas du silicium. Pour donner un aperçu de ce type de structure, nous allons décrire par exemple celle du germanocène¹¹.

Le germanocène est un complexe sandwich de structure coudée de symétrie C_{2v} avec une paire libre stéréochimiquement active sur le métal et un angle α entre les deux plans cyclopentadiényles de 50.4° . La distorsion de cette structure résulte de deux effets:

- (a) Une fermeture de l'angle Cp-Ge-Cp
- (b) Une légère inclinaison des plans cyclopentadiényles par rapport aux verticales Ge-Cp.



Les angles α et β ainsi définis sont généralement les paramètres utilisés pour décrire ces structures.

Ces deux mouvements entraînent un glissement de l'atome central vers la périphérie, par conséquent les distances Ge-C ne sont pas équivalentes et varient de 2.34 à 2.73 Å. De telles longueurs de liaisons impliquent bien l'existence d'une complexation entre le cyclopentadiényle et le germanium. En effet, les liaisons Ge-C covalentes observées dans la littérature sont plus courtes, de l'ordre de 2.01 et 2.06 Å par exemple, dans le cas du germylène $(Me_3Si)_3CGeCH(SiMe_3)_2$ ¹².

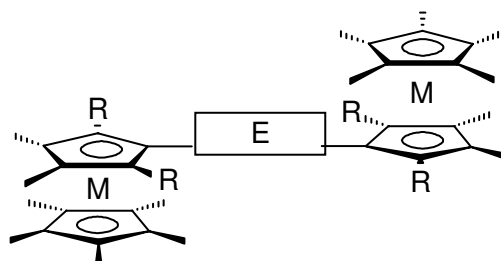
Au niveau de l'hapticité, contrairement aux métallocènes des éléments de transition qui présentent des liaisons Cp-M de type covalent et de symétrie élevée D_{5h} et D_{5d} (η^5), la structure la plus fréquente pour les métallocènes du groupe 14 est une structure coudée d'hapticité η^2/η^3 . Cependant, la différence d'énergie¹³ entre les formes coudée et parallèle étant très faible, l'effet d'un substituant qu'il soit stérique ou électronique peut permettre l'existence de la forme parallèle.

Le diagramme orbitalaire⁹ montre d'autre part que la HOMO est de type π et est grandement localisée sur les cycles cyclopentadiényles et ne correspond pas à la paire libre ce qui peut expliquer la difficulté d'obtenir directement des complexes de métaux de

transition par substitution d'un carbonyle comme par exemple avec le complexe $W(CO)_6$ ¹⁴.

Ces germanocènes présentent cependant une réactivité très riche¹⁰ avec deux sites réactifs: celui du cyclopentadiényle et le centre métallé.

D'autre part, dans notre laboratoire ont été préparés les premiers di-métallocènes du groupe 14 (Ge et Sn) pontés¹⁵ et un large éventail de réactions caractéristiques a été décrit, allant du clivage par des réactifs protiques aux réactions d'oxydation. Ces espèces donnent également des réactions par transfert monoélectronique.



M = Ge, Sn
E = phényle, biphényle...

Au niveau des applications, les métallocènes du groupe 14 peuvent jouer un rôle de précurseurs de composés organométalliques en particulier divalents grâce à la grande labilité des groupements cyclopentadiényles.

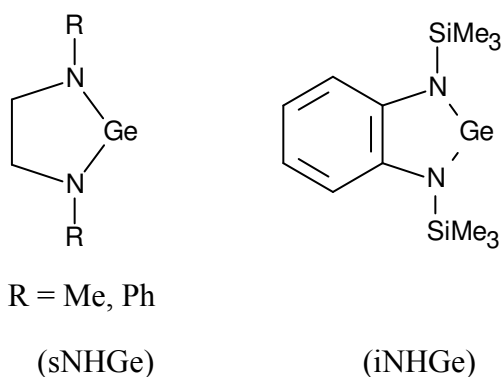
Dans le domaine de la catalyse, le stannylène, $Cp^*Sn^+B(C_6F_5)_4^-$ s'est révélé être un bon cocatalyseur pour des réactions de polymérisation d' α -oléfines en présence de catalyseurs Ziegler-Natta¹⁶. Par exemple, l'association des complexes : diméthylzirconocène et $Cp^*Sn^+B(C_6F_5)_4^-$ a permis d'atteindre des activités de polymérisation de $1,2 \cdot 10^6$ g de polyéthylène/(mol. de co-cat. $[C_2H_4].h$) à 70°C. Une meilleure activité de polymérisation de l'éthylène a été obtenue avec le système zirconocène dichloré/TIBA/ $Cp^*Sn^+B(C_6F_5)_4^-$.

- Les germylènes *N*-hétérocycliques

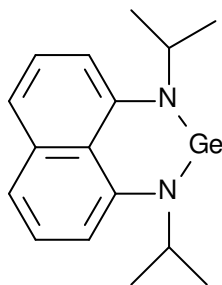
Nous distinguerons deux catégories les di-aminogermylènes comportant deux liaisons covalentes Ge-N et les aminoiminatogermylènes stabilisés par complexation intramoléculaire.

A) Les di-aminogermylènes cycliques

Leur définition découle de celle des carbènes d'Arduengo beaucoup plus connus¹⁷. Ils sont considérés comme des dérivés de la famille des 1,2,3- λ^2 -diazagermoles mais comportant un centre germanium divalent à l'état d'oxydation 2+ en ne tenant pas compte des interactions possibles avec le doublet libre de l'azote. Les premiers germylènes *N*-hétérocycliques ont été décrits par Veith¹⁸ en 1981 puis par Meller et Gräbe¹⁹ en 1985 bien avant la description du carbène d'Arduengo. Par analogie aux carbènes d'Arduengo désignés sous le sigle NHC, nous noterons souvent leurs équivalents germanocènes sous la forme NHGe (N-Heterocyclic Germylene). Deux exemples de germylènes NHGe saturé (sNHGe) et insaturé (iNHGe) sont indiqués ci-après :

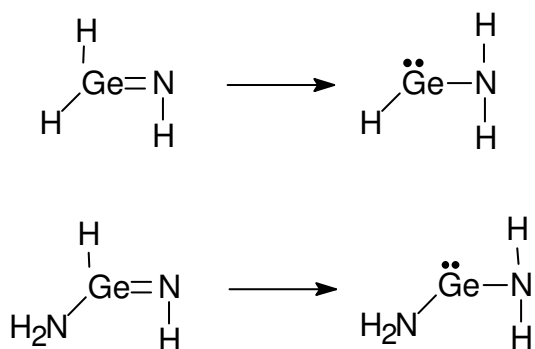


Cette étude s'est particulièrement développée après 1991 et de nouveaux motifs π conjugués ont été testés²⁰. Des extensions à des cycles à 6 chaînons ont également été signalées dans la littérature²¹, comme par exemple:



De nombreuses études théoriques (semi-empiriques et *ab initio*) ont été réalisées tout d'abord sur des di-aminogermylènes acycliques²².

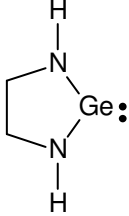
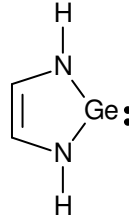
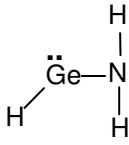
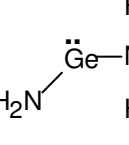
Une étude comparative entre le germylène et l'espèce doublement liée (germa-imine) isomère a montré une plus grande stabilité de la forme germylène (32 kcal/mol) grâce à l'interaction entre le doublet libre de l'azote et l'orbitale vacante du germanium.



Quelques années plus tard, Heinemann²³ réalise une étude plus complète en incluant les germylènes N-hétérocycliques. Ils confirment la plus grande stabilité des espèces divalentes et l'attribuent à la délocalisation électronique $p\pi-p\pi$ du doublet libre de l'azote sur l'orbitale vacante du métal 14.

Tous ces germylènes présentent un état fondamental singulet avec des écarts singulet/triplet assez importants²³. Les valeurs des écarts singulet/triplet sont données dans le tableau ci-dessous. (* en kcal.mol⁻¹).

Tableau 2 : Ecart singulet/triplet des aminogermylènes

	HF*	MP ₃ *	CISD*	CISD+Q*
	63.3	75.5	71.4	75.4
	75.4	91.5	85.6	91.0
	33.2	40.9	40.8	43.1
	50.5	58.4	55.6	57.9

De plus, nous voyons que la cyclisation induit une augmentation de cet écart d'environ 17 kcal.mol. En fait, c'est l'état triplet qui est déstabilisé à cause de la faible ouverture de l'angle N-Ge-N du cycle.

En ce qui concerne les germylènes N-hétérocycliques insaturés pour l'instant il n'y aucune preuve d'aromaticité. Il semble préférable d'évoquer la délocalisation des électrons π sur le cycle pour expliquer la stabilisation de ces espèces.

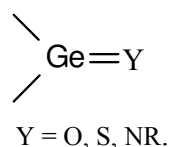
Des études de spectroscopie photoelectronique²⁴ sur la série carbène / silylène / germylène N-hétérocycliques insaturés, corrélées avec des calculs DFT, ont montré que pour le carbène la HOMO comprend essentiellement le doublet libre du centre carbénique. La seconde ionisation provient d'une orbitale π (π -3) constituée principalement de l'orbitale π de la double liaison C=C et en plus faible partie de l'orbitale contenant le doublet libre de l'azote

et d'une orbitale p du carbène. Par contre, les HOMO des silylènes et des germylènes sont des orbitales π -3 dans lesquelles la contribution de la double liaison C=C diminue au profit de celle du métal 14 (Si ou Ge). Les orbitales renfermant le doublet libre du métal 14 sont plus basses et correspondent à la seconde ionisation.

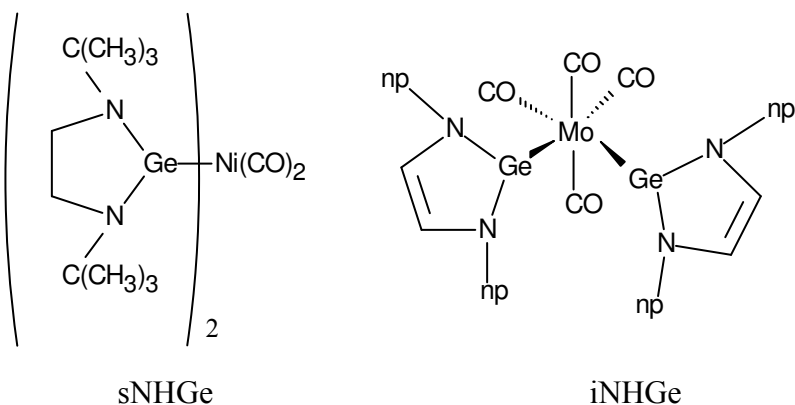
L'étude structurale par diffraction des rayons X de deux germylènes N-hétérocycliques saturés et insaturés, avec des groupements *t*-butyles sur les atomes d'azote²⁵ sont en accord avec ces résultats. La présence d'une insaturation implique la planéité du cycle à 5 chaînons. Le motif saturé présente quant à lui un cycle déformé.

De ces études expérimentales et théoriques il ressort que la stabilisation de ces NHGe est due à la fois à des effets d'encombrement stérique mais surtout électroniques. Par exemple, pour un même substituant porté par l'azote, le germylène insaturé (*t*-BuNCH=CHN*t*-Bu)Ge est beaucoup plus stable que son correspondant saturé (*t*-BuNCH₂CH₂N*t*-Bu)Ge²⁵.

Concernant leur réactivité, ces NHGe et surtout les insaturés ont été très souvent utilisés comme précurseurs d'espèces doublement liées :



Par contre, contrairement aux carbènes, leur complexation avec des métaux de transition a été beaucoup moins étudiée. Les premiers essais montrent cependant que ces germylènes sont suffisamment nucléophiles pour former des complexes avec les métaux de transition comme le nickel²⁵ et le molybdène²⁶ :



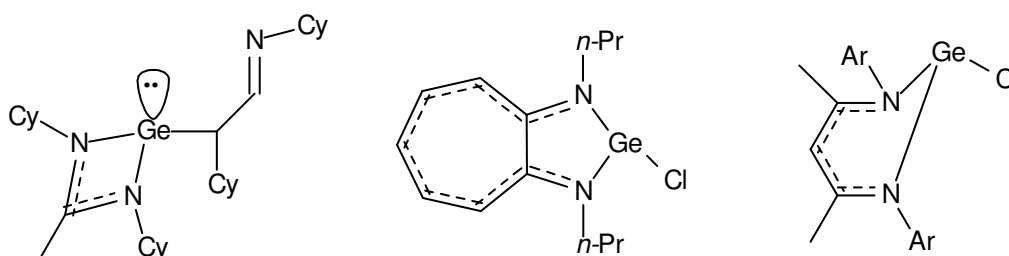
Dans le cas des NHGe saturés, les auteurs concluent que ce ligand est un bon donneur σ et pauvre π -accepteur. Par contre, les NHGe insaturés semblent présenter de bonnes propriétés π -acceptrices.

Il n'existe cependant à notre connaissance aucune application en catalyse. Un vaste domaine portant à la fois sur les synthèses de nouveaux complexes et également sur leurs applications reste à explorer.

B) Les aminoiminatogermylènes cycliques

Une nouvelle famille de ligands couplant la stabilisation cinétique (par des substituants stériquement encombrants) et thermodynamique (par complexation intra ou intermoléculaire, et / ou conjugaison avec un système aromatique) a également été décrite. Il s'agit des ligands aminates, dicetiminates et aminotroponimines^{20,27,28}.

Nous donnons quelques exemples de germylènes ci-dessous:



Ce sont des ligands monoanioniques et bidentés. Ils diffèrent essentiellement par la nature du lien entre les deux atomes d'azote : un seul carbone, trois carbones ou un système aromatique. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à ce dernier modèle : les aminotroponimines car ils ont été souvent considérés comme des alternatives aux ligands cyclopentadiényles dans la sphère de coordination du métal de transition.

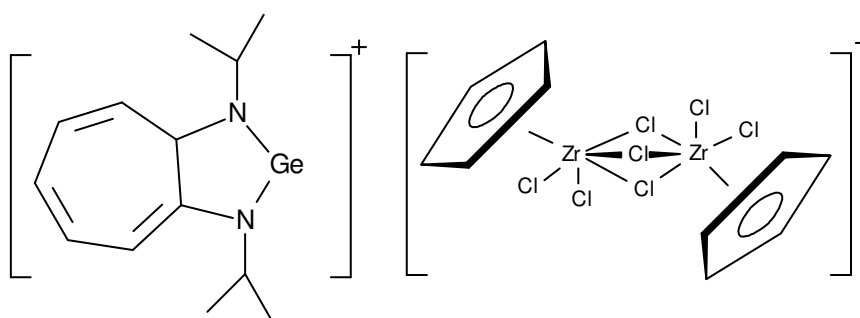
Les germylènes correspondants présentent deux différences fondamentales au niveau de leurs structures par rapport aux germylènes de N-hétérocycliques. L'atome de germanium est tricoordiné avec les deux atomes d'azote et un chlore en général faiblement lié. Ensuite,

les longueurs des liaisons Ge-N sont plus longues d'environ 0.08 Å à 0.09 Å que celles des germylènes N-hétérocycliques.

En général les deux cycles à 7 chaînons et l'hétérocycle à 5 chaînons sont dans le même plan et l'atome de germanium présente une géométrie pyramidale.

Jusqu'à présent, aucune étude sur les propriétés électroniques n'a paru dans la littérature, ni aucun calcul théorique. Les caractéristiques physicochimiques essentiellement la RMN du proton et du carbone 13 montrent cependant une augmentation de la charge positive sur le ligand mettant en évidence le rôle du système π .

Leur réactivité est principalement basée sur l'aptitude de ces germylènes à former des espèces cationiques du germanium II par arrachement de l'atome de chlore par exemple dans des complexes avec le zirconium²⁹ :



Quelques complexes avec l'argent ont été également signalés dans la littérature et toute la chimie des complexes avec les métaux de transition et leurs applications restent à explorer.

Objectif de ce travail :

L'ensemble de ces travaux a porté sur la synthèse et l'étude de la réactivité de différents modèles de germylènes ou parfois de stannylènes. Le point commun est la recherche de nouveaux ligands susceptibles non seulement de stabiliser ces espèces sous forme monomère mais également de modifier les propriétés électroniques et par conséquent la réactivité du centre métallé divalent.

Ce mémoire comprend quatre chapitres.

Dans le **premier chapitre**, nous développerons la synthèse des systèmes hétérométalliques comprenant un métal de transition et un métal 14 (Ge, Sn). Nous avons choisi le groupement ferrocényle dont le caractère électrodonneur est comparable à celui du paraméthoxyphényle. Après la mise au point de leurs synthèses, nous décrirons leurs structures et leurs caractéristiques physicochimiques et en particulier leur étude électrochimique. Nous réaliserons ensuite quelques tests de réactivité les plus caractéristiques : des réactions de clivages par un réactif protique et des réactions par transfert monoélectronique.

Dans le **deuxième chapitre**, nous tenterons l'accès à de nouveaux germylènes N-hétérocycliques présentant un groupement ferrocényle soit directement lié aux atomes d'azote soit par l'intermédiaire d'un groupement CH₂. La mise au point de ces synthèses se fera à partir de modèles simples du métal 14 tétravalent puis sera étendue aux métaux 14 divalents.

Dans les **troisième et quatrième chapitres**, nous décrirons une extension de cette étude à des ligands offrant des possibilités de stabilisation cinétique (encombrement stérique des ligands) et thermodynamique (complexation intramoléculaire et délocalisation électronique sur des systèmes π). Plusieurs ligands seront testés : les aminotroponates, les diaminotroponates, les diaminotroponimines pontés et les anilido-imines.

Les germylènes et stannylènes, ainsi obtenus, feront l'objet d'une étude physicochimique approfondie (spectroscopie de RMN multi-noyaux, spectrométrie de masse,

Introduction Générale

modélisation moléculaire...). Quelques premiers tests de réactivité seront ensuite réalisés. Nous étudierons en particulier leur comportement dans des réactions par transfert monoélectronique (orthoquinone) et dans des réactions d'échange avec la trichlorophosphine.

Références

- 1: a) J.C. Barthelat, B.St. Roch, G. Trinquier, J. Satgé, *J. Am. Chem. Soc.* (1980) **102**, 4080. b) A. Selmani, D.R. Salahub. *J. Chem. Phys.* (1988) **89**, 1529. c) L.G.M. Pettersson, P.E.M. Siegbahn, *Chem. Phys.* (1986) **105**, 355. d) C.J. Carmer, F.J. Dulles, J.W. Storer, S.E. Worthington, *Chem. Phys. Lett.* (1994) **218**, 387. e) A. Szabados, M. Hargittai, *J. Phys. Chem. A.* (2003) **107**, 4314.
- 2: M.Z. Kassae, M. Ghambarian, S.M. Musavi, *J. Organomet. Chem.* (2005) **690**, 4692.
- 3: M. Rivière-Baudet, M. Dahrouch, H. Gornitzka, *J. Organomet. Chem.* (2000) **595**, 153.
- 4: a) P. Rivière, M. Rivière-Baudet, J. Satgé dans « *Comprehensive Organometallic Chemistry II* », Pergamon Press, Oxford, (1995) vol. **2**, p. 137. b) J. Satgé, M. Massol, P. Rivière, *J. Organomet. Chem.* (1973) **56**, 1.
- 5: E.O. Fisher, H. Grubert, *Z. Naturforsch* (1956) **B11**, 423.
- 6: E.O. Fisher, H. Grubert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1956) **286**, 237.
- 7: J.V. Scibelli, M.D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* (1973) **95**, 924.
- 8: P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1986) **25**, 164.
- 9: P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* (1986) **26**, 217.
- 10: P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* (1990) **400**, 1.
- 11: M. Grenz, E. Hahn, W.W. du Mont, J. Pickardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1984) **23**, 61.
- 12: M.A. Beswick, J.S. Palmer, D.S. Wright, *Chem. Soc. Rev.* (1998) **27**, 225.
- 13: P. Jutzi, E.A. Bunte, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1992) **31**, 1605.
- 14: P. Jutzi, B. Hampel, K. Stoppel, C. Krüger, K. Angermund, P. Hoffman, *Chem. Ber.* (1985) **118**, 2789.
- 15 : a) J. Rouzaud, A. Castel, P. Rivière, H. Gornitzka, J.M. Manriquez, *Organometallics* (2000) **19**, 4678. b) J. Rouzaud, M. Joudat, A. Castel, F. Delpech, P. Rivière, H. Gornitzka, J.M. Manriquez, I. Chavez, *J. Organomet. Chem.* (2002) **651**, 44.
- 16 : B. Rhodes, J.C.W. Chien, M.D. Rausch, *Organometallics* (1998) **17**, 1931.
- 17: A.J. Arduengo III, R.L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* (1991) **113**, 361.
- 18: M. Veith, M. Grosser, *Z. Naturforsch.* (1982) **37b**, 1375.
- 19: A. Meller, C.-P. Gräbe, *Chem. Ber.* (1985) **118**, 2020.
- 20: O. Kühn, *Coord. Chem. Rev.* (2004) **248**, 411.

- 21: P. Bazinet, G.P.A. Yap, D.S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* (2002) **123**, 11162.
- 22: G. Trinquier, J.-C. Barthelat, J. Satgé, *J. Am. Chem. Soc.* (1982) **104**, 5931.
- 23: C. Heinemann, W.A. Hermann, W. Thiel, *J. Organomet. Chem.* (1994) **475**, 73.
- 24: A.J. Arduengo III, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D.A. Dixon, J.C. Green, W.A. Herrmann, N.L. Jones, M. Wagner, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* (1994) **116**, 6641.
- 25: W.A. Herrmann, W. M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1992) **31**, 1485.
- 26: O. Kühn, P. Lünnecke, J. Heinicke, *Inorg. Chem.* (2003) **42**, 2836.
- 27: P.W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.* (2000) **29**, 335.
- 28: H.V.R. Dias, Z. Wang, W.Jin, *Coord. Chem. Rev.* (1998) **176**, 67.
- 29: H.V.R. Dias, Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* (1997) **119**, 4650.

CHAPITRE I :

Hétérobimétallocènes du groupe 14 (Ge, Sn)

I: Introduction

Les systèmes hétéropolymétallocènes comprenant des métaux de transition ont été très étudiés ces dernières années, en particulier pour leurs propriétés magnétiques et les interactions électroniques entre les métaux¹.

Jusqu'à présent, aucune étude n'existait sur les hétérométallocènes du groupe 14. Récemment, nous avons montré qu'il était possible d'accéder à des di-métallocènes du groupe 14^{2,3}. Si les di-germanocènes sont relativement stables et ont fait l'objet d'une étude approfondie, les bistannocènes sont peu stables et d'utilisation difficile. Il nous a paru intéressant d'essayer de stabiliser ces bimétallocènes par l'introduction d'un métal de transition.

Nous avons choisi d'utiliser le groupement ferrocényle, essentiellement pour ses trois principales propriétés :

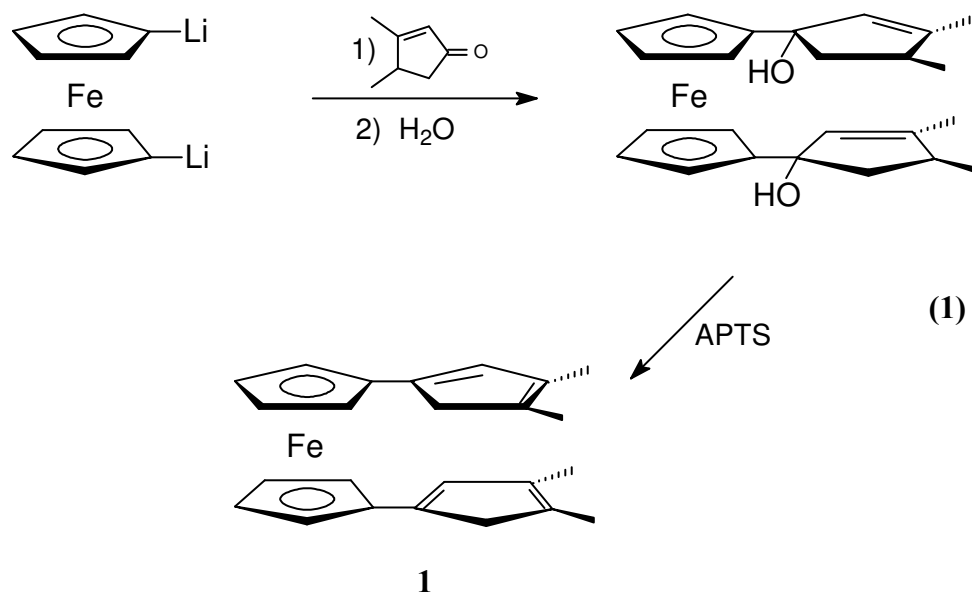
- l'encombrement stérique qu'il peut induire avec sa forme cylindrique très particulière.
- la stabilisation électronique des centres adjacents déficients en électron grâce à la dispersion d'une partie de la charge positive sur l'atome de fer.
- la stabilité et réversibilité des couple redox ferrocène / ferrocénium

Le groupement cyclopentadiényle servira de lien conjugué entre le fer et le métal 14. Dans un premier temps, nous avons dû préparer le ligand de départ le 1,1'-bis(3,4-diméthylcyclopentadiényl)ferrocène.

I.1 Synthèse des hétérobimétallocènes du groupe 14

I.1.1 : Préparation du 1,1'-bis (3,4-diméthylcyclopentadiényl)ferrocène

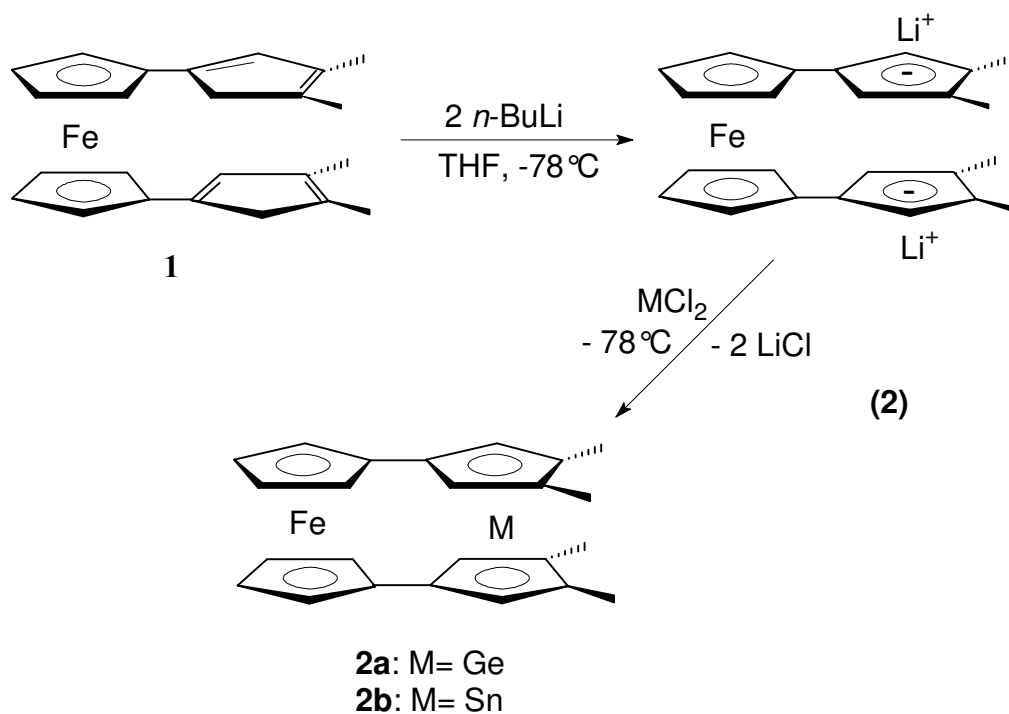
La synthèse s'effectue suivant le processus réactionnel classique d'addition nucléophile du dérivé dilithié sur le groupement carbonyle de la cétone α -éthylénique suivie d'une réaction de déshydratation^{4,5} du diol intermédiaire.



La préparation du dérivé dilithié du ferrocène est assez difficile et nécessite la présence de TMEDA pour augmenter la basicité du *n*-BuLi et un temps de réaction de 30 h⁵. Après addition sur la cétone et hydrolyse, la réaction de déshydratation se fait en présence d'acide *p*-toluène sulfonique (APTS) et conduit au produit attendu avec un rendement moyen (27%).

I.1.2 : Accès aux métallocènes (Ge, Sn)

L'action du dérivé dilithié du complexe **1**, obtenu par action du *n*-BuLi dans le THF à basse température, sur Cl₂Ge.dioxane et Cl₂Sn conduit aux complexes bimétalliques **2a** et **2b** attendus avec de bons rendements (86%) et (75%). Aucune trace de polymères dus à des réactions intermoléculaires n'a été observée, le ligand réagit comme un réactif chélatant donnant les complexes monomères plus stables.



Les bimétalloènes **2a** et **2b** ont été isolés sous forme de poudre ou de cristaux rouge-orangé. Ils sont solubles dans les solvants aromatiques comme le toluène, ou dans les solvants polaires comme le THF. Par contre, ils sont faiblement solubles dans les solvants non polaires tels que le pentane et l'hexane. Ils sont sensibles à l'hydrolyse et à l'oxydation. Leur stabilité en solution varie selon le métal 14 utilisé. Pour le composé stannique, la dégradation est rapide avec régénération du ligand de départ. Par contre, le germanocène est plus stable et évolue lentement en solution à température ambiante.

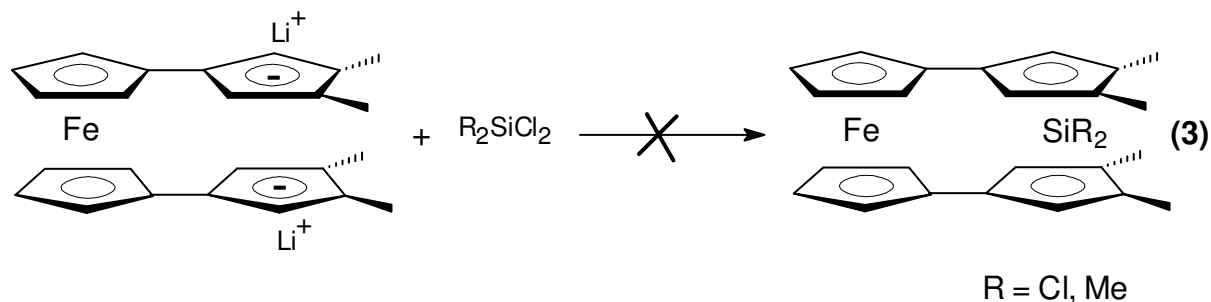
Ils peuvent cependant être conservés à l'état solide et à basse température plusieurs jours. Ils sont également peu stables thermiquement puisque nous n'avons en général observé que des décompositions avant fusion.

Une extension aux silicocènes et plombocènes a été envisagée. Etant donné la faible stabilité des silylènes et leur difficulté d'utilisation, la voie de préparation directe apparaît difficile.

Il faut d'abord préparer les dérivés halogénés tétravalents correspondants puis un processus de réduction par des métaux alcalins permet l'accès aux silicocènes⁶.

Pour cela, nous avons tenté d'abord une réaction du dérivé dilithié avec SiCl_4 . En fait seule la décomposition du ligand de départ avec formation de ligand mono-substitué et de ferrocène a été observée. Ce même type de décomposition a été obtenu à partir de Me_2SiCl_2

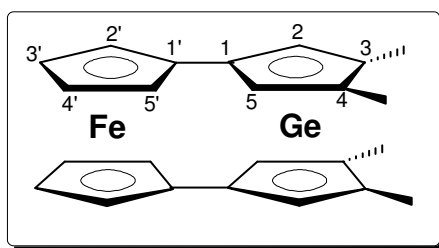
confirmant la difficulté de cette réaction due probablement à la réaction particulière du ligand 1.



Dans la série du plomb, seules des traces de plumbocène ont été détectées par RMN du proton.

I.2 : Etude physico-chimique

Une étude physico-chimique approfondie a été réalisée pour ces di-métalloènes mixtes. Parallèlement aux analyses classiques par spectrométries RMN du proton, du carbone 13 et de spectrométrie de masse, nous avons réalisé des expériences électrochimiques ainsi qu'une étude structurale par diffraction des rayons X du germanocène **2a**. Par convention, nous avons numéroté les atomes de carbones de ces molécules de la façon suivante :



I.2.1 : Etude par RMN du proton

Au niveau des groupes diméthylcyclopentadiényles, l'attribution des signaux a été réalisée sans aucune ambiguïté. En effet les groupements méthyles sont équivalents ainsi que les groupement CH et présentent respectivement des signaux à 2.13 et 5.34 ppm (fig.1 et tableau 1) pour **2a**.

Cette équivalence de protons peut s'expliquer par la symétrie de la molécule. En effet le plan miroir, perpendiculaire aux plans des deux cycles $C_5H_2Me_2$, est probablement responsable de l'équivalence des deux protons portés par les carbones C_2 et C_5 . Un phénomène de libre rotation des ligands π -liés autour du métal 14 peut être également à l'origine de cette équivalence^{7,8,9}.

Les effets les plus significatifs se produisent au niveau du CH du cycle $C_5H_2Me_2$. On observe en effet un blindage $\Delta\delta = 0.50$ ppm du proton porté par le carbone C_5 par rapport au ligand de départ. Ce blindage est en accord avec l'augmentation de l'aromaticité dans les diméthylcyclopentadiényles.

En ce qui concerne le motif ferrocène, les protons des groupements C_5H_4 , sont équivalents deux à deux, et se présentent sous forme de pseudo-triplets.

L'attribution correcte de ces deux couples de protons ($C_2\cdot H$, $C_5\cdot H$) et ($C_3\cdot H$, $C_4\cdot H$) a nécessité pour le composé **2a**, des expériences de corrélation proton-carbone HSQC et HMBC faisant apparaître respectivement les constantes de couplages 1J , 2J et 3J (fig. 2, 3).

Tableau 1 : Caractéristiques en RMN du proton ($CDCl_3$) des hétérobimétalloènes

complexes	CH_3-C_3 et CH_3-C_4	C_2H et C_5H	C_5H_4
2a	2.13 (s, 12H)	5.34 (s, 4H)	4.09 (p.t, $^3J=1.8$ Hz, $C_3\cdot H$, $C_4\cdot H$) 4.22 (p.t, $^3J=1.8$ Hz, $C_2\cdot H$, $C_5\cdot H$)
2b	2.08 (s, 12H)	5.45 (s, 4H)	4.00 (p.t, $^3J=1.8$ Hz, $C_3\cdot H$, $C_4\cdot H$) 4.12 (p.t, $^3J=1.8$ Hz, $C_2\cdot H$, $C_5\cdot H$)

Figure 1 : Spectre de RMN du proton du germanocène **2a**

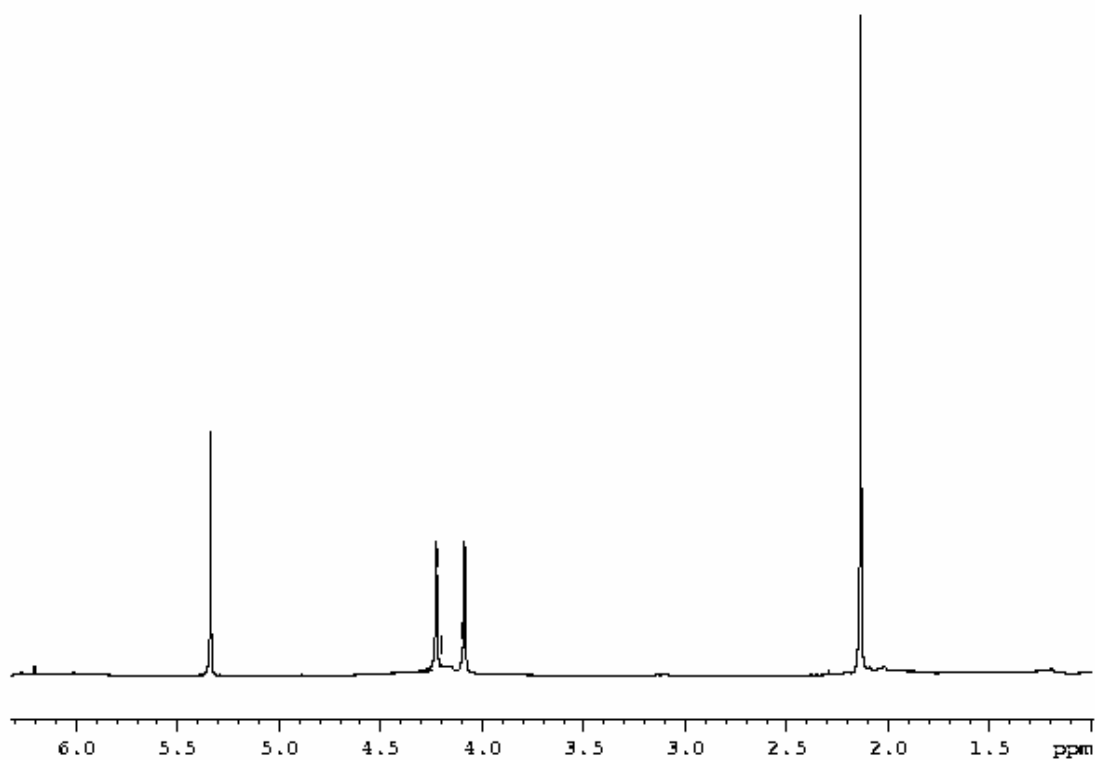


Figure 2 : Spectre de corrélation $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (HSQC) du germanocène **2a**

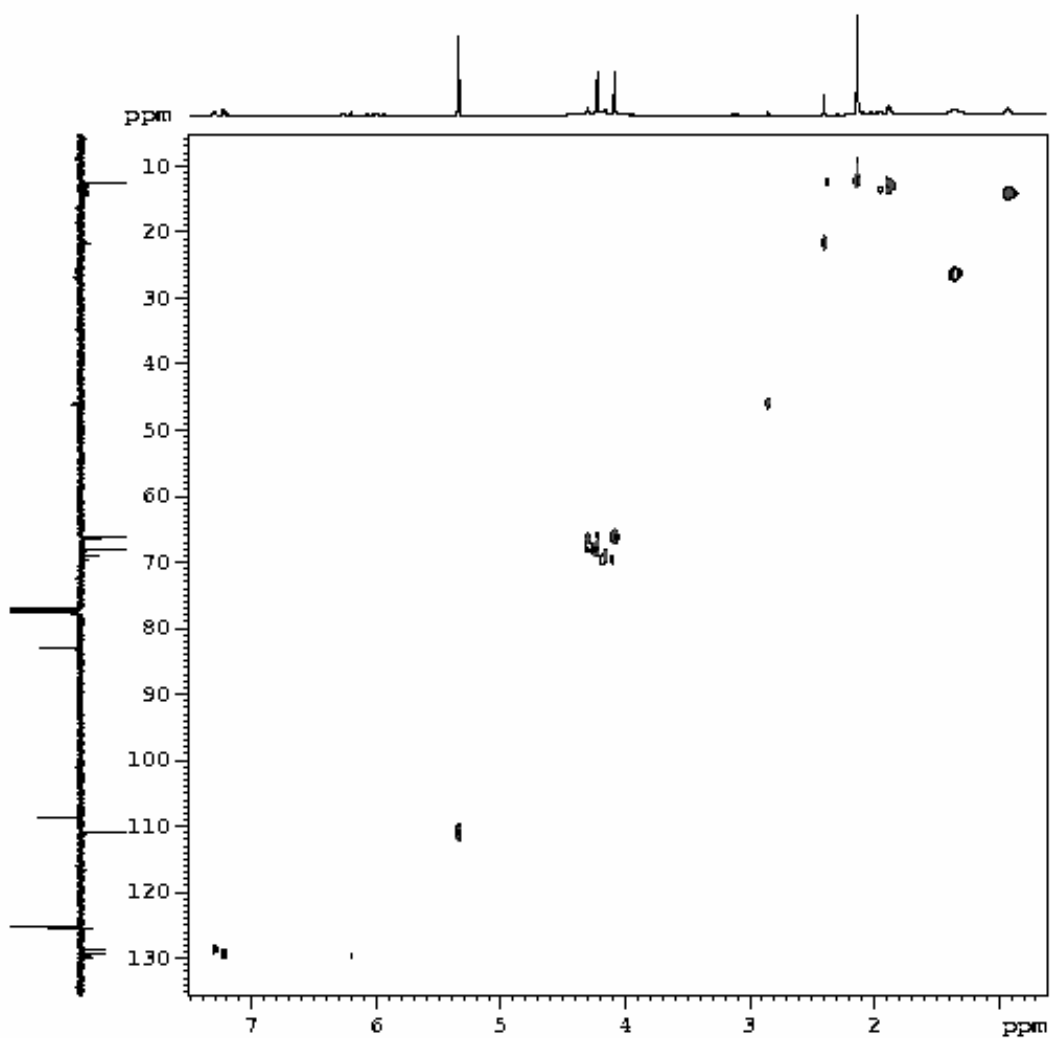
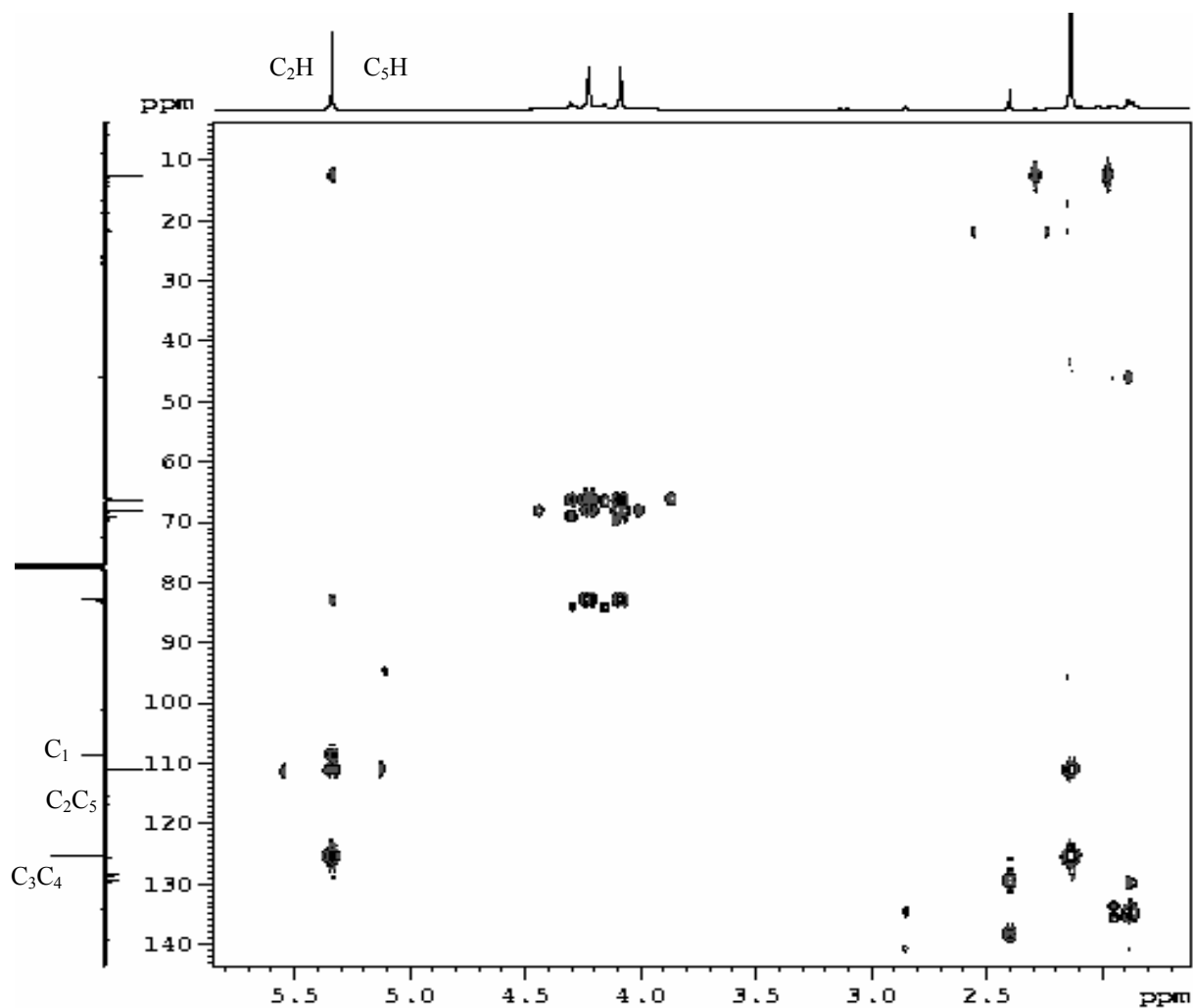


Figure 3 : Spectre de corrélation $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (HMBC) du germanocène **2a**



I.2.2 : Etude par RMN du carbone 13

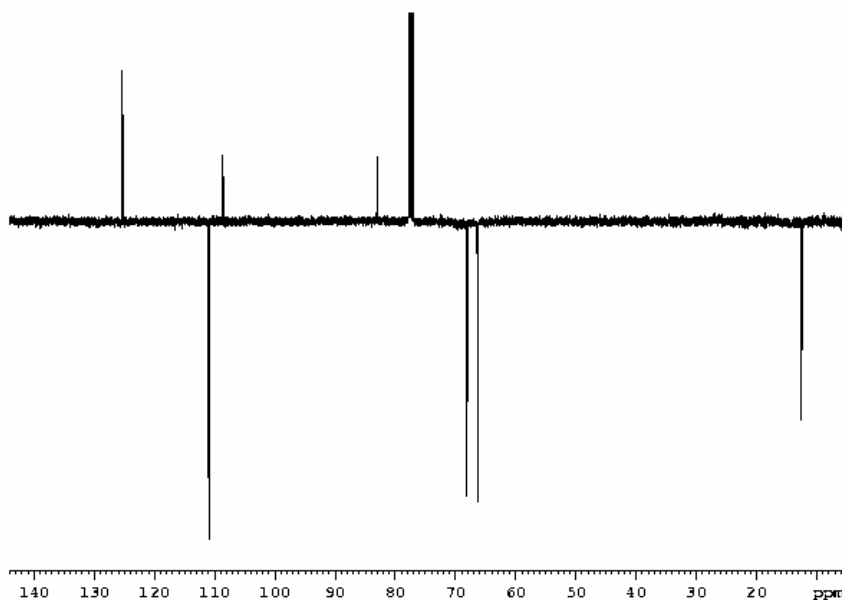
En RMN du carbone 13, nous avons observé l'équivalence des groupements méthyles ainsi que celle des CH du cycle $C_5H_2Me_2$, confirmant la structure π -liée des composés **2a** et **2b**. Ces groupements ont été facilement attribués en se référant aux spectres des dimétallocènes du groupe 14 synthétisés au sein de notre équipe³.

Ainsi, nous avons pu attribuer par exemple dans le cas du composé **2a**, le signal à 12.45 ppm aux méthyles portés par C_3 et C_4 et le signal à 108.60 ppm aux carbones C_2 et C_5 (fig. 4). Le signal du carbone quaternaire C_1 (82.84 ppm) a été attribué en s'appuyant sur les résultats déjà décrits dans la littérature^{4,5}. Ces attributions ont d'ailleurs été confirmées par les expériences RMN bidimensionnelles hétéronucléaires (HSQC, HMBC).

L'attribution des autres carbones quaternaires C_1 , C_3 et C_4 est plus difficile à cause de leurs déplacements chimiques très proches, et nécessite également une étude de corrélation $^1H/^{13}C$ HMBC (fig. 2 et 3).

Le spectre montre une tache de corrélation entre les carbones C_3 et C_4 qui ont le même déplacement chimique et les protons C_2H et C_5H et l'absence de corrélation avec les protons $C_2\cdot H$ et $C_5\cdot H$ éloignés. De plus, ils couplent avec les protons des méthyles. Alors que le carbone quaternaire C_1 présente des interactions avec les protons C_2H et C_5H selon un couplage 2J . Cette interprétation nous a permis d'attribuer les signaux à 108.60 et 125.30 ppm respectivement aux carbones C_1 et (C_3 , C_4) pour **2a**.

Figure 4 : Spectre du RMN du carbone 13 du germanocène **2a**



Le spectre de RMN du carbone 13 du stannocène **2b** montre un couplage de l'étain 119/117 avec les carbones CH₃, les carbones quaternaires du cycle C₅H₄ et ceux du cycle C₅H₂Me₂ (fig. 5). Les plus grandes constantes de couplage ¹J sont observées entre l'étain et les noyaux (C₃, C₄) et C₁.

Elles sont respectivement de 40.3 et 41.1 Hz, tandis que les couplages avec le carbone C₁' et les groupements méthyles donnent respectivement 13.8 et 15.5 Hz puisqu'ils sont plus éloignés du centre métallé.

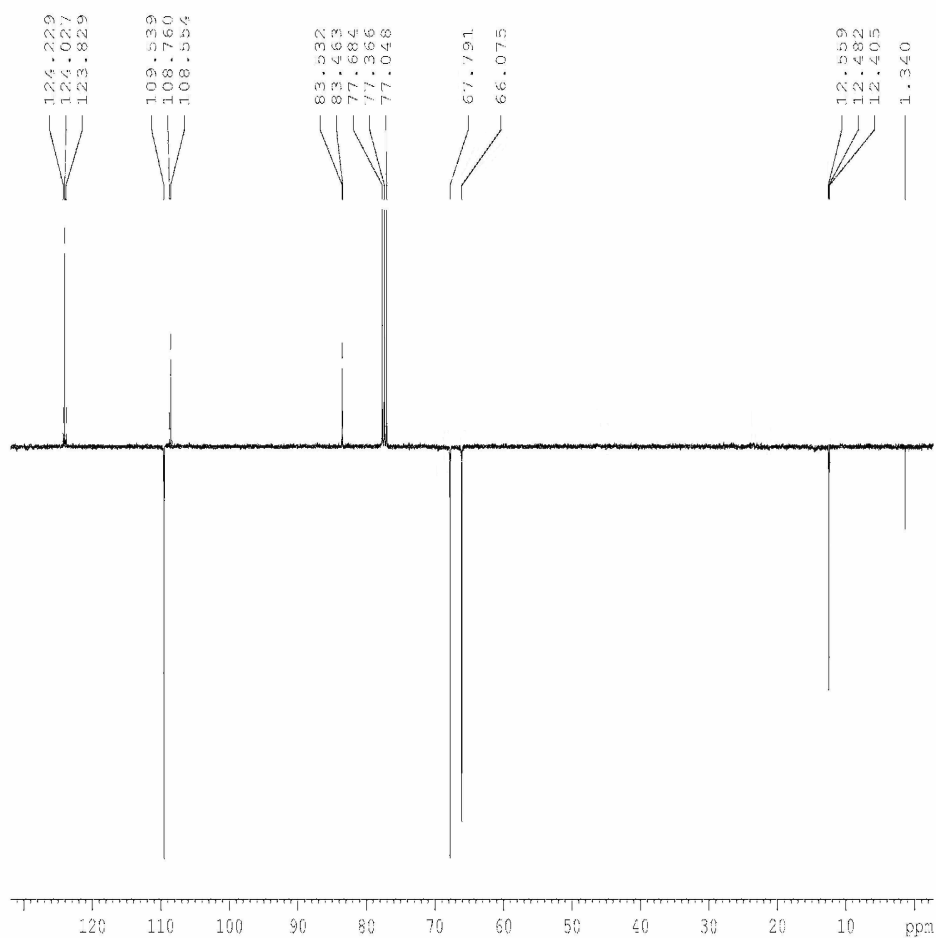
Ce couplage est ainsi observé pour la première fois dans la série des polymétalloènes mixtes et des distannocènes pontés. Par contre il a déjà été décrit dans la littérature pour certains complexes stanniques^{10, 11} et les valeurs obtenues sont tout à fait comparables (51.5 Hz et 16 Hz pour Cp*SnBF₄).

Tous ces résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau 2 : Caractéristiques en spectroscopie de RMN du carbone 13 (CDCl₃) des Hétérobimétalloènes.

complexes	CH ₃ -C ₃ et CH ₃ -C ₄	C ₂ et C ₅	C ₅ H ₄		Cquat.(Cp)
			CH	C _{1'}	
2a	12.45	110.97	66.19 (C ₃ :C ₄) 68.05 (C ₂ :C ₅)	82.84	108.60 (C ₁), 125.30 (C _{3'} , C ₄)
2b	12.48 (d, J _{C,Sn} = 15.5 Hz)	109.54	66.07 (C ₃ :C ₄) 67.79 (C ₂ :C ₅)	83.53 (d, J _{C,Sn} =13.8 Hz)	108.55 (d, J _{C,Sn} = 41.1 Hz, C ₁) 124.03 (d, J _{C,Sn} = 40.3 Hz, (C ₃ , C ₄))

Figure 5 : Spectre de RMN du carbone 13 du stannocène **2b**



I.2.3 : Etude par RMN de l'étain 119

Le déplacement chimique obtenu en RMN de l'étain (-2017.5ppm) est très proche de celui observé pour Cp₂*Sn à -2126 ppm¹². Ces déplacements chimiques vers les champs forts sont caractéristiques de structures π-liées.

I.2.4 : Etude par spectrométrie de masse

Jusqu'à présent aucun pic moléculaire de métalloènes du groupe 14 (Ge, Sn) n'avait été observé. Seul le fragment [M-ligand]⁺ était obtenu². Dans le cas de ces nouveaux bimétalloènes renfermant le motif ferrocényle, les pics moléculaires sont observés pour la première fois en spectrométrie de masse, ce qui montre bien une stabilisation des formes cationiques par le groupement ferrocényle donneur d'électrons.

Les fragmentations les plus fréquentes sont les pertes des groupements méthyles. Il faut cependant signaler dans le cas du germanocène chélaté **2a**, la perte inhabituelle d'un atome de germanium au cours de la première fragmentation.

I.2.5 : Electrochimie

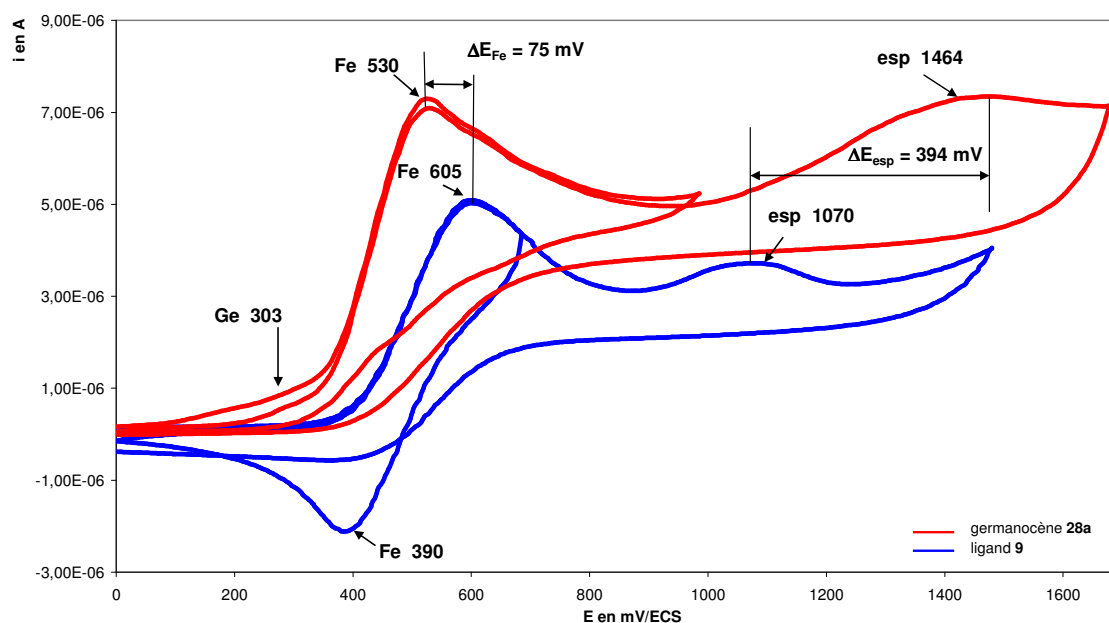
L'électrochimie est une méthode généralement utilisée pour mettre en évidence les interactions entre les centres métalliques. Nous avons donc réalisé des expériences de voltampérométrie cyclique pour le composé **2a**. Les tests ont été effectués en solution dans le THF distillé avec l'électrolyte Bu₄NBF₄ et l'électrode au calomel saturé.

La courbe obtenue (fig. 6) pour le composé **2a** montre un premier pic d'oxydation à 303 mV qui correspond à l'oxydation du motif germanocène⁹, puis un deuxième pic à 530 mV non réversible correspondant au ferrocényle. Bien que cette perte de réversibilité du ferrocényle soit difficilement expliquable, elle n'est pas nouvelle et a déjà été observée pour un complexe du titane comportant deux groupements ferrocényles¹³.

De plus, si l'on compare à la courbe obtenue pour le ligand de départ **1**, on observe une différence d'environ 75mV pour le pic d'oxydation du fer ce qui montre bien qu'il n'y a

pas eu de dégradation du germanocène, le deuxième pic d'oxydation à 530 mV correspond bien à un groupe ferrocényle qui est encore lié au germanocène. Il faut également noter une diminution du potentiel d'oxydation du germanocène comparativement à celui du décacétylgermanocène (400 mV) dans les mêmes conditions expérimentales⁸. L'abaissement du premier potentiel d'oxydation est tout à fait comparable à celui observé entre le bis-ferrocène (435 mV) et son correspondant difulvalène (265 mV)¹⁴⁻¹⁶. Ceci semble indiquer une stabilisation du cation intermédiaire dans la forme chélatée. Par contre, le stannocène **2b** est beaucoup moins stable et seule la courbe d'oxydation du ligand a été obtenue, avec formation dans la cuve d'un dépôt probablement d'étain.

Figure 6 : Courbes d'oxydo-réduction du germanocène **2a** et du ligand **1**



I.2.5 : Etude par diffraction des rayons X

L'obtention de cristaux de **2a** nous a permis de réaliser son étude structurale par diffraction des rayons X (fig. 7). Contrairement au ferrocène à structure parallèle¹⁷, ce germanocène présente une structure coudée caractéristique^{18, 19} avec un angle formé par les plans des deux cyclopentadiényles de 41°.

Cette valeur est du même ordre que celles obtenues pour le germanocène¹⁹ (50.4°) et pour le digermanocène pontés² (40°). Les deux cycles à cinq chaînons adjacents ne sont plus

coplanaires et forment des angles dièdres ($C_5-C_1-C_8-C_9$) de 21.7° et ($C_2-C_1-C_8-C_{12}$) de 21.9° . Cette déformation peut être une conséquence de la structure coucée du germanocène.

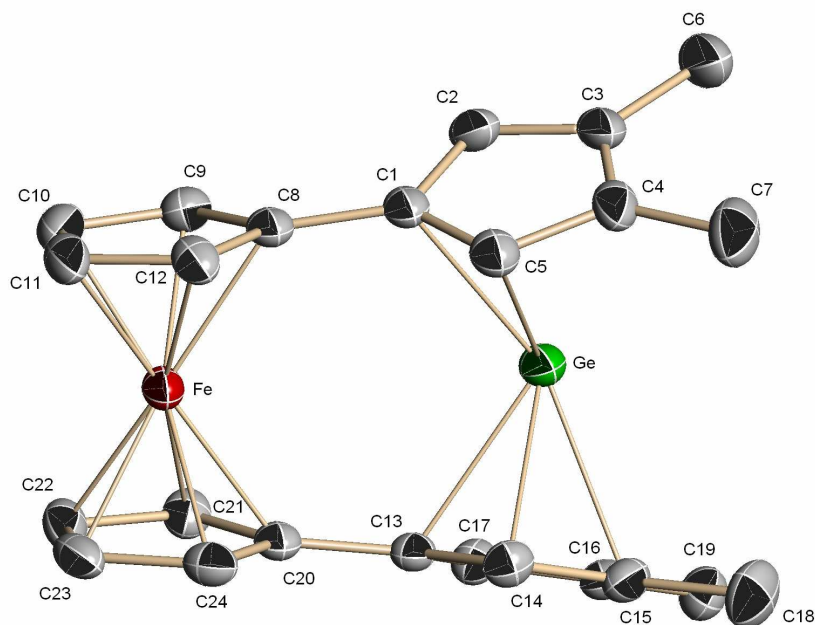
Il ne faut cependant pas négliger l'effet stérique des groupements méthyles sachant que le ligand de départ présente aussi des angles dièdres de 23.5° et 26.1° .

Les liaisons C-C du cycle $C_5H_2Me_2$ sont presque identiques allant de 1.39 \AA (C_4-C_5) à 1.42 \AA (C_1-C_5) et confirmant l'existence de l'anion Cp^- aromatique avec une délocalisation des électrons π . L'atome de germanium ne se situe plus à la verticale du centre des deux diméthylcyclopentadiényles, mais est légèrement décalé vers les deux carbones C_1 et C_5 .

Les distances Ge-C ne sont pas identiques et les liaisons les plus courtes sont Ge- C_5 (2.382 \AA) et Ge- C_1 (2.458 \AA). Ces longueurs de liaisons sont en accord avec une structure π -liée. En effet dans le cas d'un germanium σ -lié, les liaisons Ge-C sont plus courtes (2.04 \AA)²⁰.

Ces deux informations concernant la position du germanium entre les deux cyclopentadiényles et les distances Ge-C les plus courtes semblent indiquer une haptacité η^2 conforme aux résultats déjà décrits dans la littérature⁷.

Figure 7 : Structure par diffraction des rayons X du germanocène **2a**

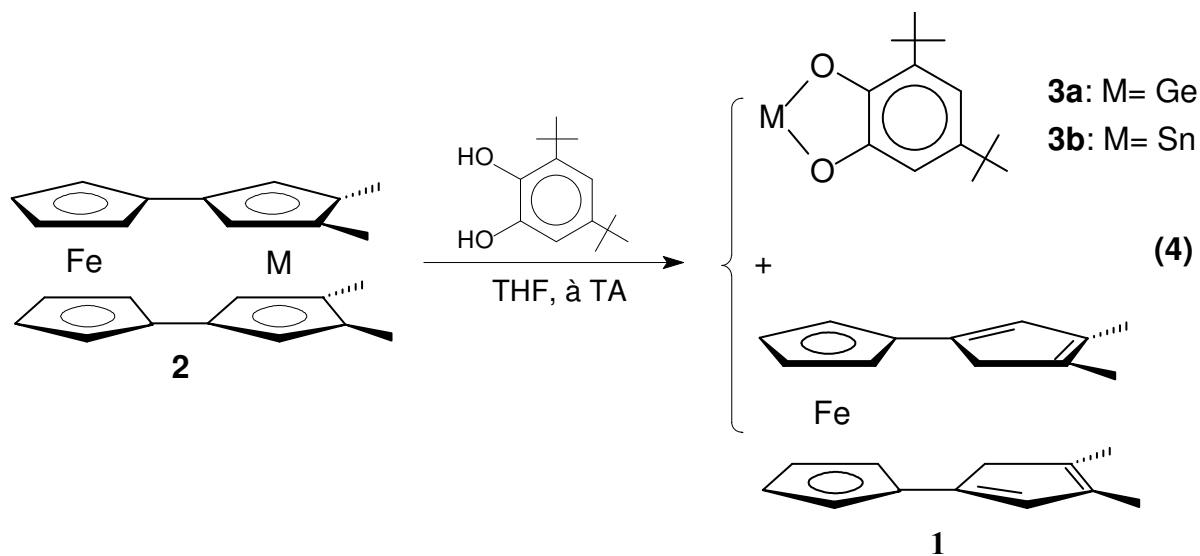


I.3 : Etude de la réactivité des bimétalloènes mixtes du groupe 14

Nous allons décrire tout d'abord une réaction caractéristique des métalloènes du groupe 14, l'attaque électrophile avec le 3,5-di-*tert*-butylcatéchol. Puis nous étudierons des réactions par transfert monoélectronique, notamment des réactions de cycloaddition en présence d'orthoquinone et des réactions avec le tétra-fluoroborate de ferrocénium et le nitrosobenzène.

I.3.1 : Réaction avec un électrophile

Le 3,5-di-*tert*-butylcatéchol qui peut être considéré comme un électrophile en raison du caractère acide du proton, conduit par action sur le germanocène **2a** et sur son analogue stannique **2b**, à des réactions de clivage des liaisons Cp^L-M₁₄.



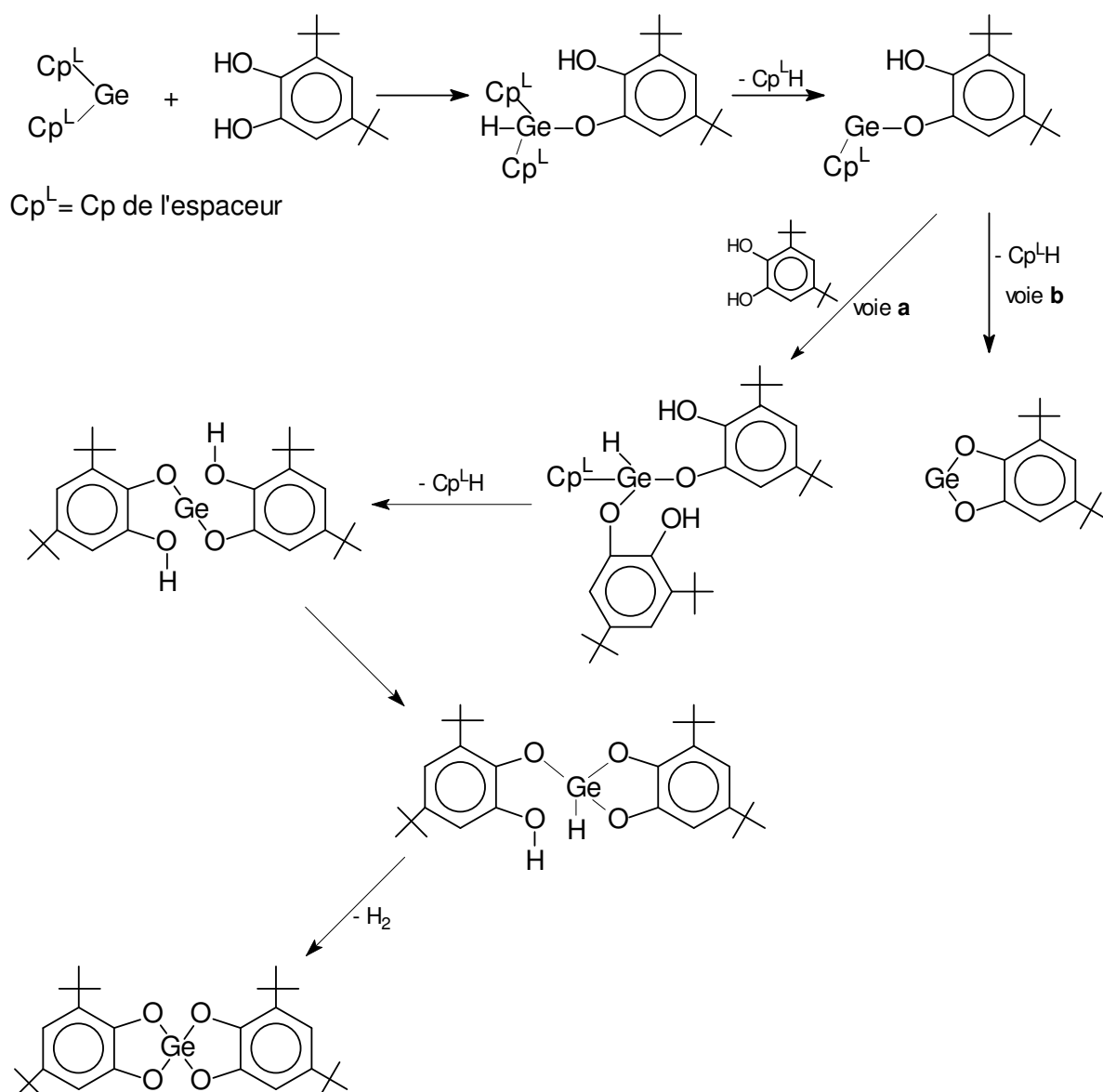
La réaction est instantanée dans le cas du stannocène donnant le ligand de départ **1** et le dioxostannylène **3b**.

Par contre, cette même réaction de clivage protique est beaucoup plus difficile à partir du germanocène **2a**. Dans les mêmes conditions expérimentales, uniquement 50% de germanocène a réagi donnant le ligand de départ et le dioxogermylène dans des proportions identiques. La faible réactivité de ce germanocène est probablement due à sa grande stabilité (éq. 4).

A partir des digermanocènes pontés renfermant des espaceurs purement organiques déjà synthétisés au sein de notre équipe, il a pu être montré que l'action du catéchol met en jeu deux réactions compétitives.

Une attaque électrophile sur les cyclopentadiényles donnant le dioxogermylène et une succession d'addition oxydante du centre germanié et d'élimination réductrice (observée dans le cas des silicocènes)²¹ conduisant au dérivé spiranique (schéma1).

Schéma 1 .



Dans notre cas, nous n'avons jamais observé la formation de forme spiranique à partir de métalloène comportant un motif ferrocène. Ceci peut s'expliquer par une réactivité

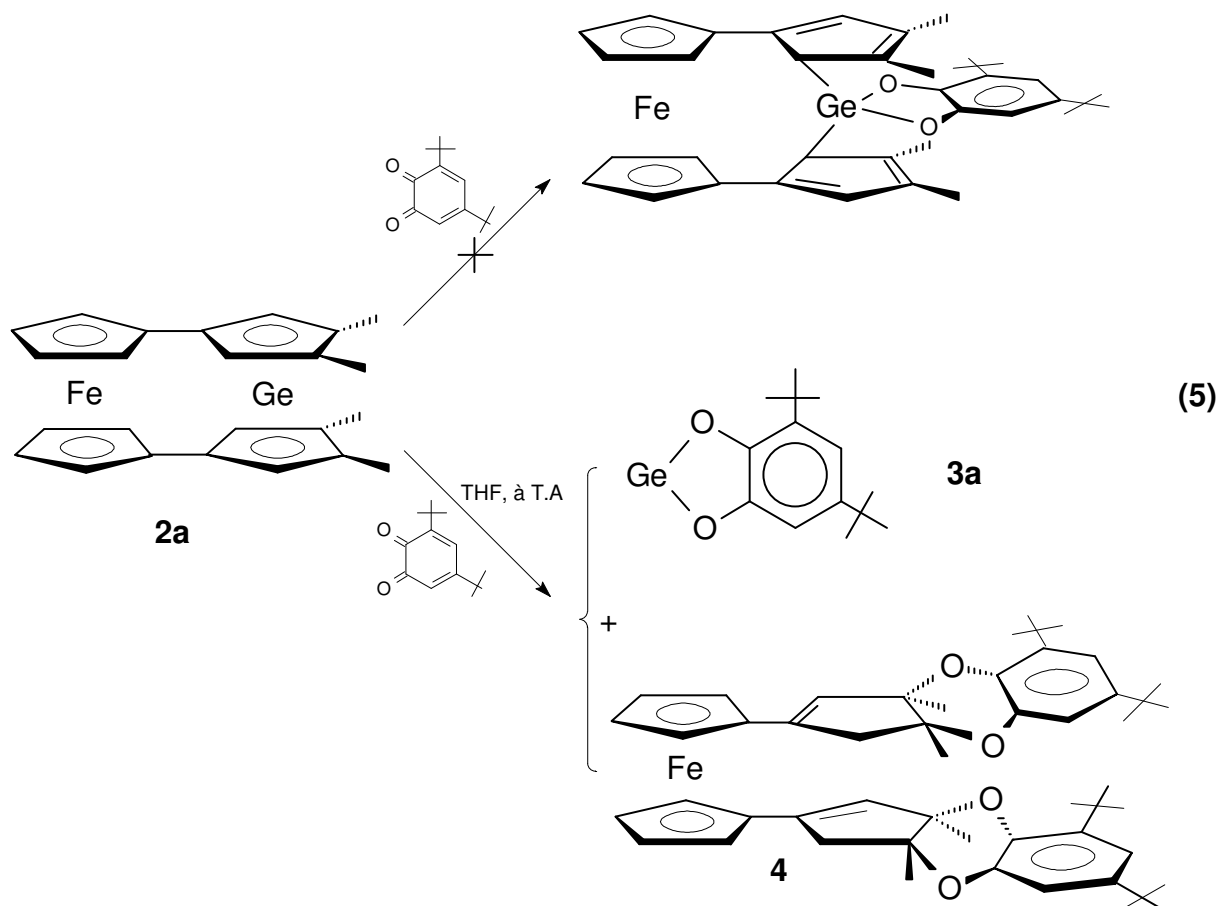
accrue des groupes diméthylcyclopentadiényles due à la présence de ferrocènes, au détriment de celle du centre germanié.

De plus, la présence du ferrocène stériquement encombrant et donneur d'électrons peut diminuer le caractère électrophile du métal 14 rendant la réaction d'insertion dans la liaison O-H plus difficile. Ainsi une attaque électrophile classique conduisant au clivage de la liaison Cp-Ge est prépondérante et défavorise la formation du composé spiranique (voie a).

I.3.2 : Réaction par transfert monoélectronique

I.3.2.1 : Avec la 3,5-di-*tert*-butylorthoquinone

Nous avons voulu vérifier si le centre métallé conservait bien son caractère de basse coordinence. Pour cela nous avons tenté une réaction de cycloaddition caractéristique²² avec la 3,5-di-*tert*-butylorthoquinone.



Cette réaction n'a été effectuée qu'avec le germanocène **2a**, l'analogue stannique étant beaucoup moins stable et conduisant à une réaction complexe difficile à analyser.

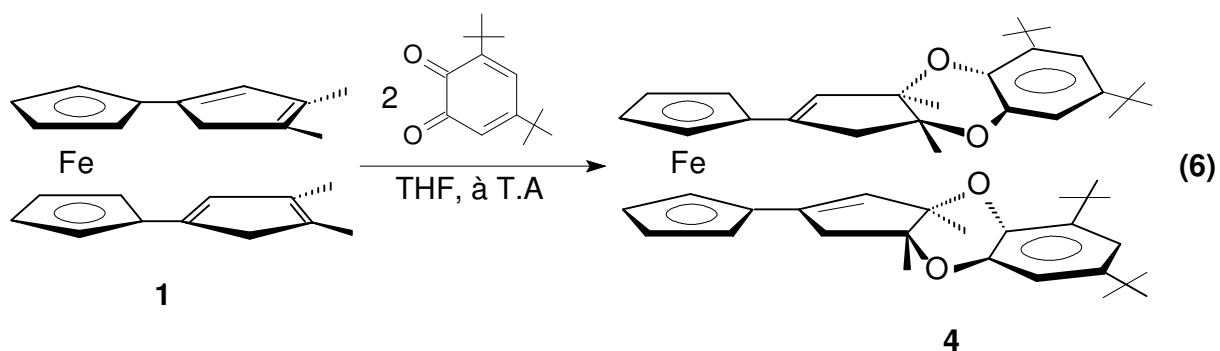
Nous n'avons pas obtenu le produit direct de cycloaddition du centre germanié sur l'orthoquinone. En fait deux réactions secondaires, sont observées :

- une réaction de cycloaddition avec le germanium donnant le dioxogermylène correspondant **3a**.
- une réaction de cycloaddition avec le ligand conduisant à la formation du cycloadduit **4**.

La présence de groupement ferrocényle donneur d'électron semble activer le système diénique du ligand qui peut réagir indépendamment avec la quinone. Jusqu'à présent, nous n'avons jamais observé de réaction de ce type, mais cette o-quinone est bien connue pour donner des réactions de type Diels-Alder^{23, 24}. En général, ces réaction de cycloaddition avec des diènes se font à haute température (100-120°C en tube scellé) et nécessitent des temps de réactions longs 30 h²⁵ et ceci même en présence de diènes riches en électrons^{26, 27}.

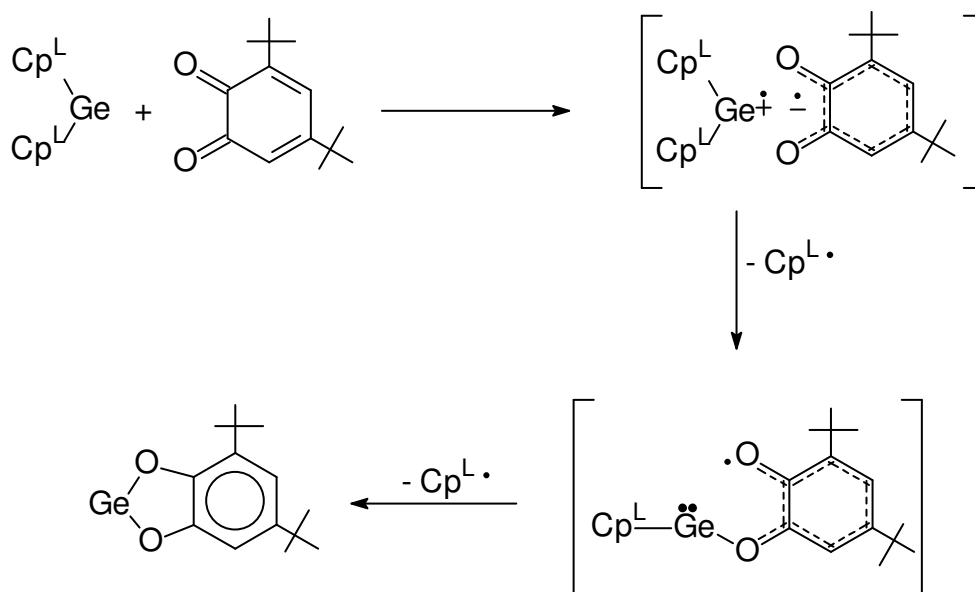
Nous avons voulu vérifier si cette réaction d'hétérocyclisation directe de l'o-quinone avec le ligand était réalisable. Effectivement, l'addition de deux équivalents d'orthoquinone dans le THF conduit après 20h d'agitation à température ambiante au produit de cycloaddition correspondant **4** avec un rendement très moyen (34%). Il est isolé sous forme d'un précipité orange dans le pentane (éq. 6) et a été parfaitement caractérisé par voie physico-chimique.

Cette diminution de réactivité du ligand est à comparer avec celle du germanocène correspondant précédemment observé et peut être également due à l'encombrement stérique des groupement méthyles.



En ce qui concerne la formation du dioxogermylène, on peut envisager un processus réactionnel basé sur les mécanismes déjà décrits de cycloaddition des germylènes sur l'o-quinone²² (Schéma 2).

Schéma 2.



Dans un premier temps, nous avons un transfert monoélectronique entre le germanium et la quinone pour former deux ions radicaux. Comme nous n'avons pas observé de produit d'addition sur le germanocène, nous supposons que la perte des ligands est prioritaire avant toute réaction de cyclisation.

Donc la perte d'un premier radical cyclopentadiényle avec la formation d'un radical intermédiaire, suivie d'une deuxième perte du radical cyclopentadiényle conduit après mise en commun des électrons célibataires à la fermeture du cycle et à la formation du produit de cycloaddition attendu.

Une deuxième hypothèse expliquant la formation du produit d'hétérocyclisation peut être envisagée : la réaction de transfert monoélectronique est faite premièrement sur les cyclopentadiényles qui entourent le centre germanié réduisant ce dernier à un germanium(0) suffisamment réactif. Une deuxième molécule d'orthoquinone réagit ensuite sur le métal pour donner le dioxogermylène cyclique. Cette hypothèse a été finalement abandonnée puisqu'il a été montré que l'action directe de cette orthoquinone sur le germanium métal²⁸ n'aboutit à aucun résultat.

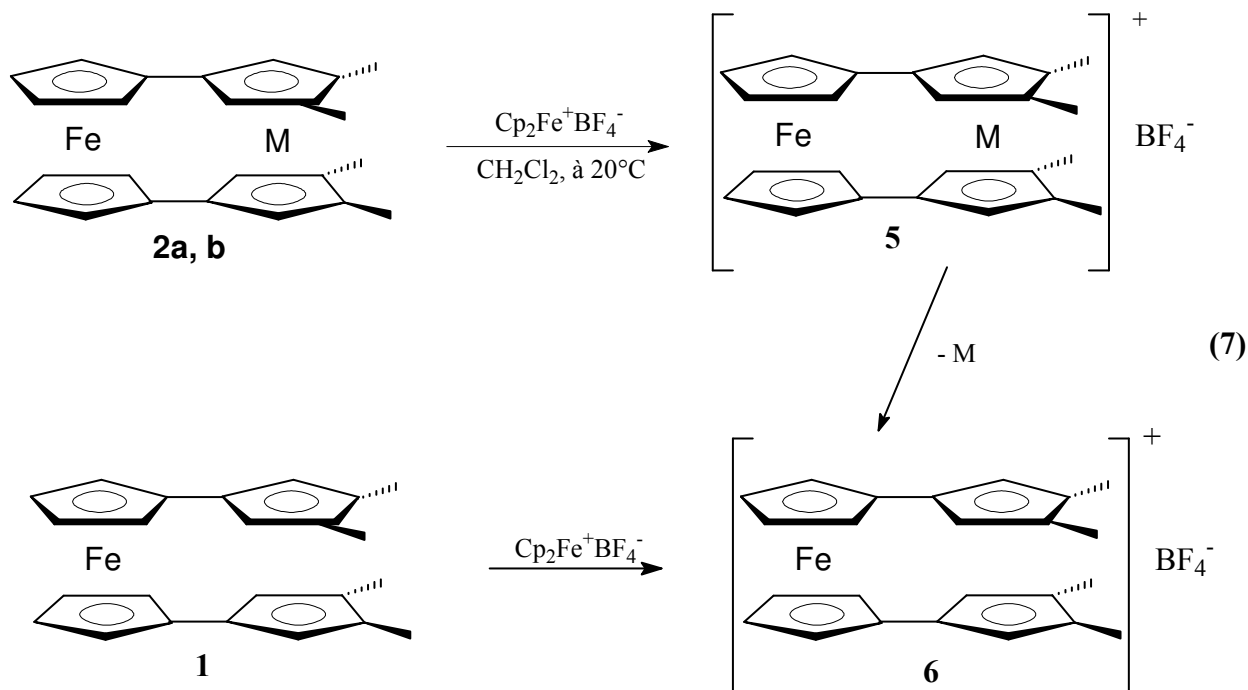
1.3.2.2: Avec le tétrafluoroborate de ferrocénium

Toujours dans le but de vérifier l'aptitude de ces nouveaux complexes à fournir un électron, ces bimétalloènes ont été confrontés au tétrafluoroborate de ferrocénium. Le potentiel d'oxydation du couple (ferrocénium/ ferrocène : 0.5 V) est supérieur à celui observé lors de l'oxydation du germanocènes et du stannocène (0.4 V)⁹. Cette valeur (0.4 V) est du

même ordre que celle trouvée lors des expériences de voltampérométrie cyclique de nos germanocènes et stannocènes.

Nous avons fait réagir un seul équivalent de tétrafluoroborate de ferrocénium dans le dichlorométhane pour étudier la réaction par transfert monoélectrique.

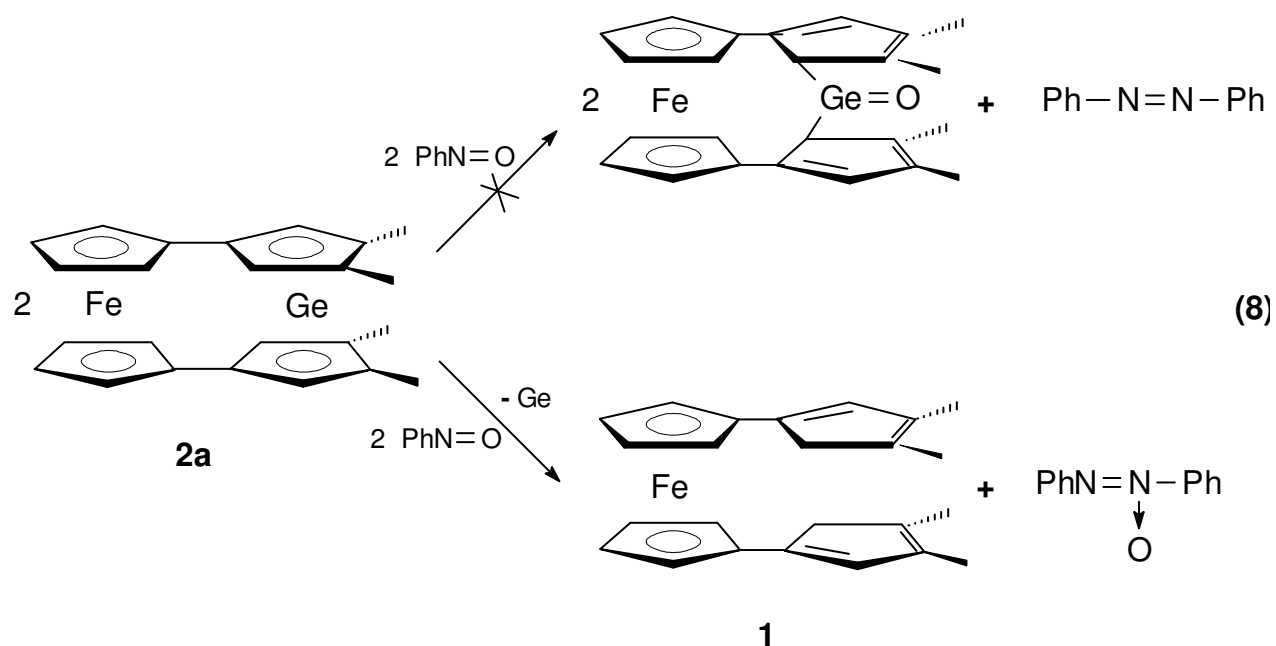
L'analyse par RMN du proton montre la formation de Cp_2Fe (signal caractéristique à 4.16 ppm dans CDCl_3) confirmant la réduction du ferrocénium.



Cependant, il semble que le complexe **5** ne soit pas stable et se dégrade donnant le complexe **6**. La formation de ce dernier a pu être confirmée par addition directe du tétrafluoroborate de ferrocénium sur le précurseur de départ et a été caractérisé par spectrométrie de masse en ionisation chimique.

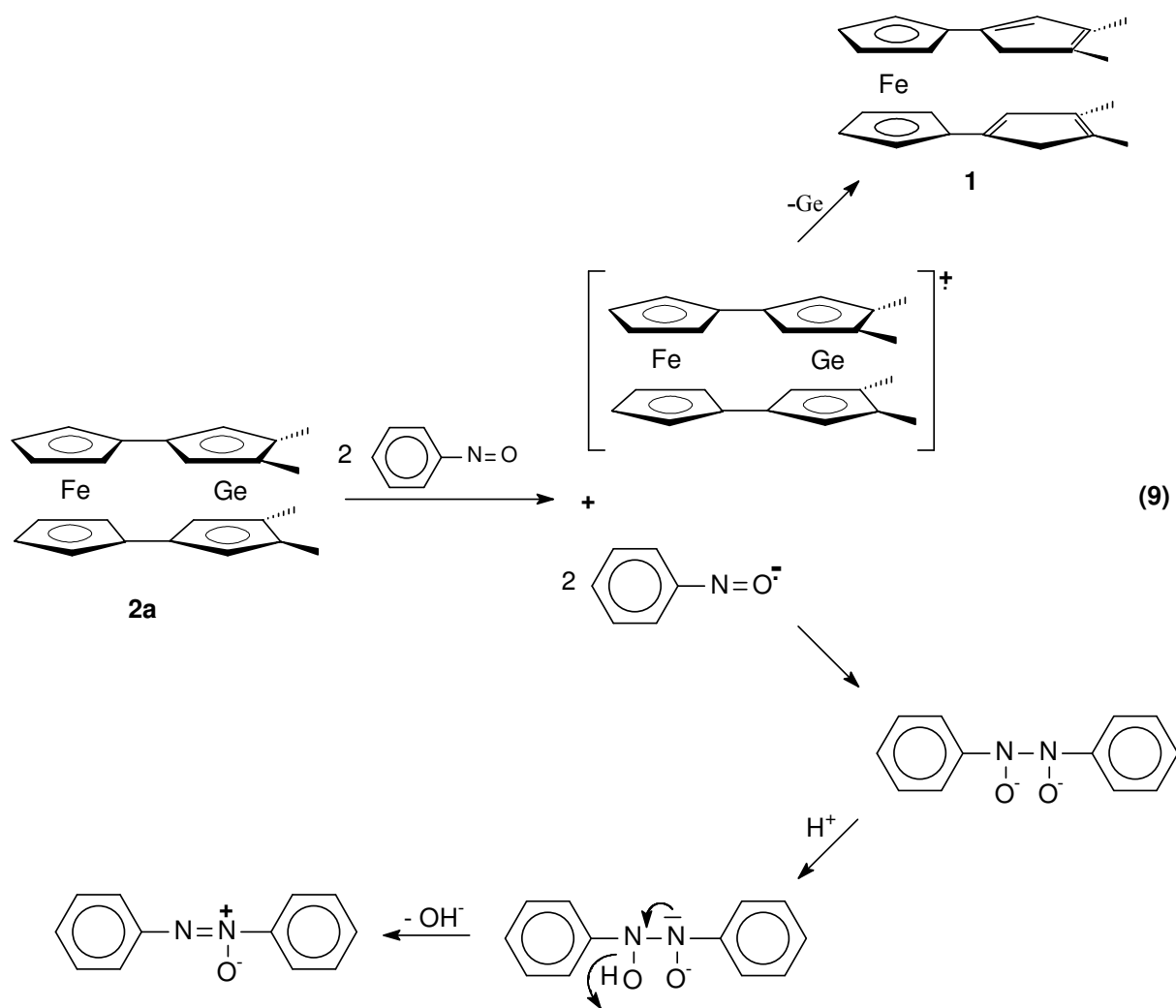
1.3.3 : Avec le nitrozobenzène

Pour terminer, nous avons tenté une réaction avec le nitrozobenzène (éq. 8). Le germanocène **2a** réagit rapidement avec formation principalement du ligand de départ et d'azoxybenzène caractérisé par RMN du proton et spectrométrie de masse ($m/z = 198$).



Nous n'avons pas pu détecter de formation d'azobenzène ou d'oxyde germanié comme cela avait été observé à partir des germylènes²⁹.

La présence de d'azoxybenzène ne peut s'expliquer que par un mécanisme par transfert monoélectronique comme décrit ci-dessous, avec formation d'un radical anion dans la première étape. Les réactions successives de duplication du radical, et d'abstraction d'un proton au solvant, ont déjà été signalées dans la littérature^{30, 31}



Cette même formation quasi exclusive d'azoxybenzène a été obtenue également en partant du ligand **1** ce qui laisserait envisager une réactivité privilégiée avec les diméthylcyclopentadiényles au détriment du centre germanié.

Conclusion

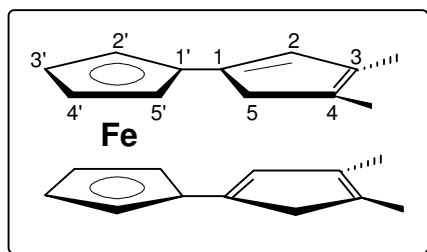
Nous avons pu préparer les premiers hétérobimétallocènes comprenant un métal de transition et un métal 14 (Ge, Sn) dans des structures de type pince. L'introduction du groupement ferrocényle bon électro-donneur stabilise ces espèces sous leur forme monomère. L'étude physicochimique ainsi que structurale par diffraction des rayons X a montré cependant qu'ils conservaient les caractéristiques des métallocènes du groupe 14 (Ge, Sn) à savoir une structure π -liée de forme coudée.

Les premiers tests de réactivité (réaction avec des électrophiles, cycloaddition avec une o-quinone, réactions par transfert monoélectronique) ont montré que la présence de ferrocényle induisait également une réactivité particulière du métal 14 et un départ facilité du ligand. Ces particularités pourraient en faire de bons précurseurs de nanoparticules de germanium ou d'étain.

PARTIE EXPERIMENTALE

Synthèse du bis[3,4,3'',4''-diméthylcyclopentadiényl]ferrocène 1

A une solution de 2.00 g (10.73 mmol) de ferrocène et de 2.19 g (21.47 mmol) de TMEDA dans 60 mL d'hexane sont ajoutés, (23.61 mmol) de n-BuLi (1.6 M) dans l'hexane. Après 30h à température ambiante, le précipité orange est filtré puis dissous dans 42 mL d'éther, 1.96 g (17.73 mmol) de cétone éthylénique sont ensuite ajoutés à 0°C. Le mélange est laissé sous agitation magnétique toute la nuit, puis traité deux fois avec 50 ml HCl (5%). 0.25 g d'APTS est ajouté à la phase organique. La solution est laissée sous agitation pendant 2h à température ambiante puis lavée 2 fois avec 50 ml de solution saturée en NaHCO₃. La phase organique est séchée sur Na₂SO₄ puis concentrée à sec. Le résidu rouge est repris par du toluène, et refroidi (12 h à -30°C) après filtration, une poudre 1.15 g (33%) rouge marron est obtenu.



P.F.: 170°C

RMN ¹H (CDCl₃):

- 1.83 (s, 12H, CH₃-C₃ et CH₃-C₄)
- 2.84 (sl, 4H, C₅H₂)
- 4.09 (p.t, J_{HH}= 1.8 Hz, 4H, C₄H et C₃H)
- 4.23 (p.t, J_{HH}= 1.8 Hz, 4H, C₂H et C₅H)
- 6.15 (s, 2H, C₂H)

RMN ¹³C (CDCl₃):

- 13.51 (CH₃-C₃ et CH₃-C₄)
- 45.89 (C₅H₂)
- 66.15, 66.49 (C₃H et C₄H)
- 68.65, 68.99 (C₂H et C₅H)
- 83.87 (C_{quat.}, C₁)

129.47 (C₂H)

133.87 (C_{quat.}, C₃)

135.01 (C_{quat.}, C₄)

140.40 (C_{quat.}, C₁)

Masse (IE, 70 eV), m/z : [M]⁺ = 370 (100%)
[M-2Me]⁺ = 340 (5%)

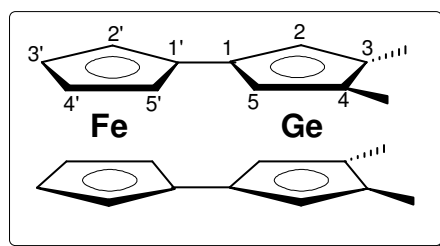
Analyse élémentaire : C₂₄H₂₆Fe

calculés : C, 77.84%, H, 6.85%

trouvés : C, 77.93%, H, 7.08%

Synthèse du 1,1''-ferrocène-3,4,3'',4''-tétraméthylgermanocène 2a

A une solution de 0.26 g (0.70 mmol) de 1,1''-bis(3,4,3'',4''-tétraméthylcyclopentadiényl)ferrocène dans 8 mL de THF est ajoutée à -78°C, une solution de 1.60 mmol de *n*-BuLi dans l'hexane (1.6 M). Le mélange est laissé sous agitation pendant une nuit à température ambiante. Il est ensuite refroidi à -78°C et 0.16 g (0.70 mmol) de GeCl₂.dioxane dans 6 mL de THF est ajouté. Ensuite le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant 4 heures à température ambiante puis concentré sous pression réduite. Le résidu obtenu est repris par 16 mL de toluène puis filtré. Le filtrat est évaporé à sec et 0.27 g de **2a** (80%) sous forme d'un précipité rouge-brique est obtenu. La recristallisation dans le toluène permet d'obtenir des cristaux rouge foncé.



P.F : 200°C (déc).

RMN ¹H (CDCl₃): 2.13 (s, 12H, CH₃-C₄ et CH₃-C₃)
4.09 (p.t., ³J= 1.8 Hz, 4H, C₃H et C₄H)
4.22 (p.t., ³J= 1.8 Hz, 4H, C₂H et C₅H)

5.34 (s, 4H, C₂H et C₅H)

RMN ¹³C (CDCl₃):

12.45 (CH₃-C₄ et CH₃-C₃)
66.19 (C₃H et C₄H)
68.05 (C₂H et C₅H)
82.84 (C_{quat.}, C₁)
108.60 (C₂H et C₅H)
110.97 (C_{quat.}, C₁)
125.30 (C_{quat.}, C₃ et C₄)

Masse (IE, 70 eV), m/z : [M]⁺ = 442 (100%)
[M-Me]⁺ = 427 (10%)
[M-Ge]⁺ = 368 (9%)
[(C₅H₄C₅H₂Me₂Ge)-1]⁺ = 229 (77%)

Analyse élémentaire : C₂₄H₂₄FeGe
% calculés : C, 65.39 ; H, 5.49
% trouvés : C, 64.51 ; H, 5.46

Données cristallographiques :

Formule : C₂₄H₂₄FeGe

Masse molaire : 440.87

Système cristallin : monoclinique

Groupe d'espace : C2/c

a : 20.1190 (13) Å

b : 21.3232 (14) Å

c : 18.0092 (12) Å

α : 90°

β : 90.3380°

γ : 90°

V : 7725.8 (9) Å³

Z : 16

F (000) : 3616

λ : 0.71073 Å

Densité : 1.516 Mg/m³

T : 193 (2) K

Coefficient d'absorption : 2.311 mm^{-1}

Dimension du cristal : $0.5 \times 0.6 \times 0.6 \text{ mm}^3$

θ intervalles : 5.11 à 27.10°

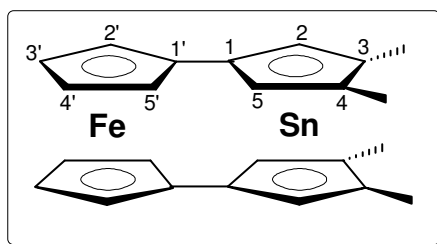
Nombre de réflexion mesurées : 23319

Nombre de réflexions indépendantes : 8429

23319 réflexions (8429 indépendantes, $R_{\text{int}} = 0.0251$) ont été mesurées. Le plus grand résidu de densité électronique était : $0.364 \text{ e } \text{Å}^{-3}$, R_1 (pour $F > 2\sigma(F)$) = 0.0286 et $wR_2 = 0.0747$ (toutes les données). Toutes les données de cette structure ont été mesurées à basse température à l'aide d'un diffractomètre Bruker-AXS CCD 1000 avec une radiation $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda : 0.71073 \text{ \AA}$). La structure a été résolue par des méthodes directes (SHELXS-97)³² et tous les atomes autres qu'hydrogène ont été affinés anisotropiquement en utilisant la méthode des moindres carrés sur F^2 ³³.

Synthèse du 1,1''-ferrocényl-3,4,3'',4''-tétraméthylstannocène 2b

Dans un tube de Schlenk contenant 0.39 g (1.05 mmol) de bis(3,4,3'',4''-tétraméthylcyclopentadiényl)ferrocène dans 8 mL de THF sont additionnées à -78°C , 2.37 mmol de *n*-BuLi dans l'hexane (1.6 M). La solution est laissée sous agitation magnétique pendant une nuit à température ambiante puis refroidie à -78°C et 0.20 g (1.05 mmol) de SnCl_2 dans 6 mL de THF est ajouté. Ensuite le mélange est laissé sous agitation pendant 4 heures à température ambiante. Après évaporation à sec, le résidu est repris par 12 mL de toluène et filtré. Le filtrat est concentré sous pression réduite et 0.38 g de **2b** (75%) sous forme d'un précipité orange est obtenu.



P.F : 180°(déc.)

RMN ^1H (CDCl_3): 2.08 (s, 12H, $\text{CH}_3\text{-C}_4$ et $\text{CH}_3\text{-C}_3$)
4.00 (p.t., $^3\text{J}= 1.8$ Hz, 4H, C_3H et C_4H)
4.12 (p.t., $^3\text{J}= 1.8$ Hz, 4H, C_2H et C_5H)
5.45 (s, 4H, C_2H et C_5H)

RMN ^{13}C (CDCl_3): 12.48 ($\text{J}_{\text{C,Sn}}= 15.5$ Hz, $\text{CH}_3\text{-C}_4$ et $\text{CH}_3\text{-C}_3$)
66.07 (C_3H et C_4H)
67.79 (C_2H et C_5H)
83.53 ($\text{J}_{\text{C,Sn}}= 13.8$ Hz, $\text{C}_{\text{quat.}}$, C_1)
108.55 ($\text{J}_{\text{C,Sn}}= 41.1$ Hz, $\text{C}_{\text{quat.}}$, C_1)
109.54 (C_2H et C_5H)
124.03 ($\text{J}_{\text{C,Sn}}= 40.3$ Hz, $\text{C}_{\text{quat.}}$, C_4 et C_3)

RMN ^{119}Sn (CDCl_3) : -2017.5

Masse (IE, 70 eV), m/z : $[\text{M}]^+ = 488$ (100%)
 $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_3\text{Me}_2)_2]^+ = 370$ (47%)
 $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{FeC}_5\text{H}_3\text{Me}_2]^+ = 277$ (12%)

Action du 3,5-di-*tert*-butylcatéchol sur le 1,1''-ferrocényl3,4,3'',4'' tétraméthylgermanocène **2a**

Dans un tube de Schlenk contenant 0.16 g (0.36 mmol) de germanocène **2a** dans 4 mL de THF est ajouté à température ambiante, à 0.08 g (0.36 mmol) de 3,5-di-*tert*-butylcatéchol dans 3 mL de THF. Le mélange est laissé sous agitation magnétique une nuit puis évaporé à sec. L'analyse du résidu par RMN du proton montre la présence de :

- ligand de départ **1** (24%)
- ferrocényl germanocène **2a** (52%)
- dioxogermylène²² **3a** (24%)

Action du 3,5-di-*tert*-butylcatéchol sur le 1,1''-ferrocène-3,4,3'',4''-tétraméthylstannocène **2b**

A une solution de 0.04 g (0.08 mmol) de stannocène **2b** dans 3mL de THF est additionné à température ambiante, 0.02 g (0.08 mmol) de 3,5-di-*tert*-butylcatéchol dans 2 mL de THF. Le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant 3 heures à température ambiante puis concentré sous pression réduite. L'analyse par RMN du proton du surnageant après lavage au pentane, montre la présence de :

- ligand de départ **1** (50%)
- dioxostannylène³⁴ **3b** (50%)

Ce résultat est confirmé par analyse de spectrométrie de masse : ligand $[M]^{+} = 370$ et dioxostannylène $[M]^{+} = 340$

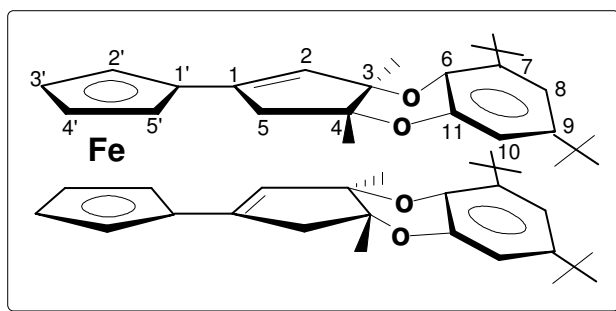
Action de la 3,5-di-*tert*-butylorthoquinone sur le 1,1''-ferrocène-3,4,3'',4''-tétraméthylgermanocène **2a**

Dans un tube de Schlenk contenant 0.06 g (0.14 mmol) de **2a** dans 3 mL de THF est additionné à température ambiante 0.05 g (0.25 mmol) d'orthoquinone dans 2 mL de THF. Après une nuit d'agitation à la même température, la solution est concentrée sous pression réduite. Un précipité marron foncé est obtenu.

L'analyse par RMN du proton et par spectrométrie de masse montre la formation de :

- produit d'addition **4** (24%), $[M]^{+} = 810$
- dioxogermylène **3a** (52%), $[M]^{+} = 294$
- ligand **1** (24%), $[M]^{+} = 370$

Action de la 3,5-di-*tert*-butylorthoquinone sur le 3,4,3'',4''tétraméthyl dicyclo pentadiénylferrocène **1**



Dans un tube de Schlenk contenant 0.20 g (0.54 mmol) de 3,4,3'',4''tétraméthylindicyclopentadiénylférocène **1** dans 4 mL de THF est ajouté à température ambiante 0.24 g (1.08 mmol) d'orthoquinone dans 5 mL de THF. Le mélange est laissé sous agitation pendant une nuit puis concentré à sec. Le résidu est repris par du pentane et 0.15 g de **4** (34%) sous forme de précipité orange est obtenu.

<u>RMN ¹H</u> (CDCl ₃):	1.22 (s, 18H, CH ₃ (<i>t</i> -Bu-C ₉))
	1.44 (s, 18H, CH ₃ (<i>t</i> -Bu-C ₇))
	1.41 (s, 12H, CH ₃ -C ₃ et CH ₃ -C ₄)
	2.32 (dd, ¹ J _{HH} = 15.7 Hz, ⁴ J _{HH} = 2.2 Hz, 1H, C ₅ H ₂)
	2.72 (dd, ¹ J _{HH} = 15.7 Hz, ⁴ J _{HH} = 1.0 Hz, 1H, C ₅ H ₂)
	4.11 (m, 8H, C ₅ H ₄)
	5.66 (sl, 2H, C ₂ H)
	6.76 (d, ⁴ J _{HH} = 2.3 Hz, 2H, C ₁₀ H)
	6.78 (d, ⁴ J _{HH} = 2.3 Hz, 2H, C ₈ H)

<u>RMN ¹³C</u> (CDCl ₃):	20.34 (CH ₃ -C ₄)
	23.05 (CH ₃ -C ₃)
	30.02 (CH ₃ , <i>t</i> -Bu-C ₇)
	31.68 (CH ₃ , <i>t</i> -Bu-C ₉)
	34.40 (C _{quat.} , C ₉)
	35.04 (C _{quat.} , C ₇)
	45.58 (C ₅ H ₂)
	69.37 (C ₃ H et C ₄ H)
	69.88, 70.47 (C ₂ H et C ₅ H)
	80.69 (C _{quat.} , C ₁)
	84.48 (C _{quat.} , C ₄)
	86.51 (C _{quat.} , C ₃)
	111.78 (C ₁₀ H)
	114.76 (C ₈ H)
	126.54 (C ₂ H)
	137.55 (C _{quat.} , C ₇)
	140.90 (C _{quat.} , C ₆)

142.86 (Cquat., C₉)

144.40 (Cquat., C₁₁)

Masse (IE, 70 eV), m/z :

[M]⁺ = 810 (6%)

[M-C₁₄H₂₀O₂]⁺ = 590 (23%)

[M-2 C₁₄H₂₀O₂]⁺ = 370 (100%)

Action de Cp₂FeBF₄ sur le 1,1''-ferrocène-3,4,3'',4''-tétraméthyl germanocène 2a

A 0.10 g (0.22 mmol) de **2a** dans 4 mL de dichlorométhane est ajouté à température ambiante, 0.06 g (0.22 mmol) de Cp₂FeBF₄ dans 6 mL de dichlorométhane. Le mélange est laissé sous agitation pendant 1 heure à température ambiante puis concentré à sec. Le résidu obtenu est repris par du pentane.

L'analyse du surnageant par RMN du proton montre la formation de :

- Ligand **1** (38%)
- Ferrocène (62%)

Le précipité est paramagnétique d'où la difficulté de l'analyse par RMN du proton.

Action de Cp₂FeBF₄ sur le 1,1''-ferrocène-3,4,3'',4''-tétraméthyl stannocène 2b

De la même façon, l'addition de 0.06 g (0.22 mmol) de Cp₂FeBF₄ dans 6 mL de dichlorométhane sur 0.10 g (0.22 mmol) de **2b** dans de 4 mL de dichlorométhane, conduit à la formation de :

- Ligand **1** (32%)
- Ferrocène (68%)

Action de sur Cp₂FeBF₄ le 3,4,3'',4''-tétraméthyl dicyclopentadiénylferrocène 1

A une solution de 0.15 g (0.41 mmol) de précurseur **1** dans 4 mL de dichlorométhane, est ajoutée une solution de 0.11 g (0.41 mmol) de Cp₂FeBF₄ dans 4 mL de dichlorométhane à température ambiante. Le mélange est laissé sous agitation pendant 1h à température ambiante

puis concentré à sec. Le résidu obtenu est repris par l'éther. L'analyse du filtrat par RMN du proton montre la présence du ligand **1** et du ferrocène.

Ceci est confirmé par spectrométrie de masse en ionisation chimique (CH_4) qui montre la présence du radical cation $[\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{Fe}]^+ = 370$ ainsi que la présence du ferrocène $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}]^+ = 186$.

Action de nitrozobenzène sur **2a**

A une solution de 0.025 g (5.67 mmol) de **2a** dans 0.5 mL de C_6D_6 , on ajoute 0.006g (5.67 mmol) de nitrozobenzène. Après 3h à température ambiante, l'analyse par RMN du ^1H montre la formation de :

- Ligand **1** (64%)
- azoxybenzène (36%)

Références

- 1: S. Santi, A. Ceccon, L. Crociani, A. Gambaro, P. Ganis, M. Tiso, A. Venzo, A. Bacchi *Organometallics* (2002) **21**, 565.
- 2: J. Rouzaud, A. Castel, P. Rivière, H. Gornitzka, J. M. Manriquez, *Organometallics* (2000) **19**, 4678.
- 3: J. Rouzaud, M. Joudat, A. Castel, F. Delpech, P. Rivière, H. Gornitzka, J.M. Manriquez, I. Chavez, *J. Organomet. Chem.* (2002) **651**, 44.
- 4: H. Plenio, *Organometallics* (1992) **11**, 1856.
- 5: P. Scott, U. Rief, J. Diedold, H.H. Brintzinger, *Organometallics* (1993) **12**, 3094
- 6: P. Jutzi, dans "*The Chemistry of Organic Silicon Compounds*", Patai S., Rappoport Z., Apeloig Y. Eds., Wiley, Chichester U.K. (1998) **2**, 2129.
- 7: P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* (1986) **26**, 217.
- 8: P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* (1990) **400**, 1.
- 9: P. Jutzi, U. Holtmann, D. Kanne, C. Krüger, R. Blom, R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, *Chem. Ber.* (1989) **122**, 1629.
- 10: F.X. Kohl, P. Jutzi, *Chem. Ber.* (1981) **114**, 488.
- 11: P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Kruger, Y.H. Tsay, *Chem. Ber.* (1980) **113**, 757.
- 12: S.P. Constantine, G.M. De Lima, P.B. Hitchcock, J.M. Keates, G.A. Lawless, L. Marziano, *Organometallics* (1997) **16**, 793.
- 13: J.C. Kotz, W. Vining, W. Coco, R. Rosen, A.R. Diad, M.H. Garcia, *Organometallics* (1983) **2**, 68.
- 14: W.H. Morrison, S. Krogsrud, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* (1973) **12**, 1998.
- 15: C. Levanda, K. Bechgaard, D.O. Cowan, *J. Org. Chem.* (1976) **41**, 2700.
- 16: S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* (1997) **97**, 637.
- 17: J.E Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, "*Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*" Harper Collins College Publishers (1993).
- 18: P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* (1999) **99**, 969.
- 19: M. Grenz, E. Hahn, W.W. du Mont, J. Pickardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1984) **23** 61.
- 20: P. Jutzi, A. Becker, H.G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* (1991) **10**, 1647.

- 21: P. Jutzi, E.A. Bunte, U. Holtmann, B. Neumann, H.G. Stammeler, *J. Organomet. Chem.* (1993) **446**, 139.
- 22: P. Rivière, A. Castel, J. Satgé, D. Guyot, *J. Organomet. Chem.* (1986) **315**, 157.
- 23: D.L. Boger, S.M. Weinreb dans "*Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*" Academic Press, New-York (1987) 167.
- 24: S. Danishefsky, P.F. Schuda, S. Mazza, K. Kato, *J. Org. Chem.* (1976) **41**, 3468.
- 25: V. Nair, S. Kumar, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1996) **5**, 443.
- 26: F. Muller, J. Mattay, *Chem. Rev.* (1993) **93**, 99.
- 27: S. Fukuzumi, K. Ohkubo, T. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* (2002) **124**, 14147.
- 28: P. Rivière, A. Castel, J. Satgé, C. Abdennadher, *Main Group. Metal. Chem.* (1994) **17**, 496.
- 29: P. Rivière, J. Satgé, A. Castel, A. Cazes, *J. Organomet. Chem.* (1979) **177**, 171.
- 30: G.A. Russell, E.J. Geels, *J. Am. Chem. Soc.* (1965) **87**, 122.
- 31: G.A. Russell, E.J. Geels, F.J. Smentowski, K.Y. Change, J. Reynolds, G. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* (1967) **89**, 3821.
- 32: G.M. Sheldrik *Acta crystallogr.* (1990) **A46**, 467.
- 33: SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, G.M. Sheldrik, University of Göttingen (1997).
- 34: J. Rouzaud, M. Joudat, A. Castel, F. Delpéch, H. Gornitzka, P. Rivière, J.M. Manriquez, I. Chavez, *J. Organomet. Chem.* (2002) **651**, 44.

CHAPITRE II :

N-hétérocycles du groupe 14 (Ge, Sn)

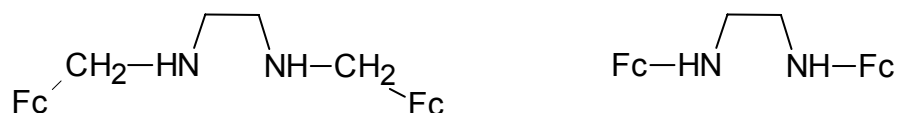
II: Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons montré l'effet stabilisant (stérique et électronique) du groupement ferrocényle dans des structures de type métallocènes (germanocènes et stannocènes). Nous avons par la suite recherché de nouveaux ligands dans lesquels l'introduction de ce groupement pourrait jouer un rôle équivalent. Les espèces divalentes N-hétérocycliques qui sont les analogues des carbènes d'Arduengo¹, semblaient offrir des possibilités intéressantes en particulier par la grande variété de substituants que l'on peut introduire sur l'atome d'azote.

Si les germylènes N-hétérocycliques² ont été largement étudiés ces dernières années, aucun comportant le groupement ferrocényle n'a encore été décrit dans la littérature. Nous avons donc tenté d'accéder à de nouveaux germylènes et stannylènes avec un ferrocényle lié à l'atome d'azote soit directement soit par l'intermédiaire d'un groupement CH₂.

Nous avons choisi deux diamines :

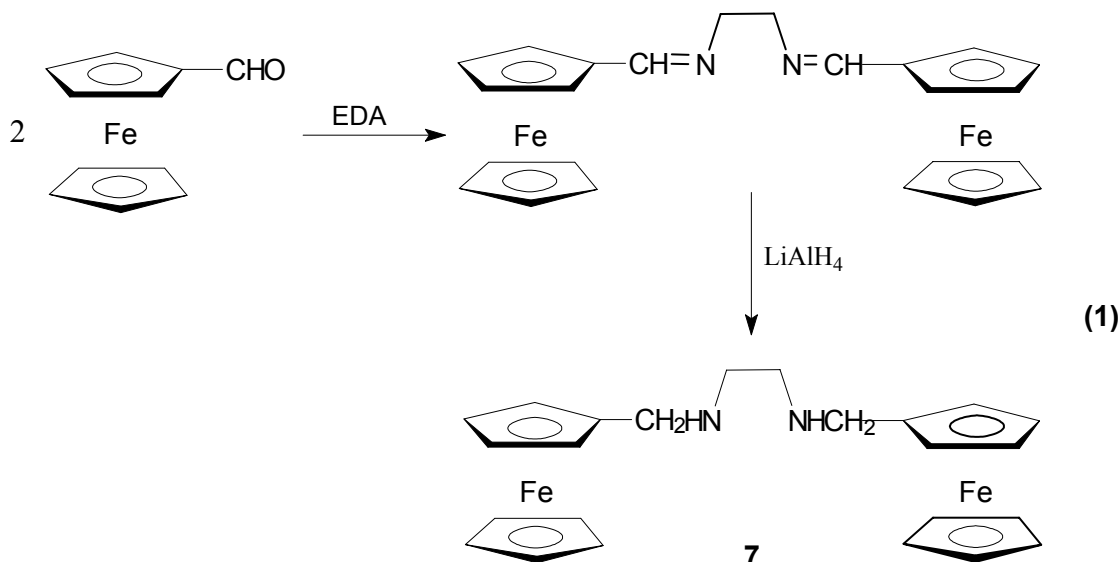
la N, N'-di(ferrocénylméthyl)éthylènediamine et la N,N'-diferrocényléthylènediamine



II.1 Synthèse des précurseurs

II.1.1 Préparation de la N,N'-di(ferrocényl)méthyléthylènediamine

Les voies de synthèse de ligands azotés contenant le groupement ferrocényle sont très nombreuses et dépendent du réactif de départ contenant le motif ferrocène. Par exemple, les diimines peuvent être préparées par réaction d'une ferrocénylamine et de l'aldéhyde adéquate ou par réaction du ferrocénaldéhyde et d'une amine. Le seul problème est la sensibilité à l'hydrolyse de ces N-ferrocénylimines. Pour pallier à cet inconvénient, ces imines sont en général réduites en amines qui sont beaucoup plus stables en solution. Nous avons tout d'abord préparé la N,N'-diferrocénylméthyléthylènediamine par réaction du ferrocénaldéhyde avec l'éthylènediamine (EDA) puis réduction de diazadiène intermédiaire par LiAlH_4 (éq 1)^{3,4}.



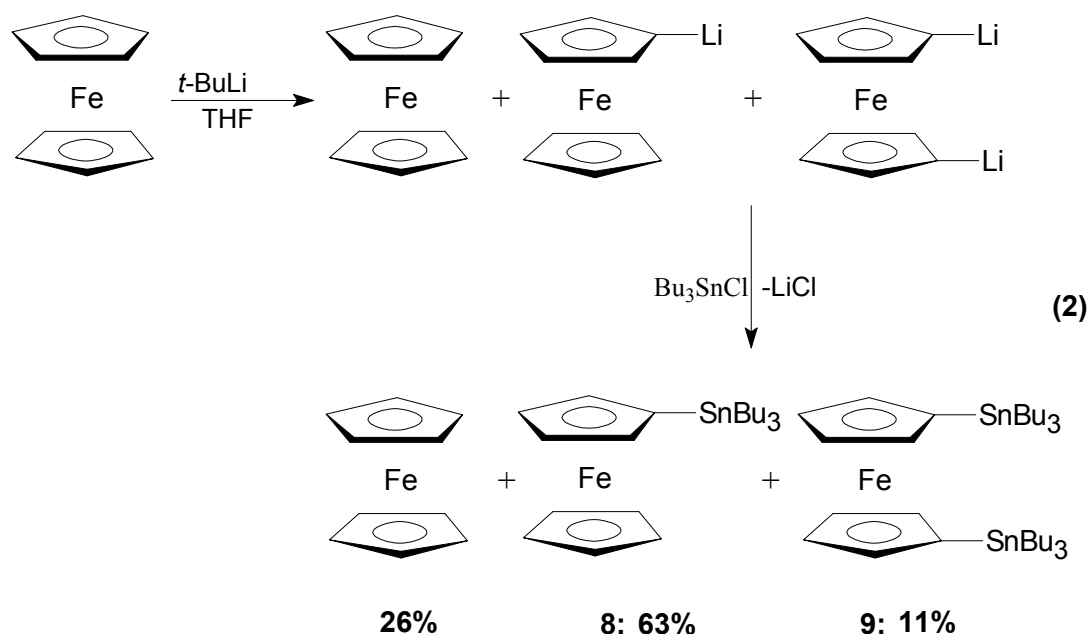
Le diazahexadiène est obtenu sous forme d'une poudre rouge avec un bon rendement (63%). L'amine correspondante a été isolée après recristallisation dans le toluène sous forme de poudre jaune avec un rendement de 77%.

II.1.2 Préparation de la N,N'-diferrocényléthylènediamine

Par contre, la préparation de la N,N'-diferrocényléthylènediamine se fait à partir de la ferrocénylamine qu'il est nécessaire de synthétiser. Plusieurs étapes sont nécessaires⁵ mais la plus importante est l'accès à l'iodoferrocène qui doit être isolé pur. Une méthode de synthèse

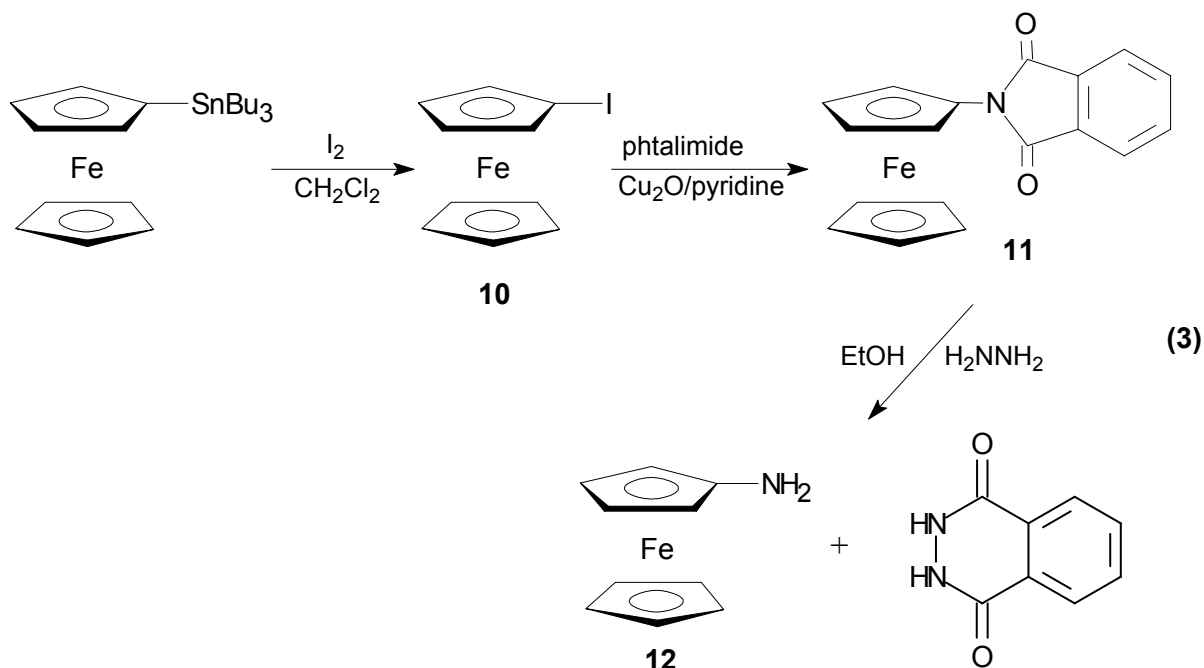
directe par action de l'iode sur le ferrocényllithium⁵ a été décrite dans la littérature mais donne des résultats très variables.

En fait l'étape clé est la réaction de lithiation du ferrocène qui n'est pas totalement sélective, on obtient à coté du dérivé monolithié des pourcentages non négligeables de dilithié (éq. 2). Il faut soit isoler ce monolithié qui est très sensible à l'hydrolyse et s'enflamme à l'air soit utiliser la méthode décrite par Kagan⁶ et al. qui fait intervenir les dérivés stanniques. Les dérivés mono- et di- métallés sont ensuite séparés par distillation (éq 2).

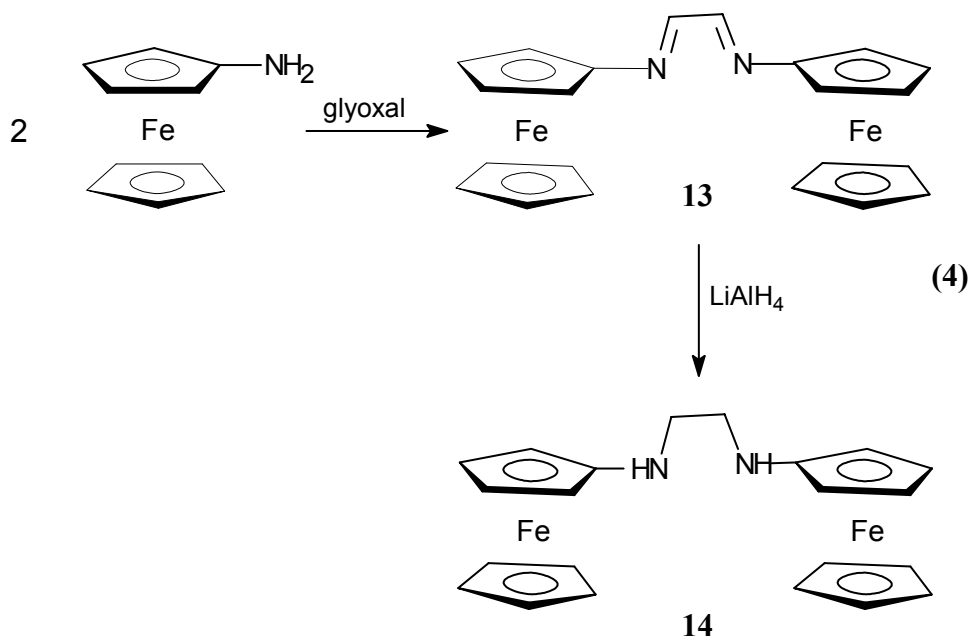


Le clivage de la liaison Fc-Sn par l'iode dans le dichlorométhane se fait facilement à température ambiante et conduit à la formation exclusive de l'iodoferrocène 74% (éq 3).

La réaction d'amination de cet iodure par le phtalimide cuivré intermédiaire a été réalisée dans la pyridine selon une procédure de type Gabriel⁷. L'amine attendue peut être ensuite libérée par réaction de l'hydrazine⁵ sur le ferrocénylphtalimide. Elle est obtenue sous forme de poudre jaune avec un rendement de (95%).



Le N,N-diferrocényldiazabutadiène est obtenu facilement par réaction de condensation de l'amine précédente **12** avec le glyoxal avec un rendement de 62%.



Sa réduction par LiAlH_4 dans le THF donne la diamine attendue qui doit être conservée sous argon à basse température.

Tous ces composés ont été analysés, par RMN du ^1H et du ^{13}C et leurs caractéristiques sont en accord avec les données de la littérature^{3,4}.

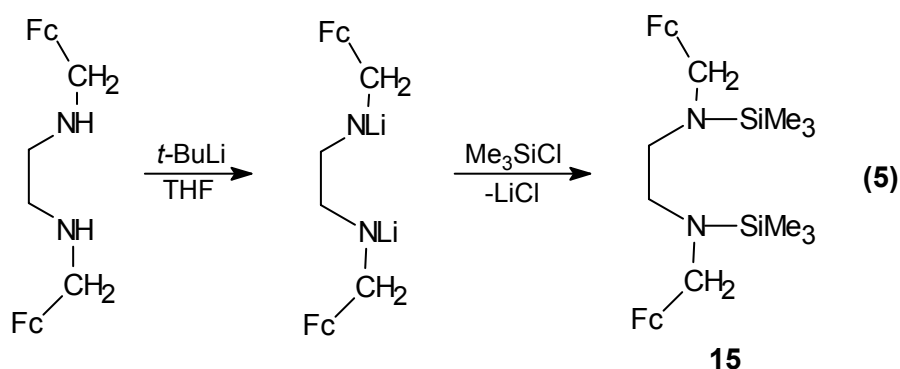
II.2 Accès aux hétérocycliques métallés à partir de la N, N'-di(ferrocényl) méthyléthylènediamine.

II.2.1 N-Hétérocycles à métal tétravalent

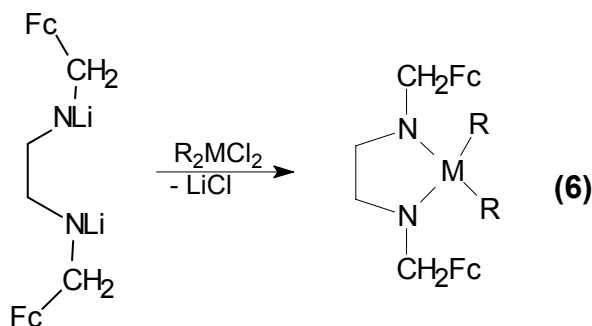
Les premiers tests de cyclisation ont été réalisés à partir de cette diamine de synthèse plus facile. Bien que l'effet électronique du groupement ferrocényle puisse être diminué par la présence d'un fragment CH₂, ce motif conserve cependant tout son potentiel de stabilisation cinétique (par encombrement stérique) puisque récemment une phosphine FcCH₂PH₂ stable à l'air et inodore a été signalée dans la littérature⁸.

Dans un premier temps, nous avons mis au point la préparation du dilithien intermédiaire et sa caractérisation par action de Me₃SiCl.

La réaction de lithiation s'effectue rapidement par action de deux équivalents de *t*-BuLi dans le THF à basse température (-78°C). L'addition de Me₃SiCl conduit à la formation exclusive du dérivé disilylé.



A partir des organodichlorosilanes et germanes nous avons pu obtenir les cycloadduits correspondants avec de bons rendements.



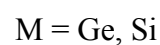
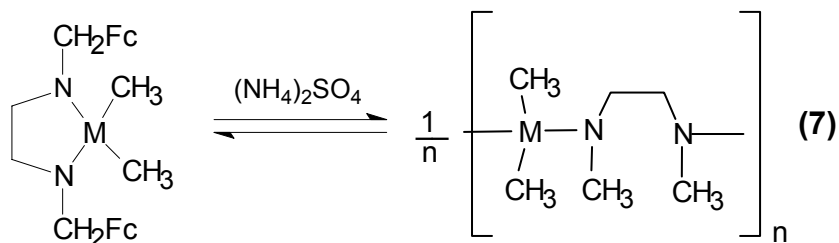
16a R₂M = Me₂Si

16b R₂M = Mes₂Si

16c R₂M = Et₂Ge

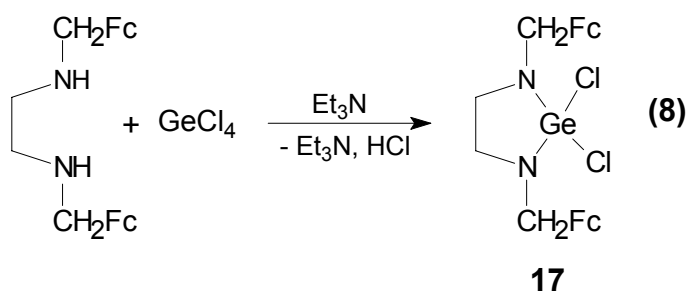
16d R₂M = Mes₂Ge

Il faut cependant signaler la formation d'oligomères en particulier lorsque le substituant porté par le métal 14 est peu encombrant (R = Me, Et). La formation de ces dérivés a déjà été signalée dans la littérature et les auteurs envisagent même sous certaines conditions (sulfate d'ammonium) un équilibre avec la forme cyclique⁹.



La présence de groupements plus encombrants sur le métal 14 (par exemple, un groupe mésityle) permet la stabilisation de ces hétérocycles puisque dans ce cas, aucune trace ni de polymères ni d'oxyde n'a été détectée.

Par contre, l'action du tétrachlorogermane sur ce même diaminolithien conduit à une décomposition totale de la N-ferrocényldiamine avec formation de polyferrocènes. Nous avons alors tenté une autre voie d'accès : une réaction de déshydrochloratation en présence d'une amine¹⁰.



En fait, la réaction n'est pas sélective et conduit à la formation d'environ 50% de cycloadduit qu'il a été impossible d'extraire pur du mélange réactionnel.

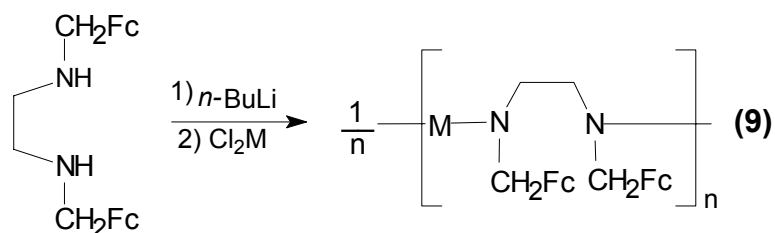
Tous ces hétérocycliques métallés ont été caractérisés par voie physico-chimique. L'étude par RMN du proton est en accord avec ces structures avec en particulier l'équivalence des protons cyclopentadiényles (C₅H₅) du groupement ferrocène.

Par contre, les protons du cyclopentadiényle substitué (C₅H₄) sont équivalents deux à deux et présentent des valeurs proches. Par exemple, pour le composé **16a**, nous observons: δC₅H₅ à 4.08 ppm et δC₅H₄ à 4.04 ppm et 4.14 ppm. La RMN du carbone 13 confirme ce résultat avec la présence de 3 pics: δC₅H₅ à 68.87 ppm et δC₅H₄ à 68.56 et 68.99 et celle ensuite du carbone ipso caractéristique à 84.04 ppm.

En spectrométrie de masse, nous avons observé tous les pics moléculaires. Suivant la nature du métal 14 utilisé, la perte du substituant R porté par le métal 14 ou la perte du motif CH₂Fc constituent les fragmentations les plus couramment observées.

II.2.2 N-Hétérocycles à métal divalent

Ces réactions d'hétérocyclisation semblent plus difficiles à partir des espèces divalentes halogénées du germanium ou de l'étain. Plusieurs voies d'accès ont été utilisées. A partir du dérivé dilithié, nous avons obtenu principalement la formation d'oligomères :

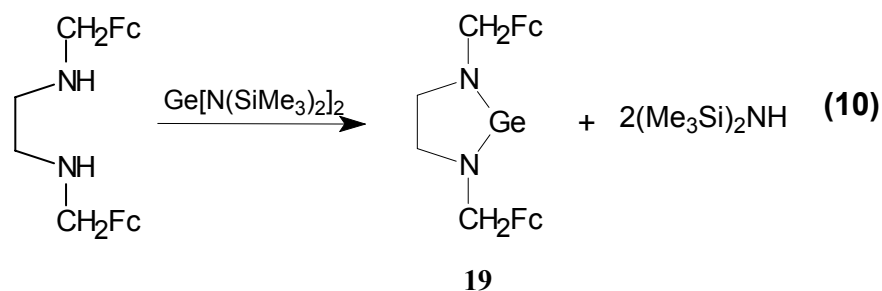


18a M = Ge

18b M = Sn

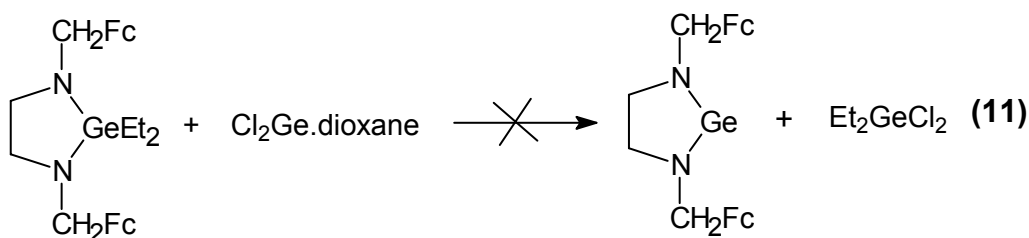
Ces composés se présentent sous forme de poudres jaune orange solubles dans les solvants organiques. Ils présentent en RMN du ¹H les signaux caractéristiques δCH₂CH₂ et δCH₂Fc respectivement à 2.77 et 3.51 ppm par exemple pour **18a**.

Une réaction de transamination^{9, 11} avec le germylène de Lappert a été également réalisée dans le toluène à 45°C pendant 2 h (éq. 10). On observe bien la formation du germylène N-hétérocyclique **19** identifié par RMN du ¹H et spectrométrie de masse en ionisation chimique [M+1] = 529. Cependant, ces réactions ne sont pas complètes, il reste toujours du germylène de départ. De plus il est très difficile d'isoler ce germylène pur car il se dégrade lentement en solution.



Il est bien connu dans la littérature que les sila- et germa-imidazolidines se prêtent aisément à des réactions d'échange avec divers chlorures métalliques ou amines⁹.

Nous avons donc réalisé une réaction d'échange entre le dichlorogermyle et la diéthylgermaimimidazolidine **16c** synthétisée précédemment.



On observe bien la disparition de la germa-imidazoline de départ mais la réaction d'échange semble plus complexe et s'accompagne de décomposition avec disparition des groupements CH_2N .

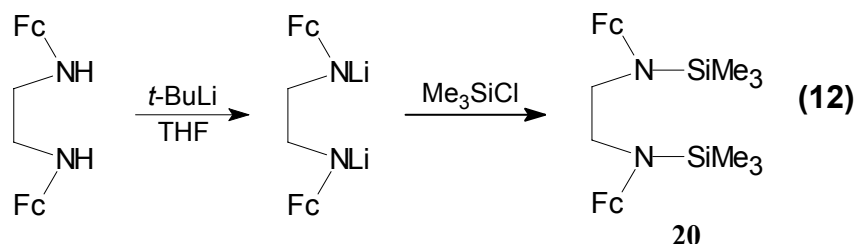
Ces premiers résultats montrent que les réactions d'hétérocyclisation à partir de la N,N'-diferrocénylméthylethylène diamine conduisent à des adduits stables pour un métal 14 à un degré d'oxydation 4. Par contre, les espèces divalentes correspondantes sont plus difficiles à synthétiser et n'ont pu être identifiées qu'in-situ.

II.3 Accès aux hétérocycliques métallés à partir de la N,N'-diferrocényl ethylènediamine.

II.3.1 N-Hétérocycles à métal tétravalent

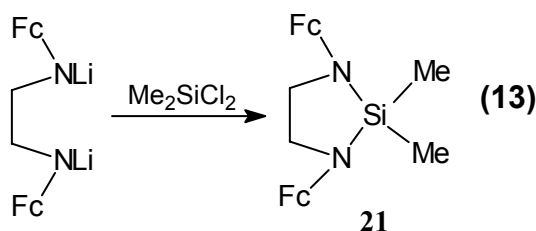
L'effet électronique et l'encombrement stérique du groupement ferrocényle devraient être plus importants lorsque ce groupement est directement lié à l'azote. Nous avons donc par la suite réalisé quelques tests avec cette diamine.

La réaction de déprotonation a été réalisée par le *t*-butyllithium dans l'éther à basse température. L'action de Me₃SiCl conduit à la formation du dérivé disilylé caractérisé par RMN du proton. Il n'a pas cependant été possible de l'isoler pur du mélange réactionnel.



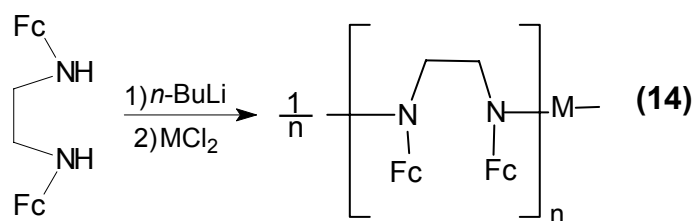
La réaction de cyclisation en présence de Me₂SiCl₂ semble plus facile. La silaimidazolidine **21** a été obtenue avec un meilleur rendement. Cependant la réaction n'est pas totale et on observe la présence résiduelle d'environ 25% de diamine de départ.

Il n'a pas été possible d'augmenter le rendement de cette réaction en modifiant les conditions opératoires.



II.3.2 N-Hétérocycles à métal divalent

A partir du dichlorogermylène et du dichlorostannylène, le même processus opératoire conduit à des produits peu solubles qui pourraient correspondre aux polygermylènes ou polystannylènes.

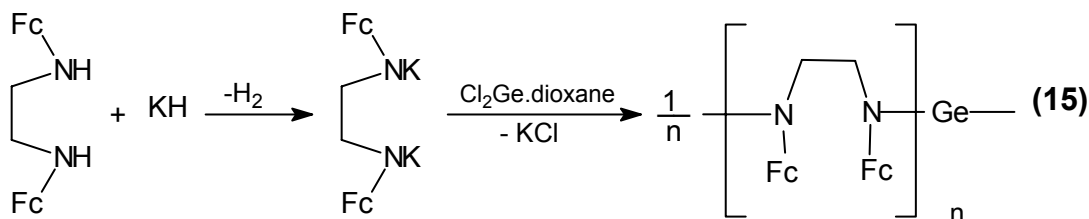


22a M = Ge

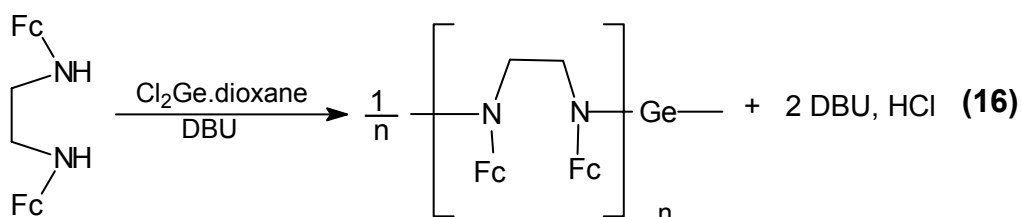
22b M = Sn

Ces réactions de déprotonation par le *t*-BuLi qui avaient donné de bons résultats pour la synthèse de N-silyl et de N-stannyl ferrocénylamines¹² semblent difficilement transposables

à cette diamine. Nous avons essayé alors le sel de potassium équivalent. Dans ce cas également, seule la forme polymère a pu être obtenue.



Pour terminer, nous avons tenté une réaction de déchlorhydratation en présence de DBU. La réaction n'est pas totale (50%) et conduit à un résultat similaire.



Ces résultats montrent que quelque soit l'approche choisie, il paraît difficile d'accéder aux germylènes et stannylènes N-hétérocycliques avec un groupement ferrocényle directement lié à l'atome d'azote. Une des explications possible peut être l'encombrement stérique qui gêne la fermeture du cycle et favorise les réactions intermoléculaires et la formation de polymères.

Bildstein et al.⁵ ont, par ailleurs, rencontré les mêmes difficultés pour la synthèse des carbènes analogues. Seuls les complexes correspondants avec l'argent ont pu être isolés. Les auteurs évoquent également l'encombrement stérique de ce substituant mais également son effet électronique pour expliquer l'impossibilité d'accéder aux carbènes N-hétérocycliques avec un ferrocényle porté par les atomes d'azote.

Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la synthèse de deux diamines présentant un groupement ferrocényle soit directement lié à l'azote soit par l'intermédiaire d'un groupement CH_2 et leur utilisation en tant que ligand.

La préparation de la N,N'-ferrocényléthylènediamine a nécessité tout d'abord l'obtention de l'aminoferrocène suivant la séquence: lithioferrocène, stannylferrocène, iodoferrocène, N-ferrocénylphtalimide, aminoferrocène.

Nous avons par la suite utilisé les méthodes classiques de condensation aldéhyde/amine pour accéder aux diazadiènes correspondants. La réduction de ces derniers par LiAlH_4 conduit aux diamines attendues.

Nous avons également mis au point leurs réactions d'hétérocyclisation avec les éléments du groupe 14 (silicium, et germanium) aux degrés d'oxydation IV et II. Alors que les dialkylsila- et dialkylgerma-imidazolidines issues de la N,N'-di(ferrocényl)méthyléthylènediamine sont stables et isolables, l'accès aux analogues métallés est beaucoup plus difficile pour la seconde diamine dans laquelle le ferrocényle est directement lié à l'azote.

En série divalente, quelque soit la voie utilisée (réaction de métallation, de transamination ou de déchlorhydratation), nous observons principalement la formation de polymères. Il semble que l'encombrement stérique du groupement ferrocényle favorise les réactions intermoléculaires aux dépens des réactions de cyclisation.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation de la N, N'-di(ferrocényl)méthyléthylènediamine:

a) Synthèse du diazahexadiène

0.33 mL (4.91 mmol) de diéthylènediamine est ajouté à température ambiante à une solution de 2.00 g (9.34 mmol) de ferrocénaldéhyde et de 0.65 g (14.67 mmol) de carbonate de potassium dans 10 mL d'éthanol sous argon et à l'abri de la lumière. Le mélange est laissé une heure au reflux de l'éthanol. Après filtration, le filtrat est refroidi à -30°C (12h). Un solide rouge est obtenu : 1.40g (63%).

P.F: 158°C

RMN ^1H (CDCl_3):

3.75 (s, 4H, CH_2CH_2)

4.14 (s, 10H, C_5H_5)

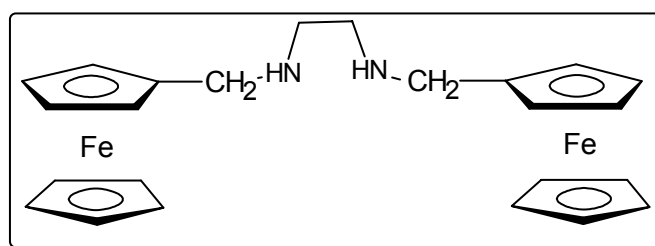
4.30 (sl, 4H, C_5H_4)

4.60 (sl, 4H, C_5H_4)

8.14 (s, 2H, $-\text{CH}=\text{}$)

b) Réduction par LiAlH_4

1.00 g (2.21 mmol) de diazahexadiène dans 50 mL de THF est ajouté à 0°C à une suspension de 0.20 g (4.42 mmol) de LiAlH_4 dans 30 mL de THF. Après une heure d'agitation à température ambiante, le mélange est hydrolysé. Après extraction à l'éther, la phase organique est séchée sur Na_2SO_4 puis concentrée sous pression réduite. La recristallisation dans le toluène conduit à un précipité jaune **7** : 0.80 g (77%).



P.F: 125°C

RMN ¹H (CDCl₃):

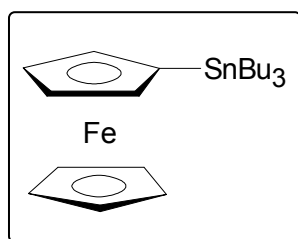
1.43 (s, 2H, NH)
2.75 (s, 4H, CH₂CH₂)
3.50 (s, 4H, Fc-CH₂)
4.09 (sl, 4H, C₅H₄)
4.12 (sl, 10H, C₅H₅)
4.17 (sl, 4H, C₅H₄)

Préparation de la N,N'-diferrocényléthylènediamine:

a) Synthèse de l'aminoferrocène

- tributylstannylferrocène.

38 mL (57 mmol) de *t*-BuLi (1.5 M) sont ajoutés à 6.20 g (33 mmol) de ferrocène en solution dans un mélange de solvant (16 mL de THF / 16mL de hexane) à 0°C pendant 30 min. Après 30 min sous agitation magnétique à 0°C, 12.47 g (38 mmol) de Bu₃SnCl sont ajoutés. Le mélange est laissé 1h30 à température ambiante puis la solution est hydrolysée par une solution saturée de NaOH. Après extraction à l'éther, la phase organique est lavée par une solution aqueuse de NaCl, puis avec de l'eau pure. Après extraction à l'éther et séchage sur Na₂SO₄, la concentration des solvants sous vide donne une huile rouge qui est reprise par de l'hexane puis filtrée sur alumine. Après évaporation du solvant, le ferrocène résiduel est éliminé par sublimation à 80°C sous 1 mmHg. Après distillation (130-150 °C / 0.05 mmHg). le composé **8** est obtenu sous forme d'huile rouge : 11g (67%).

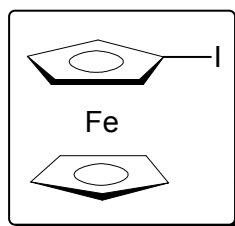


RMN ¹H (CDCl₃): 0.95 – 1.10 (m, 15H, CH₃, CH₂)
1.35 – 1.47 (m, 6H, CH₂)
1.55 – 1.70 (m, 6H, CH₂)

4.06 (m, 2H, C₅H₄)
4.14 (s, 5H, C₅H₅)
4.37 (m, 2H)

- Iodoferrocène

1.40 g (5.50 mmol) d'iode est ajouté à 2.40 g (5 mmol) de Bu₃SnFc dans 20 mL de CH₂Cl₂. Le mélange est laissé 18 heures à température ambiante puis lavé avec une solution de Na₂S₂O₃. Après décantation, la phase organique est filtrée sur alumine puis évaporée à sec. Le résidu est extrait par du méthanol puis traité par 1.44 g de KF pour précipiter les impuretés (composés stanniques). Après filtration sur alumine, le méthanol est éliminé sous vide. Le précipité ainsi obtenu est dissout dans l'éther, puis lavé par de l'eau. Après décantation et séchage sur Na₂SO₄, concentration de l'éther et recristallisation dans le pentane à froid (-30°C), le composé **10** est obtenu sous forme de cristaux orange : 0.65 g (38%).

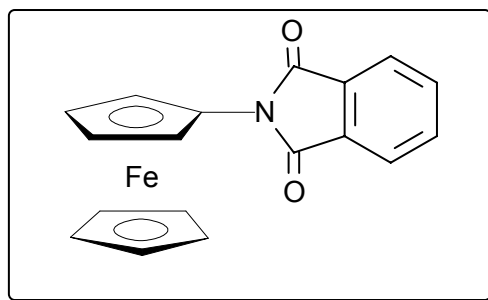


P.F: 45°C

RMN ¹H (CDCl₃): 4.01 (s, 2H, C₅H₄)
4.20 (s, 5H, C₅H₅)
4.42 (s, 2H, C₅H₄)

- N-ferrocénylphtalimide

2.00 g (6.41 mmol) d'iodoferrocène dans 12 mL de pyridine dégazée, 1.04 g (10.41 mmol) de phtalimide et 0.46 g (3.21 mmol) de Cu₂O sont chauffés 48 heures au reflux de la pyridine. Après concentration sous vide, le résidu est extrait plusieurs fois par de l'hexane. Les différentes fractions sont filtrées sur alumine pour éliminer l'iodoferrocène résiduel. Après élution par de l'éther, la solution rouge contenant le composé attendu est concentrée sous vide. La cristallisation dans du méthanol à froid donne le composé **11** sous forme de poudre rouge : 1.00 g (47%).

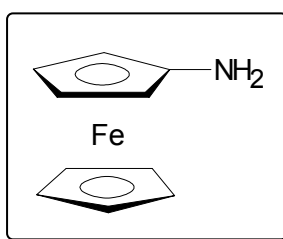


P.F: 165°C

RMN ¹H (CDCl₃): 4.20 (s, 5H, C₅H₅)
4.22 (m, 2H, C₅H₄)
4.99 (m, 2H, C₅H₄)
7.72 – 7.76 (m, 2H, C₆H₄)
7.78 – 7.83 (m, 2H, C₆H₄)

- Aminoferrocène

1.00 g (3.02 mmol) de N-ferrocénylphthalimide dans 14 mL d'éthanol dégazé et 5.59 mL d'hydrate d'hydrazine sont chauffés 2 heures au reflux de l'éthanol. Après traitement par de l'eau et extraction à l'éther, la phase organique est séchée sur Na₂SO₄, puis concentrée sous pression réduite. Le composé **12** est obtenu sous forme de cristaux jaune doré : 0.60 g (95%).



P.F : 130°C

RMN ¹H (CDCl₃): 2.60 (s, 2H, NH₂)
3.83 (m, 2H, C₅H₄)
3.85 (m, 2H, C₅H₄)
4.10 (s, 5H, C₅H₅)

b) Synthèse du N,N'-diferrocényldiazabutadiène

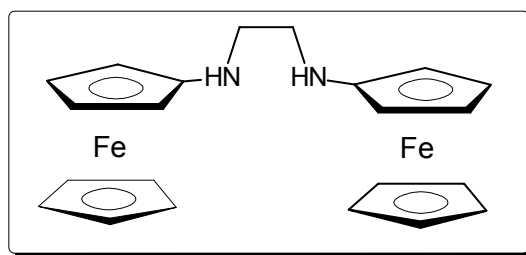
0.58 g (2.88 mmol) d'aminofercène dans 27 mL d'acétone est ajouté à 0.20 g (1.40 mmol) de glyoxal dans 20 mL d'eau. Après une nuit sous agitation magnétique à température ambiante, le mélange est traité par de l'eau puis filtré. Le précipité est séché sous vide et le composé est obtenu sous forme de précipité violet: 0.50 g (62%).

P.F : 200°C (déc.)

RMN ¹H (CDCl₃): 4.19 (s, 10H, C₅H₅)
4.38 (m, 4H, C₅H₄)
4.63 (m, 4H, C₅H₄)
8.33 (s, 2H, -N=CH-)

c) Réduction par LiAlH₄

0.42 g (1 mmol) de N,N'-diferrocényldiazabutadiène dans 15 mL de THF est ajouté à 0°C à une suspension de 0.10 g (2 mmol) de LiAlH₄ dans 20 mL de THF. Après une heure d'agitation à température ambiante, le mélange est traité par l'eau. Après extraction à l'éther, la phase organique est séchée sur Na₂SO₄ puis concentrée à sec. Le composé **14** est obtenu sous forme d'un précipité jaune: 0.36 g (73%).



P.F : 200°C (déc.)

RMN ¹H (DMSO-d₆): 3.05 (s, 4H, CH₂CH₂)
3.82 (m, 4H, C₅H₄)
3.88 (m, 4H, C₅H₄)
4.11 (s, 10H, C₅H₅)

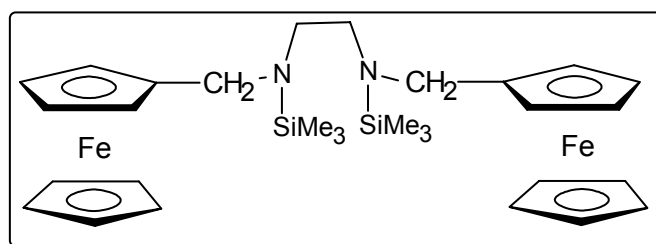
RMN ¹H (CDCl₃): 2.59 (m, 2H, NH)
3.21 (s, 4H, CH₂CH₂)

3.92 (m, 8H, C₅H₄)

4.14 (s, 10H, C₅H₅)

Synthèse de la N,N'-di(triméthylsilyl)-N,N'-di(ferrocénylméthyl)éthylène diamine

Dans un tube de Schlenk contenant 0.46 g (1.00 mmol) de 1,6-diferrocényl-2,5-diazahexane dans 6 mL de THF est ajouté goutte à goutte et à -78°C, (2.27 mmol) de *t*-BuLi dans du pentane (1.5 M). Le mélange est ramené à température ambiante puis laissé sous agitation magnétique pendant 30 minutes. Ensuite le mélange est refroidi à -78°C et 0.22 g (2.02 mmol) de Me₃SiCl dans 2 ml de THF est ajouté. La solution jaune est ramenée à température ambiante et laissée sous agitation pendant 3 heures. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu traité par 10 mL de toluène puis filtré. Le filtrat est concentré à sec puis repris par du pentane. Après filtration et séchage, le composé **15** est obtenu sous forme d'un précipité jaune: 0.44 g (72%).



P.F: 75°C

RMN ¹H (CDCl₃):

0.04 (s, 18H, (CH₃)₃Si)

2.54 (s, 4H, CH₂CH₂)

3.64 (s, 4H, FcCH₂)

4.11 (s, 18H, C₅H₅ et C₅H₄)

RMN ¹³C (CDCl₃):

0.27 ((CH₃)₃Si)

45.51 (CH₂-CH₂)

47.69 (FcCH₂)

67.70 (C₅H₄)

68.38 (C₅H₅)

69.38 (C₅H₄)

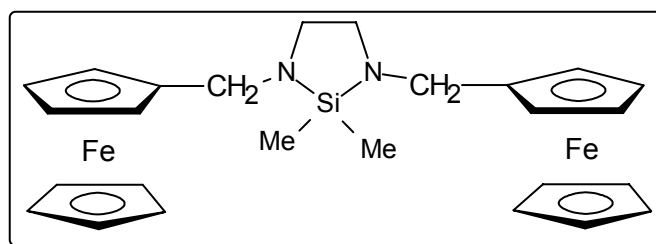
87.48 (C₅H₄, Cquat)

Masse (IE, 70 eV), m/z :

$$[M]^+ = 600 \text{ (2\%)} \\ [M-Fc-CH_2]^+ = 401 \text{ (7\%)}$$

Synthèse de la 2,2-(diméthyl)-1,3-di(ferrocénylméthyl)silaimidazolidine

Dans un tube de Schlenk contenant 0.20 g (0.44 mmol) de 1,6-diferrocényl-2,5-diazahexane dans 5 mL de THF est ajouté goutte à goutte et à -78°C , (1 mmol) de *t*-BuLi dans du pentane (1.5 M). Le mélange réactionnel est ramené à température ambiante puis laissé sous agitation magnétique pendant 30 minutes. Le mélange est refroidi à -78°C et 0.06 g (0.44 mmol) de Me_2SiCl_2 dans 2 ml de THF est ajouté. La solution jaune est ramenée à température ambiante et laissée sous agitation pendant 2 heures. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu traité par 10 mL de toluène puis filtré. Le filtrat est concentré à sec puis repris par du benzène. Après filtration et séchage, le composé **16a** est obtenu sous forme d'un précipité jaune: 0.16 g (71%).



P.F: 200°C

RMN ^1H (CDCl_3):

-0.12 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$)
 2.90 (s, 4H, CH_2CH_2)
 3.64 (s, 4H, FcCH_2)
 4.04 (s, 4H, C_5H_4)
 4.08 (s, 10H, C_5H_5)
 4.14 (s, 4H, C_5H_4)

RMN ^{13}C (CDCl_3):

1.02 ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}$)
 46.57 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$)
 49.63 (FcCH_2)
 68.56 (C_5H_4)
 68.87 (C_5H_5)
 68.99 (C_5H_4)

84.04 (C_{quat}, C₅H₄)

Masse (IE, 70 eV), m/z :

$$[M]^+ = 512 \text{ (40\%)}$$

$$[M-Fc-CH_2]^+ = 313 \text{ (3\%)}$$

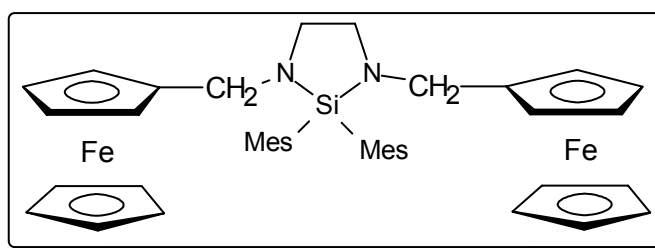
Analyse élémentaire: C₂₆H₃₂N₂Fe₂Si

% calculés: C, 60.94; H, 6.25

% trouvés : C, 59.47 ; H, 6.30

Synthèse de la 2,2-(dimésityl)-1,3-di(ferrocénylméthyl)silaimidazolidine

Dans un tube de Schlenk contenant 0.16 g (0.35 mmol) de 1,6-diferrocényl-2,5-diazaheptane dans 5 mL de THF est ajouté goutte à goutte et à -78°C, (0.79 mmol) de *t*-BuLi dans du pentane (1.5 M). Le mélange réactionnel est ramené à température ambiante puis laissé sous agitation magnétique pendant 30 minutes. Le mélange est refroidi à -78°C et 0.12 g (0.35 mmol) de Mes₂SiCl₂ dans 2 ml de THF est ajouté. La solution jaune est ramenée à température ambiante et laissée sous agitation pendant 2 heures. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu traité par 10 mL du toluène puis filtré, le filtrat est concentré à sec. L'analyse par RMN du ¹H montre la présence de 43% de produit attendu **16b** et de 52% de ferrocényldiazaheptane. Il n'a pas été possible de séparer ces deux composés.



RMN ¹H (CDCl₃):

- 2.25 (s, 12H, o-CH₃)
- 2.36 (s, 6H, p-CH₃)
- 2.76 (s, 4H, CH₂-CH₂)
- 3.65 (s, 4H, FcCH₂)
- 4.12 (s, 8H, C₅H₄)
- 4.20 (s, 10H, C₅H₅)
- 6.85 (s, 4H, C₆H₂)

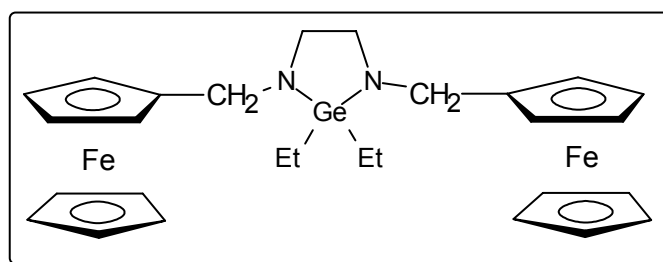
Masse (IE, 70 eV), m/z :

$$[M]^{+} = 720 \text{ (5\%)}$$

$$[M\text{-Mes}]^{+} = 601 \text{ (3\%)}$$

Synthèse de la 2,2-(diéthyl)-1,3-di(ferrocénylméthyl)germainimidazolidine

Dans un tube de Schlenk contenant 0.24 g (0.53 mmol) de 1,6-diferrocényl-2,5-diazahexane dans 6 mL de THF est ajouté goutte à goutte et à -78°C , (1.18 mmol) de *t*-BuLi dans du pentane (1.5 M). Le mélange réactionnel est ramené à température ambiante puis laissé sous agitation magnétique pendant 30 minutes. Ensuite, le mélange est refroidi à -78°C et 0.11 g (0.53 mmol) de Et_2GeCl_2 dans 2 ml de THF est ajouté. La solution jaune est ramenée à température ambiante et laissée sous agitation pendant 2 heures. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu traité par 10 mL de toluène puis filtré. Le filtrat est concentré à sec puis repris par du l'hexane. Après filtration et séchage le composé **16c** est obtenu sous forme d'un précipité jaune: 0.25 g (80%).



P.F : 190°C (déc.)

RMN ^1H (CDCl_3): 1.25 (t, 6H, $J = 7.8 \text{ Hz}$, CH_3)
 1.56 (q, 4H, $J = 7.8 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$)
 2.78 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$)
 3.53 (s, 4H, FcCH_2)
 4.11 (s, 8H, C_5H_4)
 4.20 (s, 10H, C_5H_5)

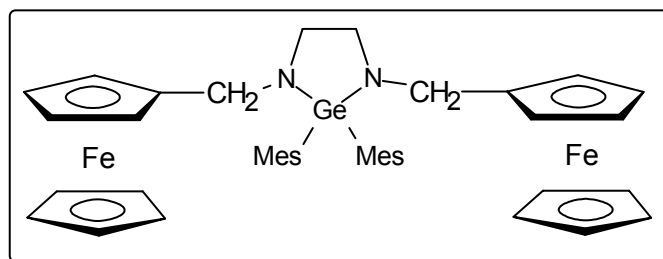
RMN ^{13}C (CDCl_3): 7.30 (CH_3)
 15.53 (CH_2)
 47.29 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$)
 48.37 (FcCH_2)
 68.39 (C_5H_4)
 68.62 (C_5H_5)
 68.79 (C_5H_4)

84.96 (C₅H₄, Cq)

Masse (IC, NH₃) : [M+ H]⁺ = 587 (93%)
[M-Et]⁺ = 557 (20%)

Synthèse de la 2,2-(dimésityl)-1,3-di(ferrocénylméthyl)germainimidazolidine

Dans un tube de Schlenk contenant 0.20 g (0.44 mmol) de 1,6-diferrocényl-2,5-diazahexane dans 5 mL de THF est ajouté goutte à goutte et à -78°C, (0.99 mmol) de *t*-BuLi dans du pentane (1.5 M). Le mélange réactionnel est ramené à température ambiante puis laissé sous agitation magnétique pendant 30 minutes. Ensuite, le mélange est refroidi à -78°C et 0.17 g (0.44 mmol) de Mes₂GeCl₂ dans 2 ml de THF est ajouté. La solution jaune est ramenée à température ambiante et laissée sous agitation pendant 2 heures. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu traité par 10 mL du toluène puis filtré. Le filtrat est concentré à sec, le composé **16d** est obtenu sous forme d'un précipité jaune: 0.25 g (77%).



P.F: 210°C

RMN ¹H (CDCl₃): 2.32 (s, 12H, o-CH₃)
2.42 (s, 6H, p-CH₃)
2.84 (s, 4H, CH₂-CH₂)
3.65 (s, 4H, FcCH₂)
3.96 (s, 8H, C₅H₄)
4.01 (s, 10H, C₅H₅)
6.87 (s, 4H, C₆H₂)

RMN ¹³C (CDCl₃): 21.12 et 21.48 (p-CH₃)
23.74 (o-CH₃)
49.75 (CH₂-CH₂)
50.35 (FcCH₂)
67.23 (C₅H₄)
68.30 (C₅H₅)

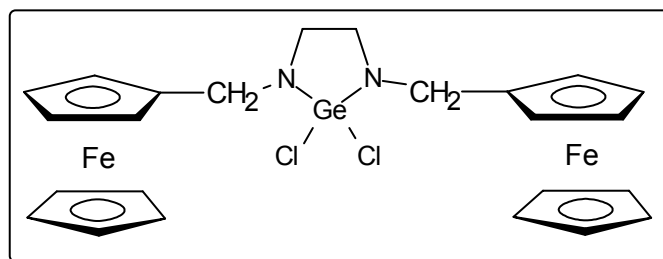
68.42 (C_5H_4)
128.70 (C_6H_2)
135.42, 138.51, 142.50 (C_6H_2 , Cq)

Masse (IE, 70 eV), m/z :

$[M]^+ = 766$ (67%)
 $[M-Mes]^+ = 647$ (7%)

Synthèse de la 2,2-(dichloro)-1,3-di(ferrocénylméthyl)germainimidazolidine

Dans un tube de Schlenk, contenant 0.20 g (0.44 mmol) de 1,6-diferrocényl-2,5-diazaheptane et 0.10 g (0.44 mmol) de Et_3N dans 5 mL de toluène, est ajouté, goutte à goutte et à 25°C, 0.10 g (0.44 mmol) de $GeCl_4$. Le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant 12h à température ambiante. Après filtration (élimination de $Et_3N.HCl$), le filtrat est concentré sous vide. L'analyse par RMN du 1H montre la présence de **16d** (45%) à coté de divers polyferrocènes difficiles à identifier.



RMN 1H ($CDCl_3$):

3.01 (s, 4H, CH_2-CH_2)
3.88 (s, 4H, $FcCH_2$)
4.20 (s, 18H, C_5H_5 et C_5H_4)

Tentatives de préparation du N,N'-di(ferrocénylméthyl)diazastanna(II) cyclopentane

Dans un tube de Schlenk contenant 0.20 g (0.44 mmol) de 1,6-diferrocényl-2,5-diazaheptane dans 5 mL de THF est ajouté goutte à goutte et à -78°C, (1.00 mmol) de *t*-BuLi dans du pentane (1.5 M). Le mélange est ramené à température ambiante puis laissé sous agitation magnétique pendant 30 minutes. Ensuite le mélange est refroidi à -78°C et 0.10 g

(0.44 mmol) de SnCl₂ dans 2 ml de THF est ajouté. La solution jaune est ramenée à température ambiante et laissée sous agitation pendant 3 heures. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu traité par 10 mL du toluène puis filtré. Le filtrat est concentré à sec, donnant un précipité jaune, 0.14 g (58%). L'analyse par RMN du proton montre la présence d'un nouveau composé qui pourrait correspondre à la forme polymère **18b**.

P.F: 180°C

RMN ¹H (CDCl₃):

2.71 (s, 4H, CH₂CH₂)

3.53 (s, 4H, FcCH₂)

4.20 (s, 18H, C₅H₅ et C₅H₄)

Tentatives de préparation du N,N'-di(ferrocénylméthyl)diazagerma(II) cyclopentane

- par réaction de métallation

Dans un tube de Schlenk contenant 0.20 g (0.44 mmol) de 1,6-diferrocényl-2,5-diazahexane dans 5 mL de THF est ajouté goutte à goutte et à -78°C, (1 mmol) de *t*-BuLi dans du pentane (1.5 M). Le mélange est ramené à température ambiante puis laissé sous agitation magnétique pendant 30 minutes. Ensuite le mélange est refroidi à -78°C et 0.10 g (0.44 mmol) de GeCl₂.dioxane dans 2 ml de THF est ajouté. La solution jaune est ramenée à température ambiante et laissée sous agitation pendant 3 heures. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu traité par 10 mL de toluène puis filtré. Le filtrat est concentré à sec donnant un précipité jaune 0.14 g (60%) identifié à **18a** par RMN du proton.

P.F: 60°C

RMN ¹H (CDCl₃):

2.68 (s, 4H, CH₂CH₂)

3.52 (s, 4H, FcCH₂)

4.12 (s, 18H, C₅H₅ et C₅H₄)

- par réaction de transamination

Dans un tube de Schlenk, contenant 0.22 g (0.48 mmol) de 1,6-diferrocényl-2,5-diazahexane dans 5 mL de toluène est ajouté goutte à goutte et à température ambiante 0.19 g (0.48 mmol) de germylène de Lappert¹³ dans 4 mL de toluène. Le mélange est laissé sous agitation 2h à 45°C. Le mélange est ensuite ramené à température ambiante. Le solvant est évaporé et le résidu traité par 10 mL de pentane puis filtré. Le filtrat est concentré à sec. L'analyse par RMN du proton montre la présence de 0.16 g de **19** (85%) et de germylène de départ (15%).

RMN ¹H (CDCl₃):

2.77 (sl, 4H, CH₂CH₂)
3.51 (sl, 4H, FcCH₂)
4.13 (sl, 18H, C₅H₅ et C₅H₄)

Masse (IC, NH₃) m/z :

[M-H]⁺ = 529 (4%)

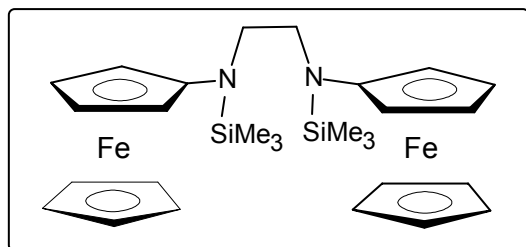
- par réaction d'échange

Dans un tube de Schlenk, contenant 0.15 g (0.26 mmol) de 2,2-(diéthyl)-1,3-di(ferrocénylméthyl)germainimidazolidine **16c**, est ajouté, goutte à goutte et à température ambiante, 0.10 g (0.26 mmol) de GeCl₂.dioxane dans 4 mL de THF. Le mélange est laissé sous agitation 2h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le résidu traité par 10 mL de pentane puis filtré. L'analyse par RMN du proton du précipité montre la disparition totale de la germainimidazolidine **16c**. La présence de Et₂GeCl₂ a été confirmée par analyse chromatographique du filtrat.

Synthèse de la N,N'-di(triméthylsilyl)-N,N'-diferrocénylethylènediamine

Dans un tube de Schlenk contenant 0.20 g (0.47 mmol) de 1,6-diferrocényl-2,5-diazabutane dans 5 mL de THF sont ajoutés goutte à goutte et à -78°C, (1.1 mmol) de *t*-BuLi dans du pentane (1.5 M). Le mélange réactionnel est ramené à température ambiante puis laissé sous agitation magnétique pendant 30 minutes. Ensuite, le mélange est refroidi à -78°C et 0.10 g (0.94 mmol) de Me₃SiCl dans 2 ml de THF est ajouté. La solution jaune est ramenée

à température ambiante et laissée sous agitation pendant 2 heures. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu traité par 10 mL du toluène puis filtré. Le filtrat est concentré à sec. L'analyse par RMN du proton du précipité marron ainsi obtenu montre la présence d'un composé identifié à **20** (40%) et de divers polyferrocènes.

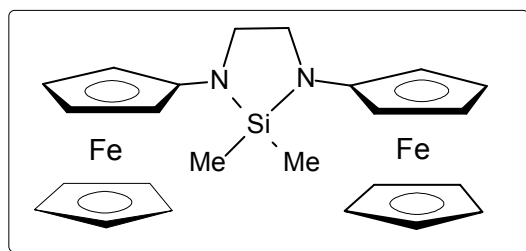


RMN ¹H (CDCl₃):

0.13 (s, 18H, (CH₃)₃Si)
2.37 (s, 4H, CH₂CH₂)
3.31-3.95 (m, 8H, C₅H₄)
4.19 (s, 10H, C₅H₅)

Synthèse de la 2,2-(diméthyl)-1,3-di(ferrocényl)silaimidazolidine

Dans un tube de Schlenk contenant 0.26 g (0.61 mmol) de 1,6-diferrocényl-2,5-diazabutane dans 5 mL de THF sont ajoutés goutte à goutte et à -78°C, (1.37 mmol) de *t*-BuLi dans du pentane (1.5 M). Le mélange réactionnel est ramené à température ambiante puis laissé sous agitation magnétique pendant 30 minutes. Ensuite, le mélange est refroidi à -78°C et 0.08 g (0.61 mmol) de Me₂SiCl₂ dans 2 ml de THF est ajouté. La solution jaune est ramenée à température ambiante et laissée sous agitation pendant 2 heures. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu traité par 10 mL de toluène puis filtré. Le filtrat est concentré à sec donnant 0.17 g (61%) de **21** sous forme d'un précipité marron.



P.F:

97°C

RMN ¹H (C₆D₆, DMSO D₆):

0.14 (s, 6H, (CH₃)₂Si)
3.16 (s, 4H, CH₂CH₂)
3.79 (sl, 4H, C₅H₄)
4.02 (m, 8H, C₅H₄)
4.18 (s, 10H, C₅H₅)

Masse (IE, 70 eV), m/z :

[M]⁺ = 484 (96%)
[M-(Me)₂Si]⁺ = 428 (30%)

**Tentatives de préparation du N,N'-di(ferrocényl)diazastanna(II)
cyclopentane**

Dans un tube de Schlenk contenant 0.20 g (0.47 mmol) de 1,6-diferrocényl-2,5-diazabutane dans 5 mL de THF est ajouté goutte à goutte et à -78°C, (1 mmol) de *t*-BuLi dans du pentane (1.5 M). Le mélange est ramené à température ambiante puis laissé sous agitation magnétique pendant 30 minutes. Ensuite le mélange est refroidi à -78°C et 0.10 g (0.47 mmol) de SnCl₂ dans 2 ml de THF est ajouté. La solution jaune est ramenée à température ambiante et laissée sous agitation pendant 3 heures. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu traité par 10mL de toluène puis filtré. Le filtrat est concentré à sec, et le composé **19** est obtenu sous forme d'un précipité jaune: 0.16 g (63%).

P.F.: 200°C (déc.)

RMN ¹H (CDCl₃):

3.17 (s, 4H, CH₂CH₂)
3.90 (sl, 8H, C₅H₄)
4.14 (s, 10H, C₅H₅)

Tentatives de préparation du N,N'-di(ferrocényl)diazagerma(II) cyclopentane

- à partir de *t*-BuLi

Dans un tube de Schlenk contenant 0.15 g (0.35 mmol) de 1,4-diferrocényl-2,5-diazabutane dans 5 mL de THF est ajouté goutte à goutte et à -78°C , à (0.79 mmol) de *t*-BuLi dans du pentane (1.5 M). Le mélange est ramené à température ambiante puis laissé sous agitation magnétique pendant 30 minutes. Ensuite le mélange est refroidi à -78°C et 0.08 g (0.35 mmol) de GeCl_2 .dioxane dans 2 ml de THF est ajouté. La solution jaune est ramenée à température ambiante et laissée sous agitation pendant 3 heures. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu traité par 10 mL de toluène puis filtré. Après concentré à sec, le composé est obtenu sous forme d'un précipité jaune: 0.15 g (78%).

P.F: 170°C

RMN ^1H (CDCl_3):

3.17 (s, 4H, CH_2CH_2)

3.91 (sl, 8H, C_5H_4)

4.15 (s, 10H, C_5H_5)

- à partir de KH

Dans un tube de Schlenk contenant 0.17 g (0.40 mmol) de 1,4-diferrocényl-2,5-diazabutane dans 5 mL de THF est ajouté goutte à goutte et à température ambiante, 0.10 g (1.20 mmol) de KH. Le mélange est laissé une nuit à température ambiante. Après filtration, ce précipité est lavé par du pentane (2×10 ml) puis dissous dans 4 mL de THF. Ensuite 0.09 g (0.40 mmol) de GeCl_2 .dioxane dans 3 mL de THF sont ajoutés à -78°C , le mélange est laissé une nuit à température ambiante. Le mélange est évaporé à sec puis repris par du toluène. Après filtration, le filtrat est concentré, le résidu lavé par du pentane donnant un précipité orange. L'analyse par RMN du proton indique la présence de signaux identiques à ceux observés précédemment.

c) à partir de DBU

Dans un tube de Schlenk contenant 0.20 g (0.47 mmol) de 1,6-diferrocényl-2,5-diazabutane et de 0.11g (0.47 mmol) de GeCl_2 .dioxane dans 5 mL de toluène est ajouté goutte à goutte et à température ambiante, (0.94 mmol) de DBU. Le mélange réactionnel est laissé à température ambiante sous agitation magnétique pendant une heure. Ensuite, le mélange est évaporé et le résidu est traité par 10 mL du pentane puis filtré. Le filtrat est concentré à sec, 0.16 g (66%) de produit est obtenu sous forme d'un précipité orange. L'analyse par RMN du proton montre également le même type de signaux que précédemment.

Références

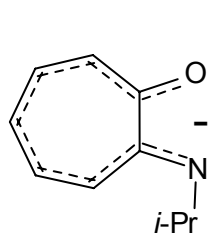
- 1: A.J. Arduengo III , R.L. Harlow, M.K. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* (1991) **113**, 361.
- 2: O. Kühl, *Coord. Chem. Rev.* (2004) **248**, 411.
- 3: E.W. Neuse, M.G. Meirim, N.F. Blom, *Organometallics* (1988) **7**, 2562.
- 4: A. Benito, J. Cano, R. Martinez-Manez, J. Soto, J. Paya, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, M.D. Marcos, *Inorg. Chem.* (1993) **32**, 1197.
- 5: B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K. Wurst, M. Mitterböck, K-H. Ongara, G. Opromolla, P. Zanello, *Organometallics* (1999) **18**, 4325.
- 6: D. Guillaneux, H.B. Kagan, *J. Org. Chem.* (1995) **60**, 2502.
- 7: M.S. Gibson, R.W. Bradshaw, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1968) **7**, 919.
- 8: N.J. Goodwin, W. Henderson, B.K. Nicholson, J. Fawcett, D.R. Russel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (1999) 1785.
- 9: C.H. Yoder, J.J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc* (1966) **88**, 4831.
- 10: W.A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1992) **31**, 1485.
- 11: T. Gans-Eichler, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* (2006) **12**, 1162.
- 12: B. Wrackmeyer, H.E Maisel, M. Herberhold, *J. Organomet. Chem.* (2001) **727**, 637.
- 13: M.J.S. Gynane, D.H. Harris, M.F. Lappert, P.P. Power, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, *J. Chem. Soc. Dalton* (1977) 2004.

CHAPITRE III :

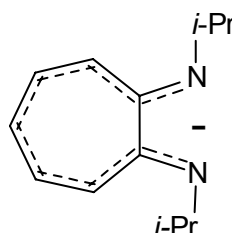
**Germylène et di-germylènes à ligands
aminotroponates et aminotroponimines**

III : Introduction

Nous avons envisagé ensuite une extension de cette étude sur les espèces divalentes N-hétérocycliques à des systèmes plus délocalisés comme les aminotroponates et les aminotroponimines:



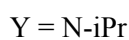
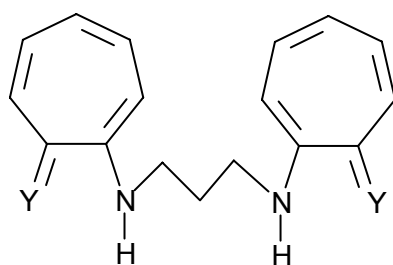
aminotroponate



aminotroponimine

Les aminotroponimines sont des ligands monoanioniques, bidentés présentant un système π -délocalisé à 10 électrons¹. Depuis quelques années, ces ligands sont utilisés en remplacement des cyclopentadiényles dans la sphère de coordination de nombreux métaux de transition de complexes métalliques à applications catalytiques². L'augmentation de l'activité catalytique qu'ils induisent semble due à la diminution de la densité électronique du centre métallique augmentant ainsi son électrophilie. Par contre, les aminotroponates ont été beaucoup moins étudiés. Seuls quelques complexes de la série des lanthanides (yttrium et samarium) ont été décrits³.

Plus récemment, Roesky et al.⁴ ont préparé des di-aminotroponimes pontées qui devraient constituer une alternative pour des "ansa-métallocènes":

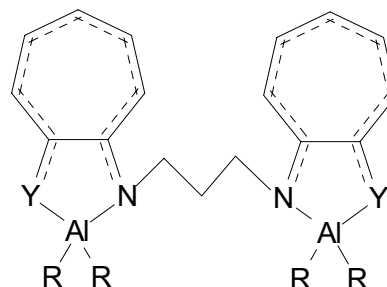
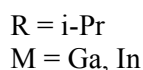
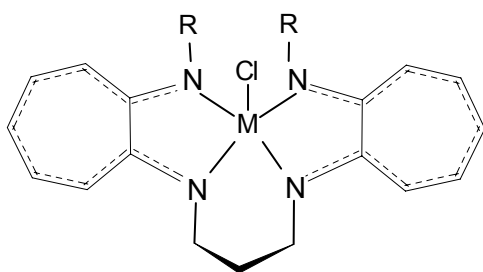


Ce nouveau ligand offre de plus deux possibilités de coordination:

- chélation d'un seul métal central

- complexation de deux métaux dans une structure pontée.

Le mode de coordination dépend essentiellement de la taille des métaux ou des éléments utilisés. Par exemple, l'indium et le gallium donnent la forme chélatée⁵, alors que seule la forme pontée est observée avec l'aluminium⁶.



En série du groupe 14, les ligands aminotroponimines ont été déjà utilisés et ont permis l'accès et la stabilisation de nouvelles espèces divalentes du germanium et de l'étain⁷.

Par contre, le ligand aminotroponate et les formes pontées (diaminotroponates et diaminotroponimines) n'ont encore jamais été testés dans des structures de ce type.

Pour notre part, nous avons décrit récemment les premiers di-germylènes et distannylènes pontés par des liens conjugués comportant un espaceur central (phényle, biphényle, thiénylène) avec de part et d'autre un groupement cyclopentadiénylène⁸. Nous avons pu mettre en évidence leur très grande réactivité dans des réactions de clivage avec des réactifs protiques, des réactions d'oxydation, d'échange de ligands et par transfert monoélectronique. Il paraissait intéressant de développer cette étude en utilisant ces ligands pour accéder à de nouveaux di-germylènes.

La première partie de ce chapitre portera sur la stabilisation des germylènes et des stannylènes par le ligand aminotroponate. Nous décrirons ensuite quelques tests avec les formes pontées.

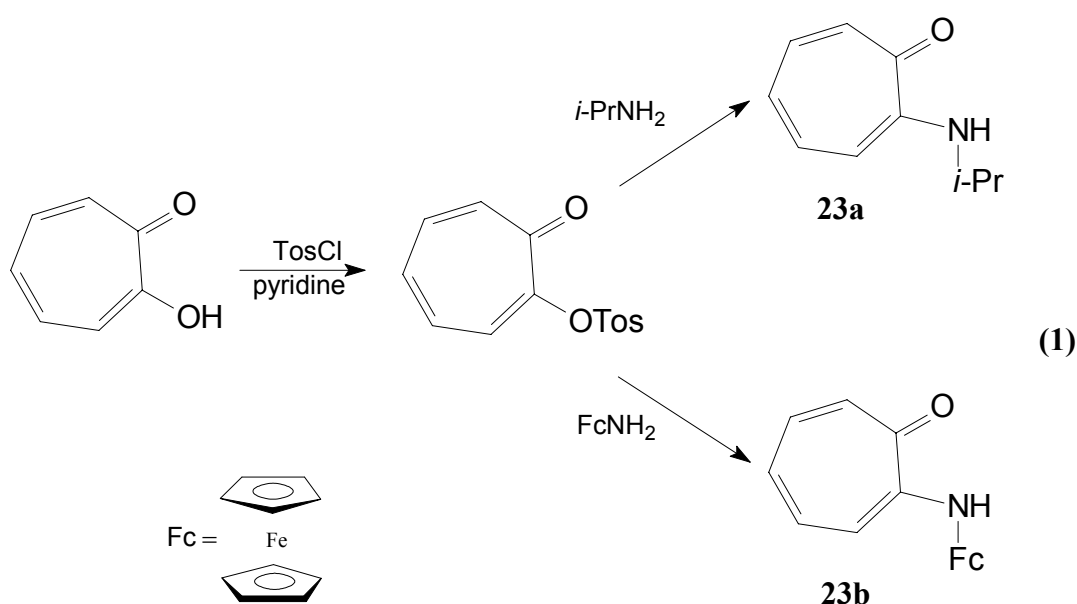
III.1 Synthèse des mono- et di-germylènes à ligand aminotroponate ou aminotroponimine

Cette étude a nécessité la synthèse préalable des aminotropones et des formes aminotroponone et aminotroponimine pontées

III.1.1 Préparation des précurseurs:

III.1.1.1 Aminotropones

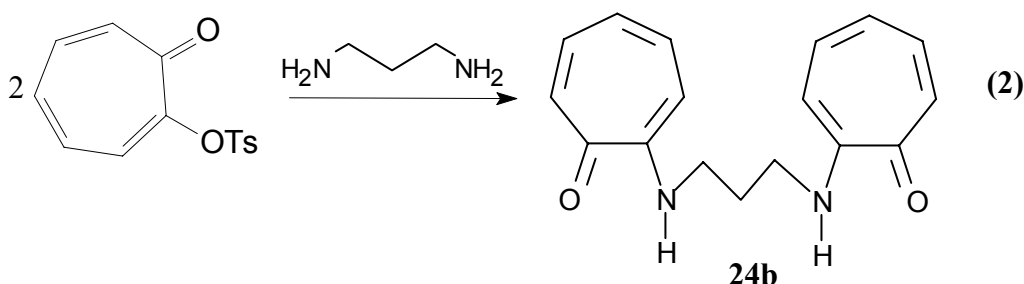
Les aminotropones ont été préparées en deux étapes à partir de la tropolone⁹. Cette méthode permet l'introduction de divers groupements sur l'atome d'azote. Dans une première étape, l'action du chlorure de tosyloxy en présence de pyridine conduit au tosylate correspondant¹⁰. L'utilisation d'un large excès d'isopropylamine permet la substitution nucléophile du groupement tosyloxy et la N-isopropyltropolone **23a** est obtenue sous forme de poudre orange avec un bon rendement (96%) (éq. 1).



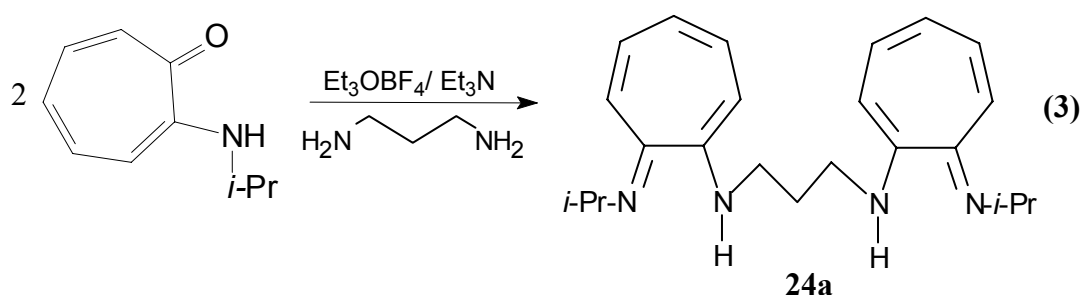
Par contre, la même réaction réalisée avec la ferrocénylamine apparaît plus difficile, nous n'avons obtenu la N-ferrocényltropolone **23b** qu'avec un faible rendement et il n'a pas été possible de l'isoler pure du milieu réactionnel.

III.1.1.2 Bis-aminotroponone et bis-aminotroponimine pontées

La bis-aminotroponone **24b** a été synthétisée comme précédemment en utilisant comme réactif de départ le tosylate et en faisant réagir dans ce cas une diamine¹¹. Elle est obtenue sous forme de cristaux jaunes après purification par chromatographie sur gel de silice (éluant: chloroforme/ éther, 5/1) avec un rendement de 45%.



La bis-aminotroponimine pontée³ **24a** a été préparé par réaction d'alkylation de la N-isopropyltroponone **23a** par Et_3OBF_4 puis traitement par le 1,3-diaminopropane avec un rendement de 63 %. Elle est isolée sous forme de poudre jaune après une simple extraction au pentane.



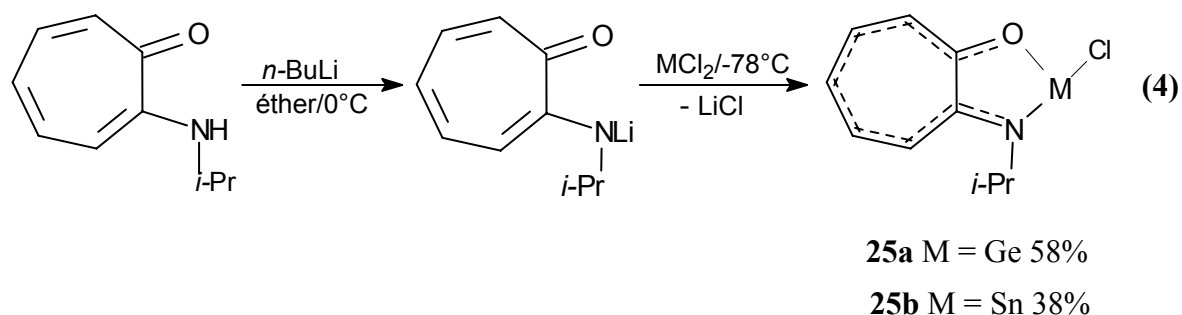
Tous ces précurseurs ont été analysés par RMN du ^1H , ^{13}C et leurs caractéristiques sont en accord avec les données de la littérature.

III.1.2 Accès aux espèces divalentes:

III.1.1.1 Germylène à ligand aminotroponate

La déprotonation de la N-isopropyltroponone est effectuée facilement par action du *n*-butyllithium dans l'éther. L'action du dichlorogermylène dans le THF à basse température conduit ensuite au dérivé attendu avec un bon rendement (58%).

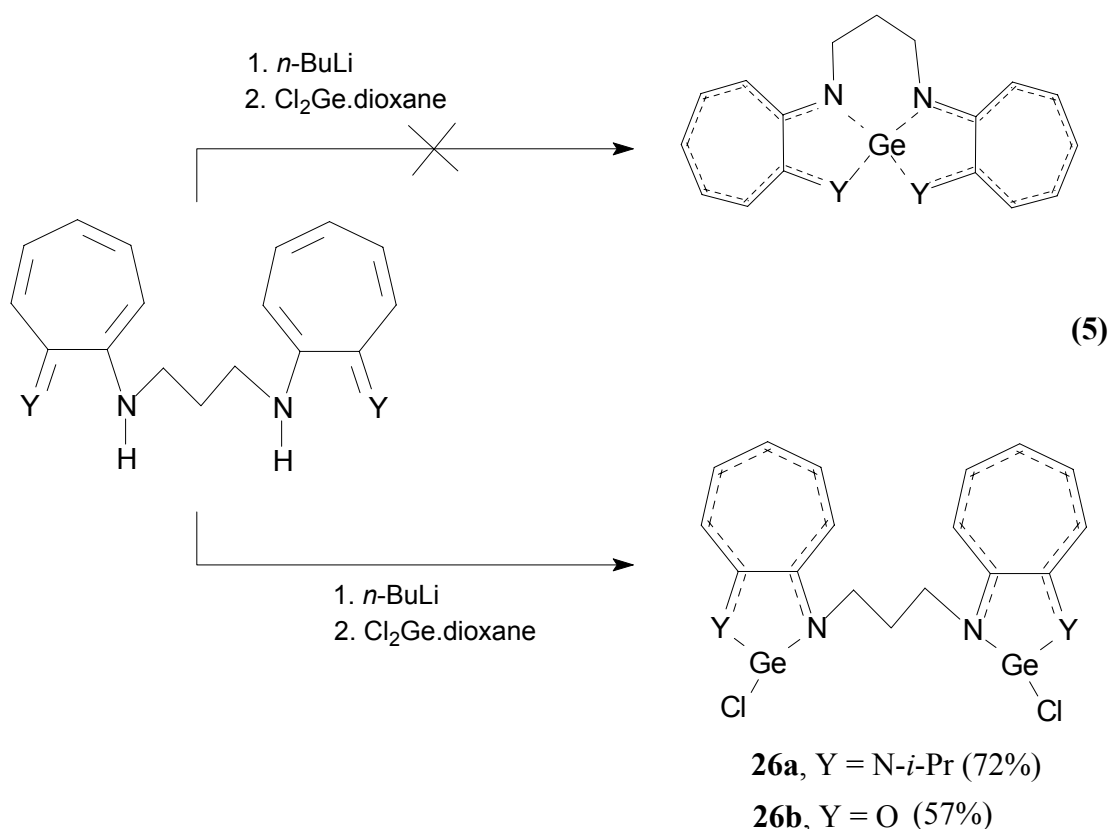
Ce nouveau germylène a été isolé sous forme de cristaux jaunes sensibles à l'oxydation et à l'hydrolyse. Il a pu être cependant parfaitement caractérisé par voie physico-chimique.



Par contre, l'accès au stannylène semble plus difficile. Le stannylène correspondant a été caractérisé par RMN du ^1H mais n'a pu être isolé pur du mélange réactionnel.

III.1.2.2 Di-germylènes à ligand aminotroponate et aminotroponimine

Comme précédemment, nous avons tenté l'action des précurseurs lithiés, obtenus par action de $n\text{-BuLi}$, sur le dichlorogermylène. Quelque soit la stoechiométrie utilisée, seuls les di-germylènes pontés **26a** et **26b** ont été obtenus avec de bons rendements respectivement de 72 et 57%. Nous n'avons jamais pu mettre en évidence la forme chélatée du germylène.

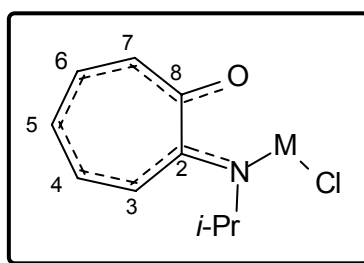


Ces di-germylènes se présentent sous forme de poudres jaunes sensibles à l'hydrolyse et à l'oxydation. Le dérivé **26a** à ligand aminotroponiminate paraît plus stable que son correspondant oxygéné. Il peut être conservé en solution plusieurs jours à température ambiante.

III.2 Etude physico-chimique

Tous ces composés ont été caractérisés par voie physico-chimique: RMN du proton et du carbone 13 et par spectrométrie de masse. Nous avons pu réaliser également l'étude de la structure du germylène **25a** par diffraction des rayons X.

Nous avons adopté la numérotation des atomes de carbones indiquée ci-dessous:



III.2.1 Etude par RMN du proton

L'analyse des spectres de RMN du ^1H (tableau 1) montre un seul doublet pour les méthyles des groupes isopropyles lorsque le solvant utilisé est CDCl_3 pour le germylène **25a**. Par contre, en solution dans C_6D_6 , nous observons un singulet large qui évolue vers deux singulets larges (fig.1 et 2).

Ce même phénomène a déjà été décrit dans le cas du chlorogermylène à ligand aminotroponiminate¹². Les auteurs suggèrent deux environnements différents pour les méthyles dus probablement à la présence de l'atome de chlore sur le germanium ce qui supprimerait la symétrie de la molécule. Dans le cas du di-germylène **26a**, un seul doublet est observé quelque soit le solvant utilisé.

Au niveau du cycle à 7 chaînons, les protons aromatiques se présentent sous forme de trois multiplets bien séparés. Il faut noter un déplacement vers les champs faibles de ces protons comparativement aux ligands de départ **23a**, **24a** et **24b** pour les trois composés **25a**, **26a** et **26b** ce qui serait en accord avec une augmentation de la conjugaison des électrons π des deux cycles, le cycle à 7 chaînons et le cycle à 5 chaînons nouvellement formé par complexation intramoléculaire¹³. Tous ces résultats sont rassemblés dans les tableaux 1 et 2.

Figure 1 : Spectre de RMN du proton dans (C₆D₆) de **25a**

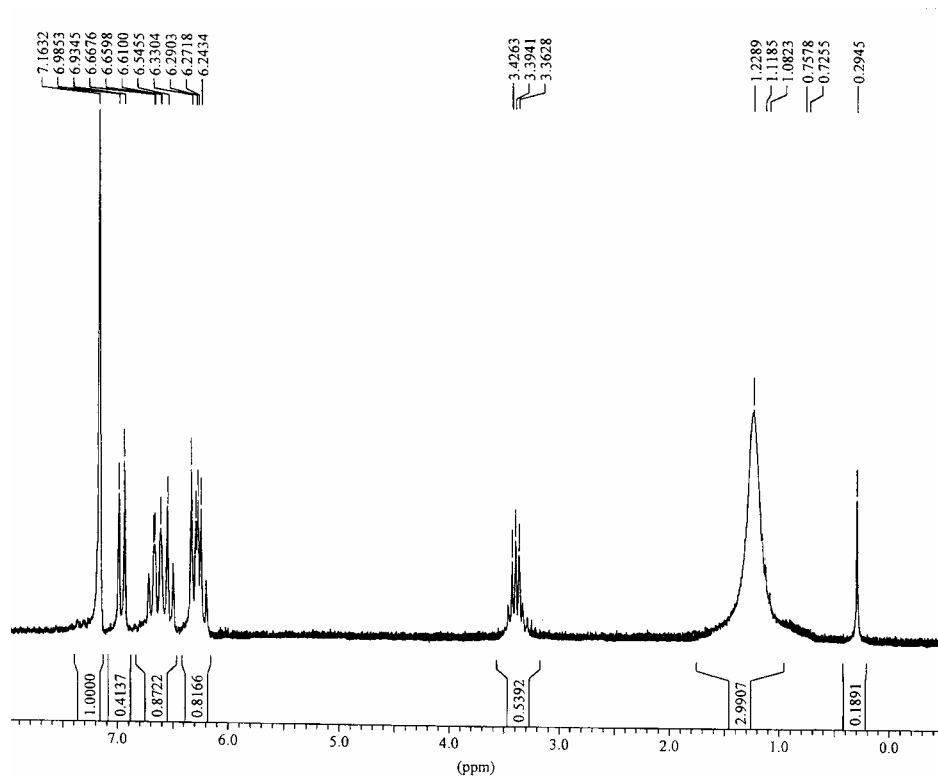


Figure 2 : Spectre de RMN du proton dans (C₆D₆) de **25a** (30 mn après)

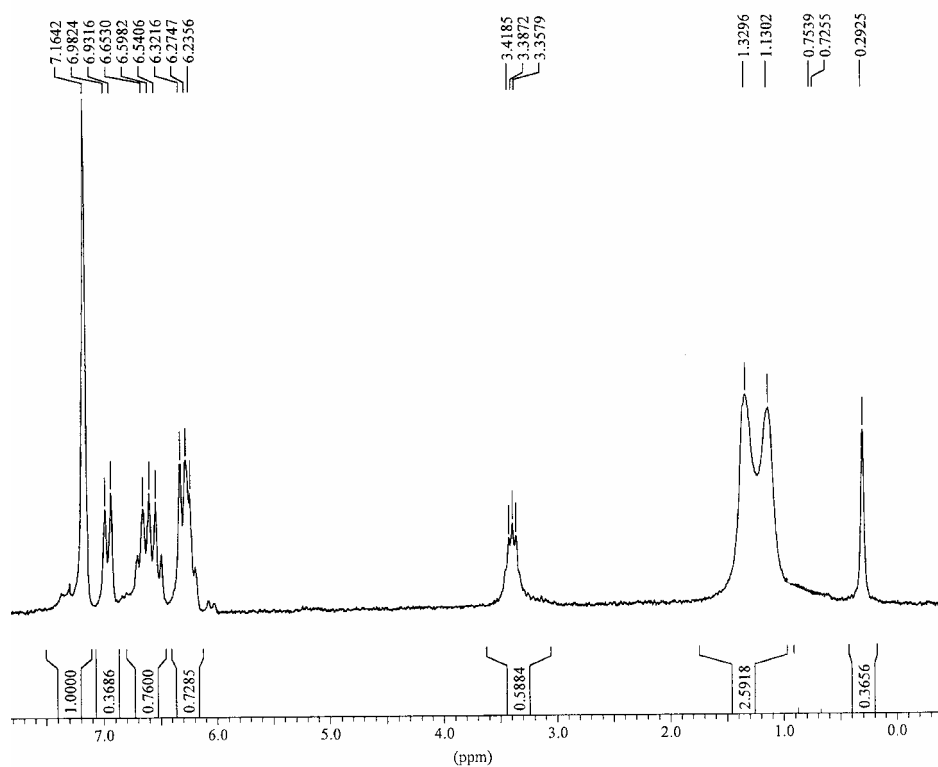


Tableau 1 : Caractéristiques en RMN du proton (CDCl_3) du germylène **25a** et de son précurseur **23a**

Composés	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	C_7H_5	
23a	1.29, d, J = 6.3 Hz, 6H	3.81, sept, J = 6.4 Hz, 1H	6.51–6.67, m, 2H	
25a	1.60, d, J = 6.4 Hz, 6H	4.20, sept, J = 6.4 Hz, 1H	7.01, t,d, J = 9.0 Hz, et 2.0 Hz, 1H	7.12, d, J = 11.7 Hz, H

Tableau 2 : Caractéristiques en RMN du proton (CDCl_3) des di-germylènes **26a** et **26b** et de leurs précurseurs **24a** et **24b**

Composés	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	CH_2	$\text{CH}_2\text{-N}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	C_7H_5
24a	1.12, d, J = 6.3 Hz, 12H	2.10, quint, J = 7.0 Hz, 2H	3.35, t, J = 7.0 Hz, 4H	3.59, sept, J = 6.3 Hz, 2H	6.04-6.38, m, 6H 6.66-6.82, m, 4H
26a	1.60, d, J = 6.5 Hz, 12H	2.53, quint, J = 7.4 Hz, 2H	3.89, t, J = 7.4 Hz, 4H	4.24, sept, J = 6.5 Hz, 2H	6.73-6.95, m, 6H 7.25-7.30, m, 4H
24b		2.12, quint, J = 6.7 Hz, 2H	3.42, t, J = 6.7 Hz, 4H		6.40, d, J = 10.4 Hz, 2H 6.62, t, J = 9 Hz, 2H 7.05-7.26, m, 6H
26b		2.56, quint, J = 7.3 Hz, 2H	3.88, t, J = 7.3 Hz, 4H		7.05-7.40, m, 10H

III.2.2 Etude par RMN du carbone 13

Les groupements isopropyles sont équivalents et donnent un seul signal aussi bien pour les méthyles que pour le groupement CH (tableau 3, fig. 2).

Nous observons également les signaux caractéristiques des groupes CH₂ et CH₂N à respectivement 27.94 ppm et 44.37 ppm pour par exemple le di-germylène **26a**.

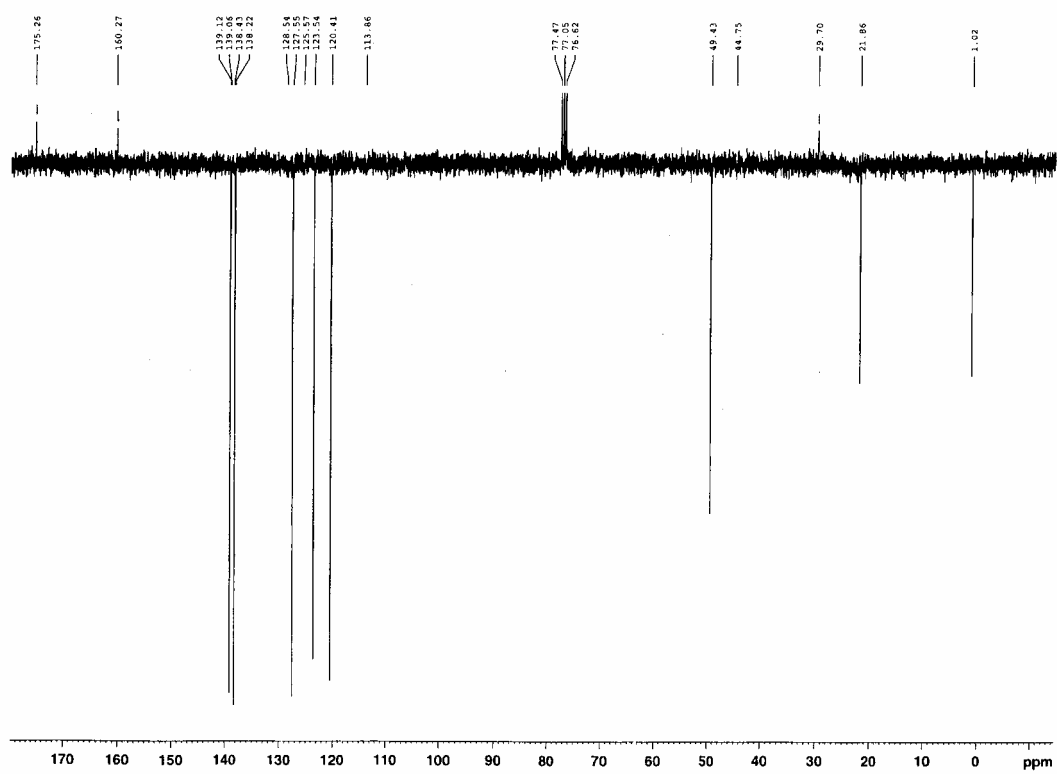
Les attributions des carbones du cycle à 7 chaînons ont été faites en fonction de la littérature^{9, 10}. Un phénomène de déblindage de ces carbones est bien observé bien qu'atténué confirmant le phénomène de conjugaison.

Il faut également signaler la présence d'un signal à 175.26 ppm pour le germylène à ligand aminotroponate **25a** et à 176.80 ppm pour le digermylène **26b** ponté correspondant au carbone d'un groupement carbonyle. Il semble donc qu'en solution les deux formes complexées et non complexées coexistent. Tous ces résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau 3 : Caractéristiques en RMN du carbone 13 (CDCl₃) des germylènes et di-germylènes.

	CH ₃	CH ₂	CH	CH ₂ N	C ₅ H	C ₃ H	C ₇ H	C ₄ H	C ₆ H	C ₂ N C ₈ N	C ₈ -O
25a	21.86		49.43		123.54	120.41	127.55	138.22	139.12	160.27	175.26
26a	23.55	27.94	49.26	44.37	123.69	116.09,	116.33	137.13,	137.19	159.97 160.99	
26b		29.70		44.10	124.12	120.67	128.39	138.74	139.75	163.50	176.80

Figure 2 : Spectre de RMN du carbone 13 de **25a**



III.2.3 Etude par spectrométrie de masse

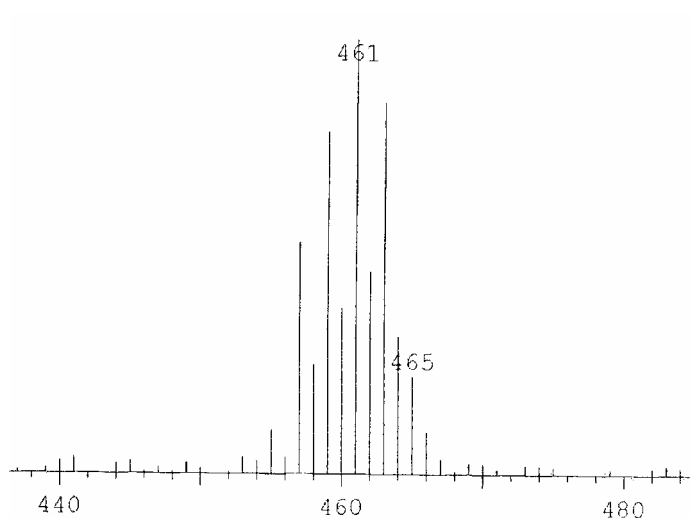
Pour le germylène **25a** nous avons pu observer le pic moléculaire à 271 uma en impact électronique.

Dans le cas des di-germylènes seuls les fragments correspondants à la perte d'un atome de chlore ont été observés par ionisation chimique (NH₃):

$$[M-Cl]^+ = 461 \text{ pour } \mathbf{26b} \text{ et } [M-Cl]^+ = 543 \text{ pour } \mathbf{26a}$$

Nous retrouvons bien dans ces fragments l'allure caractéristique des espèces digermaniées (fig. 3).

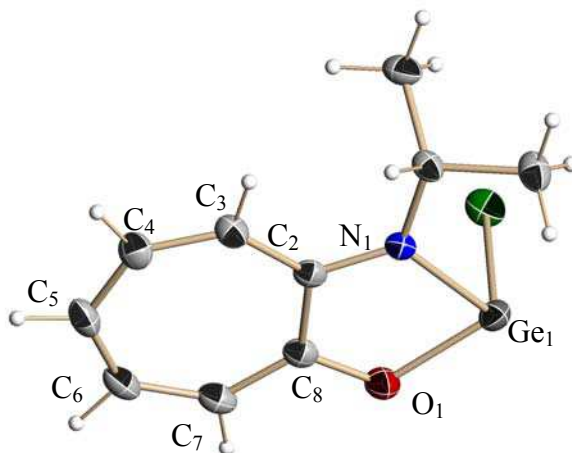
Figure 3 : Spectre de masse (IC/NH₃) de **26b** (fragment : [M-Cl])



III.2.4 : Etude par diffractions des rayons X

La cristallisation dans le toluène du germylène **25a** nous a permis d'obtenir à basse température des cristaux jaunes corrects pour une étude structurale par diffraction des rayons X (fig. 4).

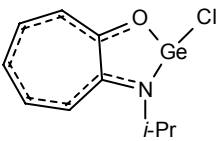
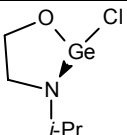
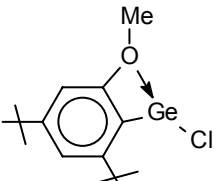
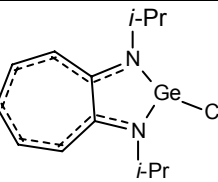
Figure 4 : Structure par diffraction des rayons X de **25a**



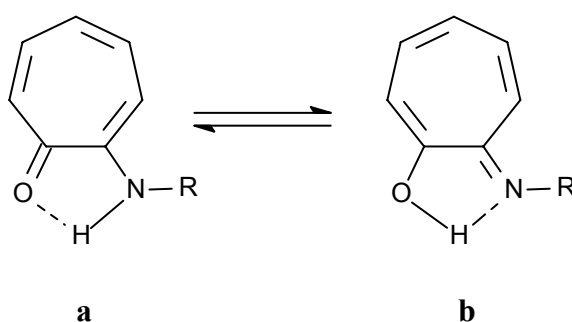
Cette étude montre tout d'abord l'existence d'un système bicyclique composé d'un cycle à 7 chaînons et d'un hétérocycle à 5 chaînons accolés. Ce système est parfaitement plan ce qui est en accord avec les données de RMN du ^1H et du ^{13}C . L'atome de germanium présente une géométrie pyramidale trigonale généralement observée pour ce type de structure¹². La somme des angles autour du germanium est de 270° .

En ce qui concerne les longueurs de liaison, il faut noter une longueur anormalement courte pour la liaison $\text{Ge}_1\text{-O}_1$ (1.899 \AA) qui est plus proche d'une liaison covalente σ (1.82 \AA)¹⁵ que d'une liaison dative (2.073 \AA)¹⁶ (tableau 4). La longueur de la liaison $\text{Ge}_1\text{-N}_2$ (1.982 \AA) se situe dans le domaine des liaisons $\text{Ge} - \text{N}$ cycliques conjuguées (1.96 \AA)¹³, elle est cependant plus longue qu'une liaison covalente ($1.85 - 1.90 \text{ \AA}$)¹⁷

Tableau 4 : Longueurs de liaison Ge-X dans différents germylènes

Composés	Ge-O (Å)	Ge-N (Å)	Ge-Cl (Å)
	1.899	1.982	2.340
	1.821	2.093	2.330
	2.073		2.333
		1.956	2.368

Pour expliquer cette coordination inattendue autour du germanium, nous avons envisagé un phénomène de tautomérie au niveau du ligand de départ:



En fait, des travaux récents¹⁴ ont montré que les 2-aminotropones se présentaient sous une seule forme: le tautomère **a**. Il semble que l'introduction du germanium modifie le rôle des hétéroatomes, l'atome d'azote devenant l'élément complexant. La localisation des doubles liaisons dans le cycle à 7 chaînons confirme ce changement. Bien que ces doubles

liaisons soient délocalisées, on note une légère différence dans leurs longueurs $\Delta = 0.03 \text{ \AA}$: les liaisons C₃-C₄, C₅-C₆, C₇-C₈ étant les plus courtes.

Ce type de structure peut être également favorisée par les différences de stabilité entre les liaisons Ge-O (86 kcal/mol) et Ge-N (61 kcal/mol)¹⁸.

Si l'on compare maintenant les longueurs des liaisons C₈-O₁ et C₂-N₁ (tableau 5) elles se situent toutes les deux entre une liaison σ et une liaison π . A l'état solide, l'atome d'oxygène paraît totalement engagé dans le système bicyclique montrant ainsi un pouvoir complexant des aminotroponates vis-à-vis du germanium tout à fait comparable à celui des aminotroponimines.

Tableau 5 : Principales longueurs de liaison et angles dans le germylène **25a**

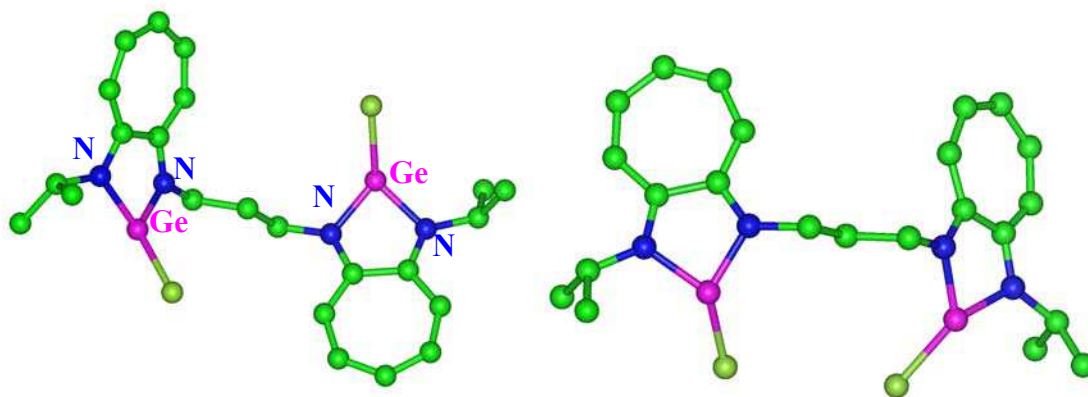
Longueur de liaison (Å)			Angle (°)
O(1)-C(8) 1.316(2)	C(8)-C(7) 1.388(3)	C(3)-C(4) 1.373(3)	O(1)-Ge(1)-N(1) 80.91(5)
N(1)-C(2) 1.328(2)	C(8)-C(2) 1.469(2)	C(4)-C(5) 1.402(3)	O(1)-Ge(1)-Cl(1) 94.55(4)
N(1)-C(8) 1.481(2)	C(2)-C(3) 1.424(2)	C(5)-C(6) 1.372(3)	O(1)-Ge(1)-N(1) 94.45(4)

III.2.5 : Modélisation moléculaire

Malgré de nombreux essais de cristallisation, il n'a pas été possible d'isoler des cristaux du di-germylène **26a** pour une étude de leur structure par diffraction des rayons X. Nous avons tenté de déterminer la structure de ce di-germylène à ligand aminotroponiminate par modélisation moléculaire.

Pour vérifier la validité de cette méthode nous avons effectué un premier calcul de minimisation de la géométrie à partir de la structure du germylène à ligand aminotroponiminate déjà décrite dans la littérature⁵. Le programme utilisé provoque un léger

élargissement de l'angle dièdre Cl-Ge-N₁-C₂. Tous les autres éléments de la structure sont conservés en particulier la quasi planéité du système bicyclique. A partir de ce motif, nous avons construit le di-germylène ponté **26a** correspondant.



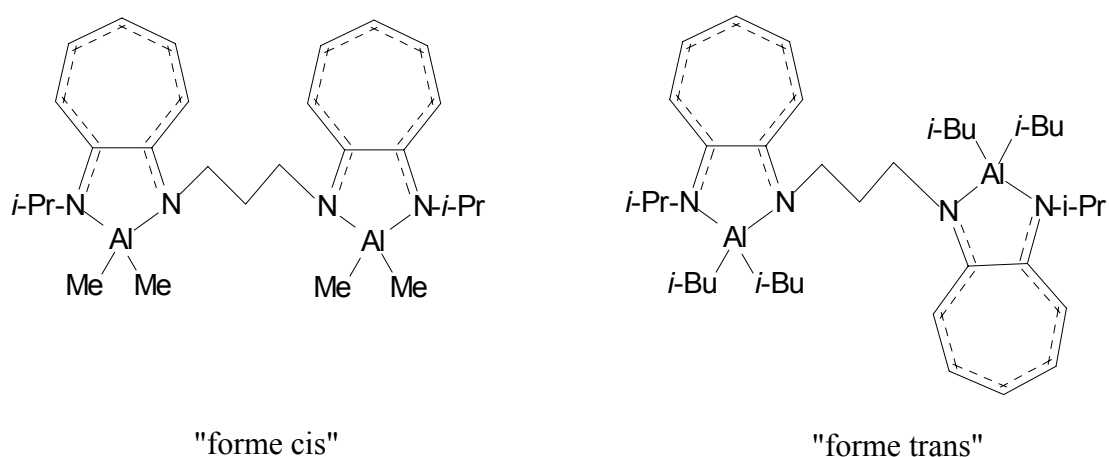
Composé A

$$E = 26.59 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Composé B

$$E = 26.96 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Nous avons envisagé deux possibilités de structure : une forme « trans » pour le composé A ou une forme « cis » pour le composé B. Après minimisation de la géométrie, il s'avère que le composé A est très légèrement plus stable de 0.45 kcal/mol. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature dans le cas de l'aluminium⁶. En effet, la forme « cis » est observée lorsque le substituant porté par l'azote est un méthyle, la forme « trans » lorsque le substituant est un groupement isobutyle plus encombrant.

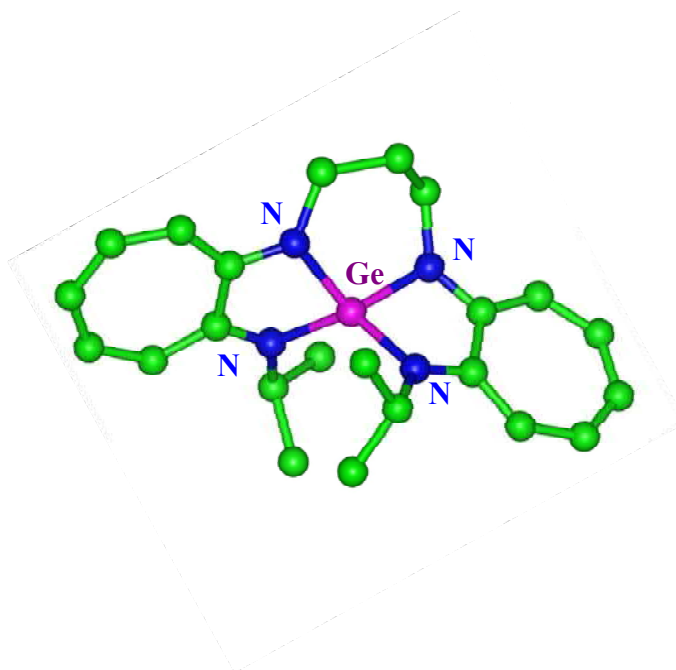


"forme cis"

"forme trans"

Dans notre cas, l'encombrement stérique du groupement isopropyle semble favoriser effectivement la géométrie « trans ».

Parallèlement, nous avons défini la structure du germylène chélaté en nous basant dans ce cas sur la structure du composé correspondant de l'indium⁴. Le calcul de minimisation de la géométrie ne montre aucune contrainte stérique particulière. Il est difficile d'expliquer l'absence de formation de ce motif.

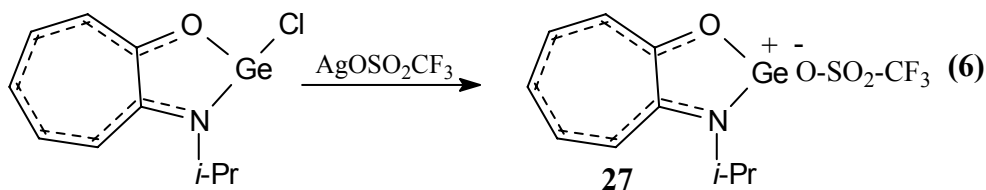


III.3 Etude de la réactivité

L'étude physico-chimique et structurale de ces germylènes a montré une stabilisation de ces espèces vraisemblablement par délocalisation électronique. Dans ce paragraphe, nous développerons l'étude de leur réactivité essentiellement dans des réactions d'échange et de cycloaddition.

III.3.1 Action du triflate d'argent

Dans le but d'accéder à de nouvelles espèces cationiques, nous avons tenté une réaction de substitution du chlore par un anion moins coordonnant comme l'anion triflate. L'action de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$ sur le germylène **25a** dans le dichlorométhane à température ambiante conduit à la formation de cette nouvelle espèce avec un bon rendement.



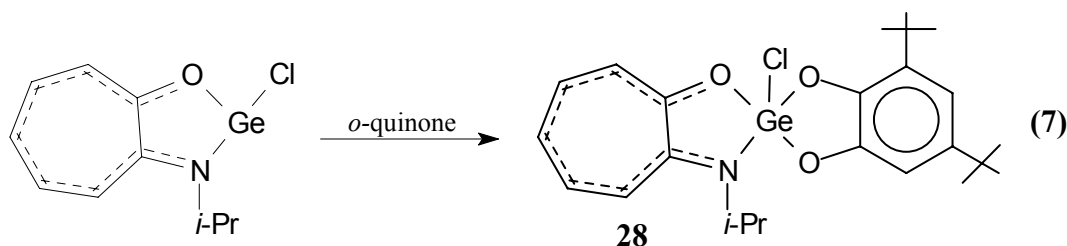
L'analyse par RMN du proton montre un déblindage des signaux des protons du cycle à 7 chaînons ce qui semble indiquer une augmentation de la charge positive sur ce système et en conséquence la formation partielle d'un germylène cationique.

En spectrométrie de masse nous avons pu observer le pic moléculaire $[M]^+ = 385$ et le fragment principal $[M-CF_3SO_3]^+ = 236$ en accord avec cette structure.

III.3.2 Action de la 3,5-di-tert-butylorthoquinone

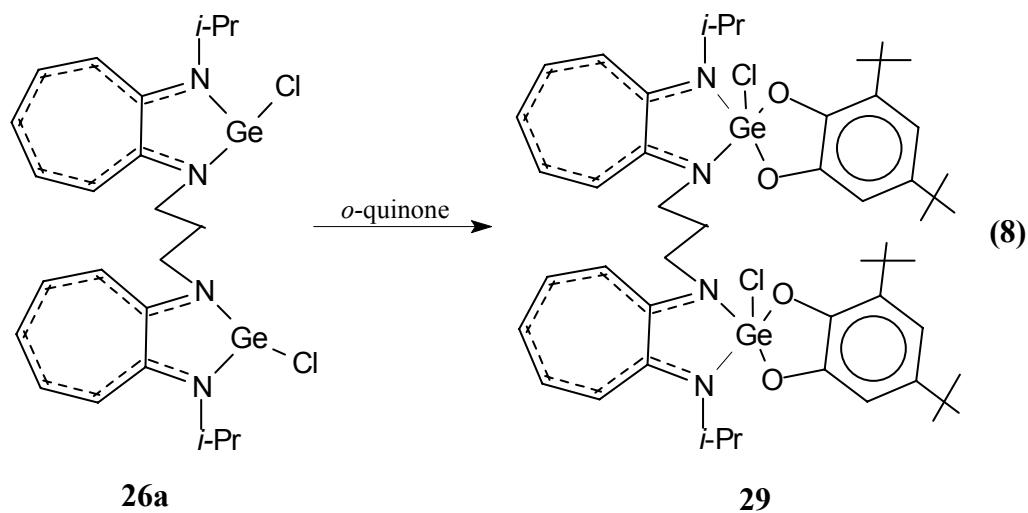
Dans des travaux antérieurs, nous avons pu montrer que la réaction de cycloaddition avec cette *o*-quinone était une réaction caractéristique^{19,20} des espèces divalentes des métaux du groupe 14. Aussi, nous avons vérifié par ce test si les nouveaux germylènes et di-germylènes conservaient bien leur caractère de basse coordinence

L'addition d'une solution d'*o*-quinone dans le THF sur le germylène **25a** provoque une décoloration lente de la solution quinonique. Le changement de couleur est pratiquement complet après 12 heures à température ambiante. Le cycloadduit correspondant **28** a pu être ensuite facilement isolé et caractérisé (éq. 7).



Dans le cas des digermylènes pontés, la réaction est beaucoup plus difficile pour le composé à ligand aminotroponate **26b**. Elle nécessite un temps de réaction plus long et un léger chauffage ce qui s'accompagne de la dégradation de ce composé.

Par contre, pour le di-germylène **26a** à ligand aminotroponiminate, la réaction est totale après seulement 1h à température ambiante et conduit à la formation du cycloadduit **29** avec un bon rendement.



Ce cycloadduit a été parfaitement caractérisé par RMN du proton et du carbone 13. L'étude par spectrométrie de masse confirme la présence de ce composé di-germanié.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu montrer qu'il était possible d'accéder à des espèces divalentes du groupe 14 (Ge, Sn) présentant un groupement aminotroponate. L'étude physicochimique et structurale a confirmé que ce ligand présentait des propriétés de délocalisation électronique et de chélation tout à fait comparables à celles du ligand aminotroponimine.

A partir des aminotroponates et aminotroponimines pontés qui sont considérés "alternatives" pour des ansa-métallocènes, nous avons pu préparer les premiers di-germylènes comportant ce type de ligand. Leur étude par RMN du proton et du carbone 13 indique une délocalisation électronique sur les deux cycles ce qui laisse envisager une électrophilie accrue du centre germanié. Cependant ces espèces conservent leur caractère divalent comme le montrent leurs réactions de cycloaddition avec une *o*-quinone.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation de la (N-isopropylamino)tropone

a) Synthèse de la (tosyloxy)tropone

9.36 g (49.10 mmol) de chlorure de tosyle sont ajoutés à 5.00 g (40.90 mmol) de tropolone dans 20 mL de pyridine à froid (5°C). Après 12 heures à température ambiante sous agitation magnétique puis addition de 200 mL d'eau, le mélange réactionnel est filtré. Le précipité blanc, ainsi obtenu, est ensuite séché sous pression réduite : 10.21 g (90%)

P.F : 164°C

RMN ¹H (CDCl₃):

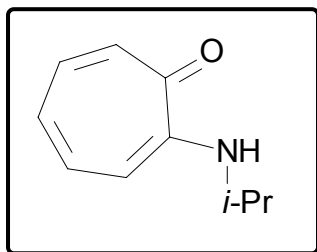
2.38 (s, 3H, CH₃)

6.86-7.39 (m, 5H, C₇H₅)

7.60 (d.d, 4H, J = 8.4 Hz, C₆H₄)

b) Synthèse de la (N-isopropylamino)tropone

7.00 g (25 mmol) de (tosyloxy)tropone sont ajoutés à 21.00 g (350 mmol) d'isopropylamine (utilisée comme solvant) à 0°C. Le mélange est laissé 2 heures à 0°C. Après une nuit sous agitation magnétique à température ambiante, le mélange est évaporé à sec puis lavé à l'éther plusieurs fois. Après filtration, le filtrat est concentré sous pression réduite. La (N-isopropylamino)tropone **23a** est obtenue sous forme d'un précipité jaune : 4.00 g (97%).



P.F : 55°C

RMN ¹H (CDCl₃):

1.29 (d, 6H, J = 6.3 Hz, (CH₃)₂CH)
3.81 (sept, 1H, J = 6.4 Hz, (CH₃)₂CH)
6.51-6.67 (m, 2H, C₇H₅)
7.08-7.21 (m, 3H, C₇H₅)

RMN ¹³C (CDCl₃):

21.92 ((CH₃)₂CH)
43.69 ((CH₃)₂CH)
108.80 (C₃H)
121.75 (C₅H)
128.11 (C₇H)
136.25 (C₄H)
137.07 (C₆H)
154.57 (C₂-N)
176.46 (C₈-O)

Synthèse de la (N-ferrocényl)tropone

0.30 g (1.10 mmol) de (tosyloxy)tropone dans 5 mL d'éthanol est ajouté à température ambiante à 0.22 g (1.10 mmol) d'aminoferrocène en présence de 0.20 mL (1.27 mmol) de Et₃N. Le mélange est laissé 6 heures au reflux de l'éthanol puis concentré sous pression réduite. Le résidu est lavé par du chloroforme puis par une solution de Na₂CO₃. Après extraction, la phase organique est séchée sur Na₂SO₄, puis évaporée à sec donnant un produit jaune huileux. L'analyse par RMN du proton montre la formation du composé **23b** (35%) et la présence résiduelle de l'aminoferrocène et du tosylate de départ (65%). Il n'a pas été possible de séparer ces composés ni d'améliorer le rendement de la réaction.

RMN ¹H (CDCl₃):

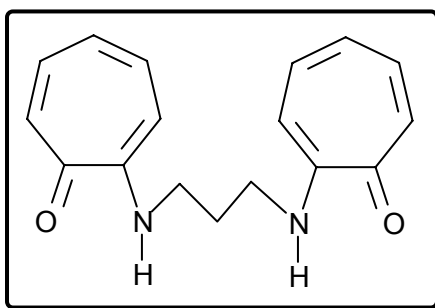
4.27 (s, 9H, C₅H₅ et C₅H₄)
6.98-7.90 (m, 5H, C₇H₅)

Masse (IE, 70 eV), m/z :

[M]⁺ = 305 (100%)
[M-C₅H₅]⁺ = 240 (30%)

Synthèse de la 2,2'-(triméthylènediamino)di-2,4,6-cycloheptatrien-1-one

1.25 g (4.50 mmol) de (tosyloxy)troponone dans 15 mL d'éthanol est ajouté à température ambiante à 0.20 g (2.70 mmol) de diaminopropane en présence de 0.73 mL (5.20 mmol) de Et_3N . Le mélange est laissé 6 heures au reflux de l'éthanol puis concentré sous pression réduite. Le résidu est lavé par du chloroforme puis par une solution de Na_2CO_3 . Après extraction, la phase organique est séchée sur Na_2SO_4 , puis évaporée à sec. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (chloroforme- éther 5 :1), donnant 0.32 g (50%) d'huile jaune identifiée à **24b**.



RMN ^1H (CDCl_3):

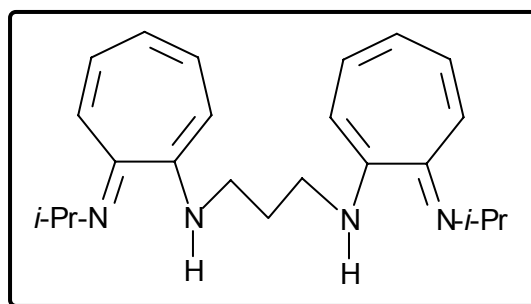
2.12 (quint., 2H, $J = 6.7$ Hz, CH_2)
3.42 (t, 4H, $J = 6.7$ Hz, NCH_2)
6.40 (d, 2H, $J = 10.4$ Hz, C_7H_5)
6.62 (t, 2H, $J = 9.0$ Hz, C_7H_5)
7.05-7.26 (m, 6H, C_7H_5)

RMN ^{13}C (CDCl_3):

27.30 (CH_2)
40.11 (NCH_2)
108.70 (C_3H)
122.52 (C_5H)
128.80 (C_7H)
136.22 (C_4H)
137.31 (C_6H)
155.30 ($\text{C}_2\text{-N}$)
176.64 ($\text{C}_8\text{-O}$)

Synthèse du 1,3-di(2-(N-isopropylamino)troponimine)propane

1.00 g (6.00 mmol) de N-isopropylaminotroponone dans 4 mL de dichlorométhane est ajouté à température ambiante à 1.25 g (6.60 mmol) de Et_3OBF_4 dans 7 mL de dichlorométhane. Le mélange est laissé 3 heures sous agitation magnétique à température ambiante puis 0.8 mL (6 mmol) de triéthylamine est ajouté lentement. Après 5 mn sous agitation magnétique, une solution de 0.25 mL (3.00 mmol) de 1,3-diaminopropane dans 3 mL de Et_3N est ajoutée. Après 12h à température ambiante, le mélange est évaporé à sec. Le résidu est extrait par du pentane plusieurs fois. Après filtration sur celite, le filtrat est concentré. Le composé **24a** est obtenu sous forme de poudre jaune : 0.70 g (63%)



P.F: 85°C

RMN ^1H (C_6D_6):

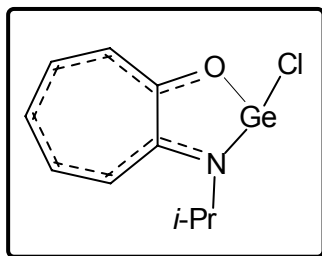
1.12 (d, 12H, $J = 6.3$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$)
 2.10 (quint, 2H, $J = 7.0$ Hz, CH_2)
 3.35 (t, 4H, $J = 7.0$ Hz, NCH_2)
 3.59 (sept., 2H, $J = 6.3$ Hz $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)
 6.04-6.38 (m, 6H, C_7H_5)
 6.66-6.82 (m, 4H, C_7H_5)

RMN ^{13}C (C_6D_6):

23.60 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$)
 32.21(CH_2)
 46.11 (NCH_2)
 46.23 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)
 109.70 (C_7H)
 112.71 (C_3H)
 118.52 (C_6H)
 133.83 (C_4H)
 134.20 (C_5H)
 152.60 (C_2)
 154.60 (C_8)

Synthèse du germylène à ligand aminotroponate

Dans un tube de Schlenk contenant 0.20 g (1.23 mmol) de (N-isopropylamino)tropone dans 8 mL d'éther est additionnée à 0°C, (1.44 mmol) de *n*-BuLi dans l'hexane (1.6 M). La solution est laissée sous agitation magnétique pendant 30 min à 0°C. Elle est ensuite refroidie à -78°C et GeCl₂.dioxane 0.29 g (1.25 mmol) dans 8 mL d'éther est ajouté. Le mélange est laissé sous agitation pendant une nuit à température ambiante. Après évaporation des solvants le résidu est repris par du toluène et puis filtré. Le filtrat est concentré à sec, donnant 0.23 g (59%) de **25a** sous forme d'un précipité jaune. La recristallisation dans le toluène permet l'obtention de cristaux jaunes.



P.F: 90°C

RMN ¹H (CDCl₃):

1.60 (d, 6H, J = 6.4 Hz, (CH₃)₂CH)
 4.20 (sept, 1H, J = 6.4 Hz, (CH₃)₂CH)
 7.01 (t.d, J = 2 Hz et J = 9 Hz, 1H, C₇H₅)
 7.12 (d, J = 11.7 Hz, 1H, C₇H₅)
 7.25-7.57 (m, 3H, C₇H₅)

RMN ¹³C (CDCl₃):

21.86 ((CH₃)₂CH)
 49.43 ((CH₃)₂CH)
 120.41 (C₃H)
 123.54 (C₅H)
 127.55 (C₇H)
 138.22 (C₄H)
 139.12 (C₆H)
 160.27 (C₂-N)
 175.26 (C₈-O)

Masse (IE, 70 eV), m/z :

$$[M]^{+} = 271 \text{ (33\%)} \\ [M-Cl]^{+} = 236 \text{ (80\%)}$$

Données cristallographiques :

Formule : $C_{10}H_{12}ClGeNO$

Masse molaire : 270.25

Système cristallin : monoclinique

Groupe d'espace : C2/c

a : 25.098 (2) Å

b : 7.3531 (7) Å

c : 14.0969 (13) Å

α : 90°

β : 123.182(2°)

γ : 90°

V : 2177.4 (4) Å³

Z : 8

F (000) : 1088

λ : 0.71073 Å

Densité : 1.649 Mg/m³

T : 133 (2) K

Coefficient d'absorption : 3.025 mm⁻¹

Dimension du cristal : 0.1×0.4×0.4 mm³

θ intervalles : 1.94 à 26.36°

Nombre de réflexion mesurées : 6097

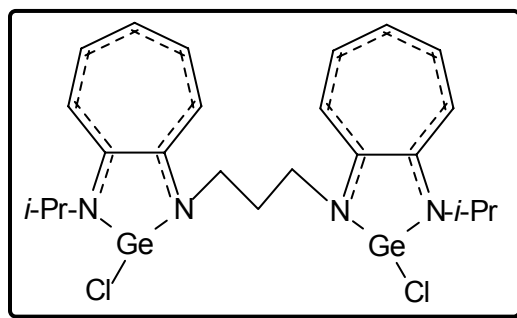
Nombre de réflexions indépendantes : 2227

6097 réflexions (2227 indépendantes, $R_{int} = 0.0264$) ont été mesurées. Le plus grand résidu de densité électronique était : 0.502 e Å⁻³, R_1 (pour $F > 2\sigma(F)$) = 0.0286 et $wR_2 = 0.0747$ (toutes les données). Toutes les données de cette structure ont été mesurées à basse température à l'aide d'un diffractomètre Brucker-AXS CCD 1000 avec une radiation MoK α (λ : 0.71073 Å

). La structure a été résolue par des méthodes directes (SHELXS-97)²¹ et tous les atomes autres qu'hydrogène ont été affinés anisotropiquement en utilisant la méthode des moindres carrés sur F^2 ²².

Synthèse du di-germylène à ligand aminotroponiminate

Dans un tube de Schlenk contenant 0.20 g (0.55 mmol) de 1,3-di(2-(N-isopropylamino)troponimine)propane dans 8 mL d'éther est ajoutée une solution de (1.24 mmol) de *n*-BuLi dans l'hexane (1.6 M) à -78°C. La solution est laissée sous agitation magnétique pendant 30 min à -78°C. 0.25 g (1.1 mmol) de GeCl₂.dioxane dans 6 mL d'éther est ensuite ajouté à cette température. Le mélange est laissé sous agitation une nuit à température ambiante. Après évaporation des solvants, le résidu est repris par 10 mL de toluène puis filtré. Le filtrat est concentré sous pression réduite et 0.22 g de **26a** (75%) est obtenu sous forme d'une poudre jaune.



P.F : 200°C (déc.)

RMN ¹H (CDCl₃):

1.60 (d, 12H, J = 6.5 Hz, (CH₃)₂CH)
2.53 (quint., 2H, J = 7.4 Hz, CH₂)
3.89 (t, 4H, J = 7.4 Hz, NCH₂)
4.24 (sept., 2H, J = 6.5 Hz, CH(CH₃)₂)
6.73-6.95 (m, 6H, C₇H₅)
7.25-7.30 (m, 4H, C₇H₅)

RMN ¹³C (CDCl₃):

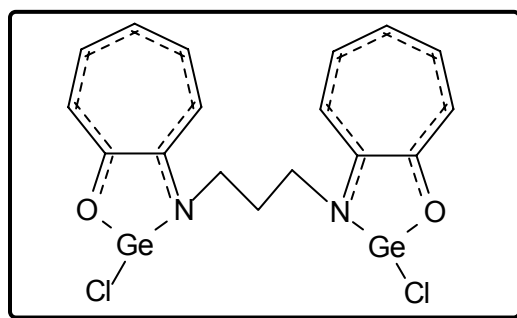
23.55 ((CH₃)₂CH)
27.94 (CH₂)
44.37 (NCH₂)
49.26 (CH(CH₃)₂)

116.09 et 116.33 (C₃H et C₇H)
123.69 (C₅H)
137.13 et 137.19 (C₄H et C₆H)
159.97 et 160.99 (C₂ et C₈)

Masse (IC, NH₃) : [M-Cl]⁺ = 543 (100%)
[M-2iPr]⁺ = 494 (70%)

Synthèse du di-germylène à ligand aminotropone ponté

Dans un tube de Schlenk contenant 0.32 g (1.13 mmol) de 2,2'-(triméthylènediamino)di-2,4,6,-cycloheptatrien-1-one dans 10 mL d'éther est ajoutée à 0°C, une solution de (2.53 mmol) de *n*-BuLi dans l'hexane (1.6 M). La solution est laissée sous agitation pendant 30 min à 0°C. Elle est ensuite refroidie à -78°C et 0.52 g (2.26 mmol) de GeCl₂.dioxane dans 10 mL d'éther est ajouté. Le mélange est laissé sous agitation une nuit à température ambiante. Après évaporation des solvants, le résidu est repris par 10 mL de toluène puis filtré. Le filtrat est concentré sous pression réduite et 0.32 g de **26b** (57%) sont obtenus sous forme d'une poudre jaune.



P.F: 200°C (déc.)

RMN ¹H (CDCl₃):
2.56 (quint, 2H, J = 7.3 Hz, CH₂)
3.88 (t, 4H, J = 7.3 Hz, NCH₂)
7.05-7.40 (m, 10H, C₇H₅)

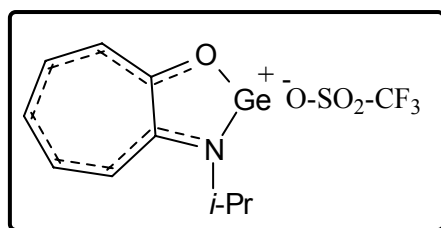
RMN ¹³C (CDCl₃):
29.70 (CH₂)
44.10 (NCH₂)

120.67 (C₃H)
124.12 (C₅H)
128.39 (C₇H)
138.74 (C₄H)
139.75 (C₆H)
163.50 (C₂-N)
176.80 (C₈-O)

Masse (IC, NH₃) : [M-HCl]⁺ = 461 (100%).

Action de AgOSO₂CF₃ sur le chlorogermylène 25a

A 0.15 g (0.55 mmol) de **25a** dissous dans 4 mL CH₂Cl₂, est ajouté 0.14g (0.55 mmol) de AgOSO₂CF₃ dans 3 mL de CH₂Cl₂ à température ambiante. Le mélange est laissé sous agitation durant 2 heures. La solution est filtrée, puis le filtrat est concentré sous pression réduite. Le germylène **27** est obtenu sous forme de poudre rouge : 0.17 g (73%).



P.F : 176°C

RMN ¹H (CDCl₃):

1.57 (d, 6H, J = 6.4 Hz, (CH₃)₂CH)
4.20 (sept, 1H, J = 6.4 Hz, (CH₃)₂CH)
7.20-7.95 (m, 5H, C₇H₅)

RMN ¹³C (CDCl₃):

23.31 ((CH₃)₂CH)
49.39 ((CH₃)₂CH)
119.72 (q, J_{C-F} = 318.5 Hz, CF₃)
121.08 (C₃H)
124.69 (C₅H)
130.20 (C₇H)
138.87 (C₄H)
140.25 (C₆H)

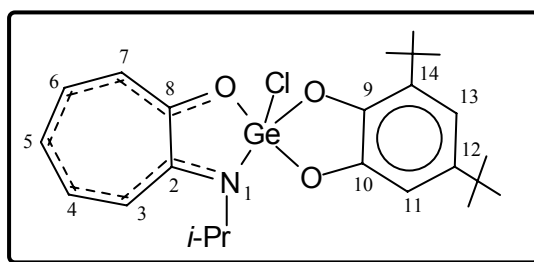
160.63 (C₂-N)
174.30 (C₈-O)

Masse (IE, 70 eV), m/z :

[M]⁺ = 385 (92%)
[M-CF₃SO₃]⁺ = 265 (20%)

Action de la 3,5-di-tert-butyl-o-quinone sur le chlorogermylène 25a

A 0.10 g (0.37 mmol) de **25a** dissous dans 5 mL THF, est ajouté 0.08 g (0.37 mmol) de 3,5-di-tert-butylorthoquinone dans 3 mL THF à température ambiante. Le mélange est laissé sous agitation durant 12 heures à température ambiante. La solution est concentrée sous pression réduite. Le résidu est traité par du pentane. Après décantation et séchage, 0.19 g (64%) de composé **28** est obtenu sous forme d'une poudre vert pâle.



P.F.: 106°C

RMN ¹H (CDCl₃):

1.32 (s, 9H, C(CH₃)₃)
1.49 (s, 9H, C(CH₃)₃)
1.72 (sl, 6H, (CH₃)₂CH)
4.88 (sept, 1H, J = 6.9Hz, (CH₃)₂CH)
6.79 (d, 1H, J = 2.1Hz, C₆H₂)
7.02 (d, 1H, J = 2.1Hz, C₆H₂)
7.16-7.30 (m, 3H, C₇H₅)
7.56-7.70 (m, 2H, C₇H₅)

RMN ¹³C (CDCl₃):

21.47 et 21.67 ((CH₃)₂CH)
29.75 et 31.77 (C₁₂-C(CH₃)₃) et C₁₄-C(CH₃)₃)
34.51 et 34.56 (C₁₂-C(CH₃)₃ et C₁₄-C(CH₃)₃)
50.05 (CH₃)₂CH)

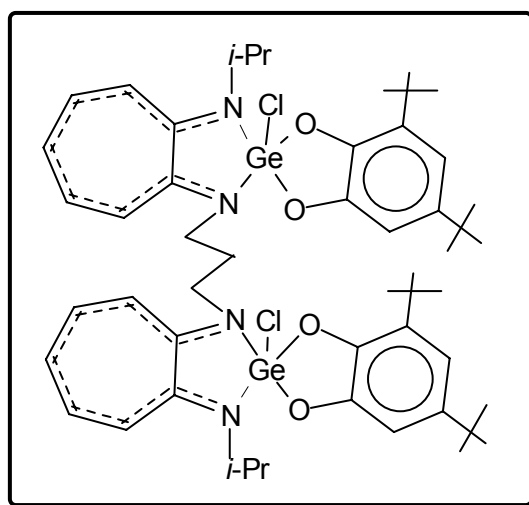
107.76 et 113.17 ($C_{11}H$ et $C_{13}H$)
123.12 (C_3H)
128.42 (C_5H)
129.05 (C_7H)
133.15, 140.95, 142.50, 146.62 (C_6H_2)
139.90 (C_4H)
140.21 (C_6H)
157.26 (C_2-N)
165.67 (C_8-O)

Masse (IE, 70 eV), m/z :

$[M]^+ = 491$ (80%)
 $[M-CH_3]^+ = 476$ (100%)

Action de la 3,5-di-tert-butyl-o-quinone sur le chlorogermylène **26a**

Dans un tube de Schlenk contenant 0.10g (0.17 mmol) de **26a** dans 5 mL THF est goutte à goutte et à température ambiante une solution de 0.07g (0.34 mmol) de 3,5-di-tert-butylorthoquinone dans 4 mL de THF. Après une heure sous agitation magnétique à température ambiante, la solution est concentrée sous pression réduite. Le résidu vert est traité par du pentane. Après décantation et séchage, 0.33g (59%) de composé **29** est obtenu sous forme d'une poudre vert pâle.



P.F :

165°C

RMN ¹H (CDCl₃):

1.26 (s, 18H, C(CH₃)₃)
1.42 (s, 18H, C(CH₃)₃)
1.61 et 1.73 (d, 12H, J = 6.7 Hz, (CH₃)₂CH)
2.25 (m, 2H, CH₂)
4.20 (m, 4H, CH₂-N)
4.76 (sept., 2H, CH(CH₃)₂)
6.79 et 6.97 (d, 4H, J = 1.50 Hz, C₆H₂)
6.72-6.90 (m, 2H, C₇H₅)
7.18-7.43 (m, 8H, C₇H₅)

RMN ¹³C (CDCl₃):

19.74 et 20.29 ((CH₃)₂CH)
25.62 (CH₂)
29.76 et 31.89 (C(CH₃)₃)
34.53 et 34.57 (C(CH₃)₃)
44.28 (CH₂-N)
49.50 (CH(CH₃)₂)
107.41 et 112.78 (C₆H₂)
116.26 (C₇H)
118.54 (C₃H)
125.37 (C₅H)
133.02 (C-C(CH₃)₃)
137.65 (C₄H)
138.35 (C₆H)
140.39 (C-C(CH₃)₃)
147.21 et 150.97 (C-O)
153.42 et 153.72 (C₂-N et C₈-N)

Masse (IC, NH₃) :

[M-HCl]⁺ = 983 (90%)

Références

- 1: P.W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.* (2000) **29**, 335.
- 2: R.H. Holm, *Prog. Inorg. Chem.* (1971) **14**, 241.
- 3: S. Dechren, M.R. Bürgstein, P.W. Roesky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (1998) 2425.
- 4: P.W. Roesky, *Inorg. Chem.* (1998) **37**, 4507.
- 5: M.R. Bürgstein, N. P. Euringer, W. Roesky. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans* (2000) 1045.
- 6: S. Schulz, M. Nieger, H. Hupfer, P.W. Roesky, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2000) 1623.
- 7: H.V.R. Dias, Z. Wang, W. Jin, *Coord. Chem. Rev.* (1998) **176**, 67.
- 8: a) J. Rouzaud, A. Castel, P. Rivière, H. Gornitzka, J.M Manriquez, *Organometallics* (2000) **19**, 4678. b) J. Rouzaud, M. Joudat, A. Castel, F. Delpéch, P. Rivière, H. Gornitzka, J.M Manriquez, I. Chavez, *J. Organomet. Chem.* (2002) **651**, 44.
- 9: H.V.R. Dias, W. Jin, R.E. Ratcliff, *Inorg. Chem.* (1995) **34**, 6100.
- 10: T. Nozoe, K. Imafuku, B.-Z. Yin, M. Honda, Y. Hara, T. Anoloh, H. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn* (1988) **61**, 2531.
- 11: A. Zask, N. Gonnella, K. Nakanishi, C.J. Turner, S. Imajo, T. Nozoe, *Inorg. Chem.* (1986) **25**, 3400.
- 12: H.V.R. Dias, Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* (1997) **119**, 4650.
- 13: A.E. Ayers, H.V.R. Dias, *Inorg. Chem.* (2002) **41**, 3259.
- 14: R.M. Claramunt, P. Sanz, M. Pérez-Tonalba, E. Pinilla, M.R. Tones, J.Elguero, *Eur. J. Org. Chem.* (2004) 4452.
- 15: N.N. Zemlyansky, I.V. Borisova, V.N. Khrustalev, M. Yu. Antipin, Y.A. Vstynnyuk, M.S. Nechaev, V.V. Lunin, *Organometallics* (2003) **22**, 5441.
- 16: P. Jutzi, S. Keitemeyer, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler, *Organometallics* (2001) **20**, 42.
- 17: K.M. Baines, W.G. Stibs, *Coord. Chem. Rev.* (1995) **145**, 157.
- 18: K.F. Purcell, J.C. Kotz, "Inorganic Chemistry", Eds: W.B. Saunders Co., Philadelphia (1977).
- 19: P. Rivière, A. Castel, J. Satgé, D. Guyot, *J. Organomet. Chem.* (1996) **315**, 157.
- 20: A. Castel, P. Rivière, B. Valentin, M. Ahbala, *Main. Group. Met. Chem.* (1996) **19**, 45.
- 21: G.M. Sheldrick *Acta Crystallogr.* (1990) **A46**, 467.

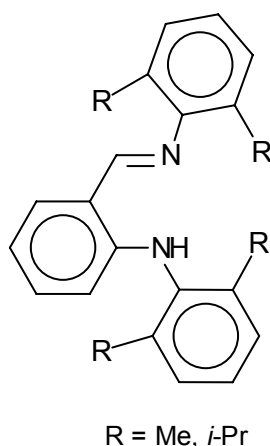
22: SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, G.M. Sheldrick, University of Göttingen (1997).

CHAPITRE IV :

Germylènes et stannylènes à ligand anilido-iminate

IV: Introduction

Récemment de nouveaux ligands anilido-iminates de la famille des β -dicétimines ont été utilisés dans des complexes avec l'aluminium¹, l'yttrium², et le nickel³. Ce sont des ligands aminés bidentés comportant un système π -conjugué :



Quelques applications de ces ligands dans des domaines très variés ont déjà été décrites dans la littérature. Des propriétés de luminescence ont été mises en évidence dans le cas de complexes de l'aluminium¹. La présence de substituants plus ou moins encombrants en position ortho des cycles aromatiques permet de moduler les propriétés optiques de ces complexes. Par exemple, un substituant trop volumineux peut gêner la libre rotation du cycle autour de la liaison N-C_{ipso} empêchant la conformation coplanaire avec le cycle chélaté ce qui diminue l'extension de conjugaison et donc leurs propriétés.

Ces ligands ont permis également de stabiliser des complexes cationiques de l'yttrium² qui sont en général des espèces très réactives et peu stables en solution alors que d'autres ligands chélatants comme les ligands β -dicétimines ou salicyaldimines s'étaient révélés inefficaces.

Enfin, leur présence dans des complexes de nickel paraît augmenter leur activité catalytique en particulier pour la polymérisation du norbornène en présence de MAO³.

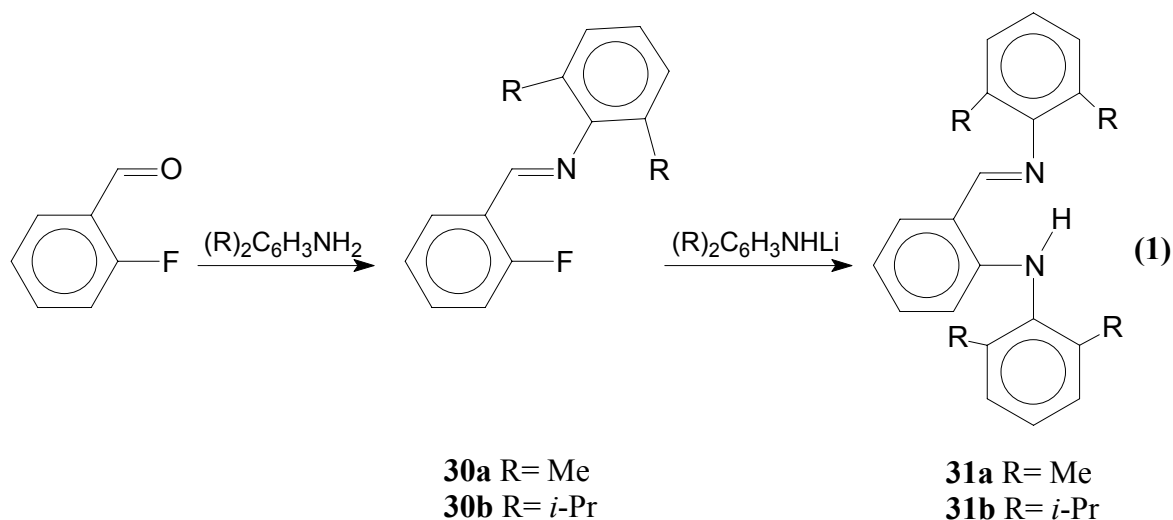
Si l'on compare ces ligands aux aminotroponimines précédemment décrits, ils présentent des systèmes conjugués comparables, par contre l'encombrement stérique des groupements aryles portés par l'azote paraît plus important ce qui devrait favoriser la stabilisation de nos espèces métallées divalentes. Nous décrirons dans ce chapitre les premiers germylènes et stannylènes à ligand anilido-iminate ainsi que quelques tests de réactivité.

IV.1 : Synthèse des germylènes et stannylènes à ligand anilido-iminate

Ces synthèses ont nécessité la préparation initiale des ligands.

IV.1.1 : Préparation des ligands

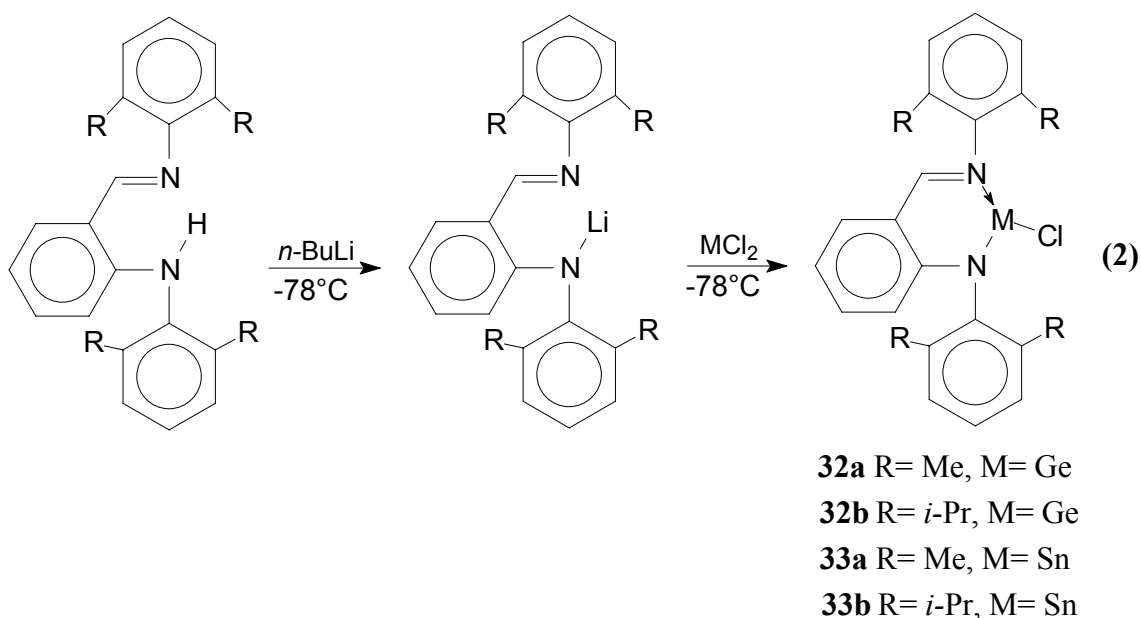
Dans un premier temps, nous avons réalisé une réaction de condensation de l'ortho-fluorobenzaldéhyde sur l'aniline substituée correspondante. Les composés **30** sont obtenus sous forme de poudre jaune après cristallisation dans l'hexane. Puis on procède à une substitution nucléophile du fluor par l'aminolithien du dérivé de l'aniline correspondant. La cristallisation dans le méthanol conduit aux ligands **31** avec des rendements globaux de 32% pour **31a** et de 37% pour **31b** (éq. 1).



IV.1.2 : Accès aux germylènes et stannylènes

Nous avons utilisé comme méthode de synthèse la réaction de substitution nucléophile des espèces divalentes dichlorées par le lithien du précurseur. Ce dernier a été préparé par action de *n*-BuLi dans l'éther à basse température. L'addition d'une quantité stoechiométrique

de l'organolithien à une solution de dichlorogermylène dans le THF est réalisée à -78°C , avec des temps de réaction de 16h (éq. 2). Après élimination de LiCl, les produits attendus sont obtenus sous forme de poudre jaune avec des rendements respectivement de 65% pour le composé **32a** et de 60% pour le composé **32b**.

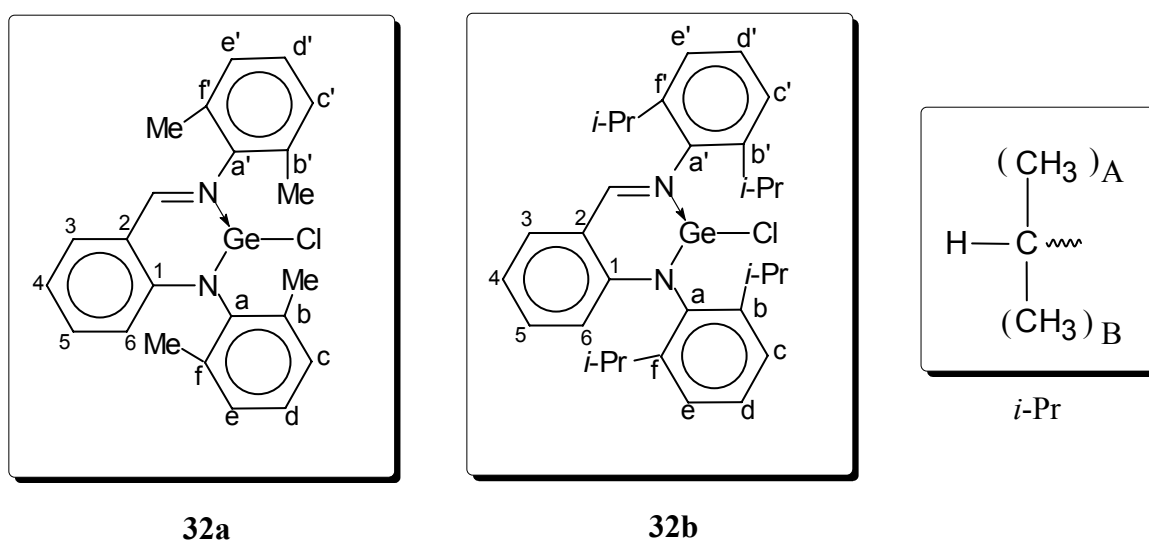


Le même type de réaction conduit aux stannylènes avec de bons rendements : 75% pour le composé **33a** et 86% pour **33b**.

Ces nouveaux composés sont parfaitement solubles dans les solvants comme le THF, le chloroforme ou le toluène et sont stables en solution durant plusieurs jours surtout en série germaniée. Comme nous l'avons déjà observé dans le chapitre précédent, les stannylènes sont plus sensibles à l'hydrolyse et à l'oxydation. Cependant, quelque soit le solvant ou le mélange de solvants utilisé, nous n'avons pu obtenir de monocristaux des germylènes **32a** ou **32b**.

IV.2 : Etude physico-chimique

Dans le but de déterminer de façon la plus précise possible la structure de ces germylènes, nous avons effectué une étude spectroscopique de RMN complète comprenant les analyses du ^1H , du ^{13}C et de ^{119}Sn . Nous avons adopté la numérotation suivante :



IV.2.1 : Etude par RMN du ^1H et du ^{13}C

Les spectres de RMN du ^1H et du ^{13}C du germylène **32b** (fig. 1, 2) sont très complexes et montrent la présence de plusieurs groupements isopropyles aussi bien au niveau des groupements méthyles qui se présentent sous forme de doublets (8 signaux) que des groupements CH (3 septuplets).

Figure 1 : Spectre de RMN du proton (CDCl_3) du germylène **32b**

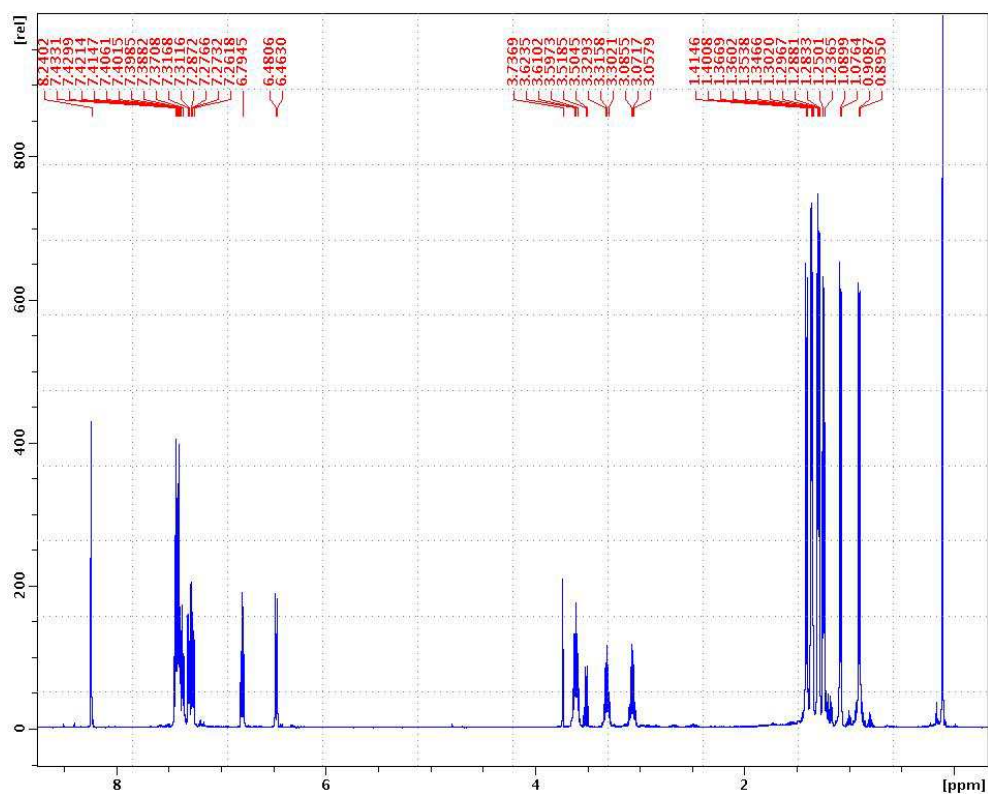
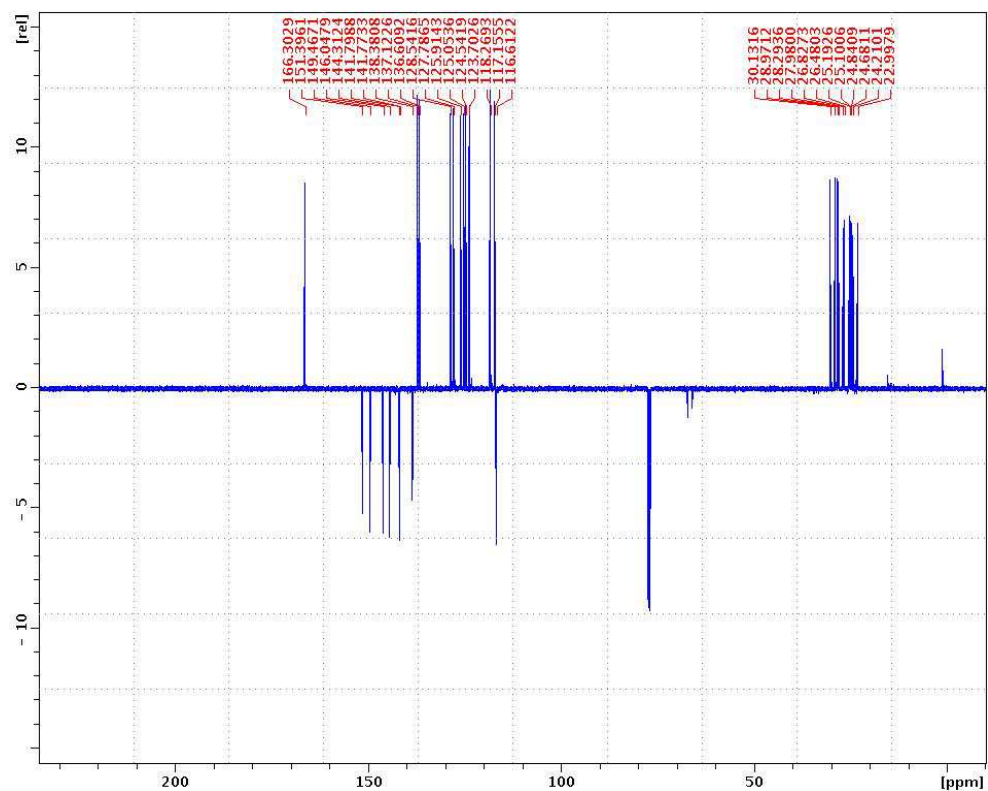


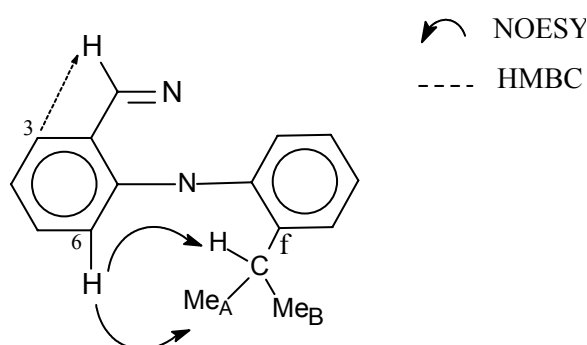
Figure 2 : Spectre de RMN du carbone 13 (CDCl_3) du germylène **32b**



En ce qui concerne le cycle C_6H_3 porté par l'azote du groupement imino, la présence d'une tache entre le carbone C_2 et le carbone ipso C_a , a défini la position de ce premier carbone. Nous avons par la suite utilisé un protocole d'attribution comparable à celui décrit précédemment, les derniers carbones du deuxième cycle C_6H_3 ayant été attribués en grande partie par défaut.

Au niveau des groupements isopropyles, la différenciation des méthyles s'est avérée très complexe et en particulier la distinction entre les deux méthyles d'un même groupement isopropyle (C_f-Me_A et C_f-Me_B). Nous avons dû effectuer une expérience supplémentaire de RMN NOESY (fig. 4) qui permet de visualiser les interactions dans l'espace entre les protons. L'intensité des taches dépend fortement de la distance puisqu'elle est proportionnelle à $1/r^6$ (r : la distance internucléaire) et constitue une bonne indication de proximité des protons. Nous indiquons dans le schéma 1 deux exemples d'interaction HMBC et NOESY.

Schéma 1 :

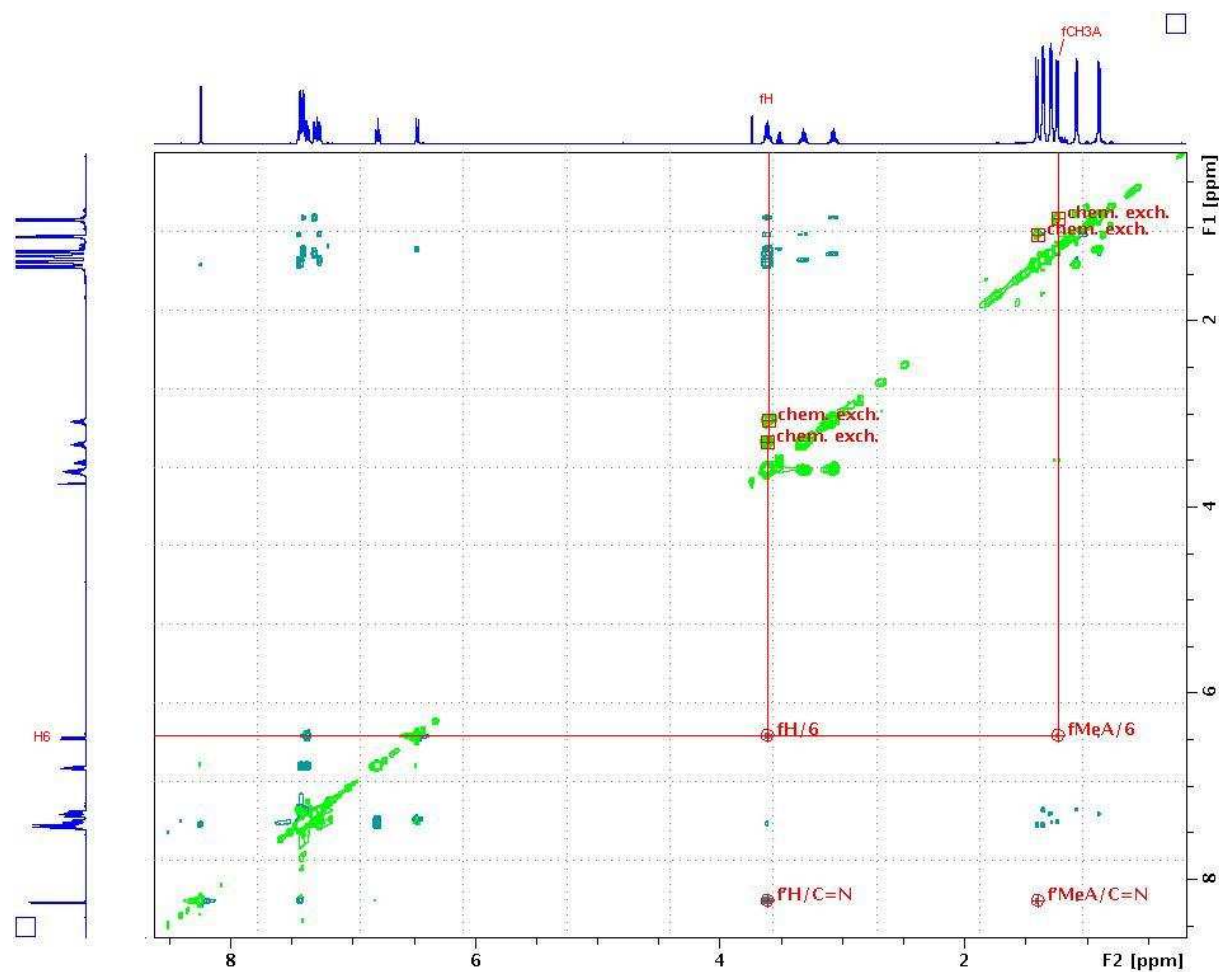


Par exemple, nous avons observé des taches de corrélation :

- entre le proton H_6 et les deux groupements : fH et fCH_3A les plus proches
- entre le proton $CH=N$ et les groupements f^H et f^CH_3A

Ce qui nous a permis de différencier les groupements méthyles, par exemple fCH_3A de fCH_3B .

Figure 4 : Spectre de corrélation $^1\text{H}/^1\text{H}$ (NOESY) du germylène **32b**



Il faut également noter la présence inattendue de taches d'échange (chem. exch, fig. 4) au niveau de ces groupements isopropyles pour les deux cycles C_6H_3 ce qui paraît indiquer un phénomène de rotation autour des liaisons N-C(aryles).

L'attribution de tous ces signaux pour les germylènes **32a** et **32b** est indiquée dans les tableaux 1 et 2.

Tableau 1 : Caractéristiques en RMN du proton (CDCl_3) des germylènes **32a** et **32b**

Germylène	CH_3	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	C_6H_4 et C_6H_3	$\text{HC}=\text{N}$
32a	2.15 b CH_3 (s) 2.38 b' CH_3 (s) 2.51 f CH_3 (s) 2.66 f' CH_3 (s)			6.45 H_6 (d, J=8.8 Hz) 6.80 H_4 (t, J=7.5 Hz) 7.17 H_c (d, J=7.4 Hz) 7.20 H_c et H_d (m) 7.23 H_d (t, J=7.5 Hz) 7.26 H_c (m) 7.29 H_c (d, J=7.5 Hz) 7.39 H_5 (d.d, J=7.8 Hz et 1.3 Hz) 7.46 H_3 (d, J=7.9 Hz)	8.25
32b		0.90 b CH_3A (d, J=6.9 Hz) 1.08 b' CH_3A (d, J=6.8 Hz) 1.24 f CH_3A (d, J=6.8 Hz) 1.29 f CH_3B (d, J=6.7 Hz) 1.30 b CH_3B (d, J=6.9 Hz) 1.35 b' CH_3B (d, J=6.8 Hz) 1.36 f' CH_3B (d, J=6.6 Hz) 1.41 f' CH_3A (d, J=6.9 Hz)	3.07 bH (sept, J=6.9 Hz) 3.32 b'H (sept, J=6.8 Hz) 3.61 f'H et f'H (m)	6.47 H_6 (d, J=8.8 Hz) 6.79 H_4 (t, J=7.5 Hz) 7.27 H_c (d.d, J=7.4 Hz et 1.7 Hz) 7.31 H_c (d.d, J=6.7 Hz et 2.6 Hz) 7.37 H_5 (t, J=7.8 Hz) 7.39 H_e (m) 7.40 H_d (m) 7.41 H_d (m) 7.42 H_3 (m) 7.44 H_c (d.d, J=7.8 Hz et 1.7 Hz)	8.24

Tableau 2 : Caractéristiques en RMN du carbone 13 (CDCl₃) des germylènes **32a** et **32b**

germylène	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	(CH ₃) ₂ CH	C ₆ H ₄ et C ₆ H ₃		HC=N
32a	19.0 bCH ₃ 19.1 f'CH ₃ 19.7 b'CH ₃ 19.9 fCH ₃			116.8 C ₆ et C ₂ 117.1 C ₄ 136.6 C ₃ 137.7 C ₅ 150.1 C ₁	126.9 C _d 127.8 C _{d'} 128.7 C _{c'} 129.0 C _c 129.4 C _e 130.2 C _{e'} 131.6 C _{b'} 132.9 C _{f'} 135.4 C _b 138.4 C _f 141.5 C _a 144.7 C _{a'}	166.3
32b		23.0 b'CH ₃ B 24.2 bCH ₃ B 24.7 f CH ₃ A 24.8 f'CH ₃ B 25.1 b'CH ₃ A 25.2 b CH ₃ A 26.5 f'CH ₃ A 26.8 f CH ₃ B	28.0 fCH 28.3 f'CH 29.0 bCH 30.1 b'CH	116.6 C ₂ 117.2 C ₄ 118.3 C ₆ 136.6 C ₃ 137.1 C ₅ 151.4 C ₁	123.7 C _{c'} 124.5 C _c 125.1 C _e 125.9 C _{e'} 127.8 C _d 128.5 C _{d'} 138.4 C _a 141.8 C _{b'} et C _{a'} 144.3 C _{f'} 146.0 C _b 149.5 C _f	166.3

Cette inéquivalence des 8 méthyles des groupements isopropyles portés par les cycles aromatiques n'a jamais été signalée jusqu'à présent dans la littérature et semble en faveur d'une complexation du doublet de l'azote avec l'atome de germanium. Plusieurs explications peuvent être avancées. Tout d'abord la structure propre du ligand n'est pas symétrique avec un phényle substitué d'une part par un groupement imino avec un atome d'azote hybridé sp² et d'autre part par un groupement amino avec le deuxième atome d'azote hybridé sp³ ce qui se traduit par la présence de 2 doublets pour les isopropyles.

Ensuite, la présence d'un germanium asymétrique, conséquence de sa complexation avec l'azote imino, rend ces groupements diastéréotopes. A ce niveau là, nous devrions

observer 4 signaux dédoublés. Le troisième effet, généralement évoqué dans la littérature est le blocage partiel de la rotation autour des liaisons N-C(aryles). Pour des expériences de RMN 1D, la vitesse de rotation devient lente comparativement à l'échelle de temps de la RMN ce qui implique l'inéquivalence des 8 méthyles. Pour les mêmes raisons, nous observons 4 signaux pour les méthyles du germylène **32a**. Les stannylènes **33a** et **33b** présentent des spectres de RMN tout à fait comparables.

Nous n'avons pas pu obtenir de monocristaux de ces germylènes, de taille suffisante pour une étude structurale par diffraction de rayons X, ce qui aurait pu conforter notre hypothèse de complexation et vérifier l'encombrement stérique autour du germanium. Cependant, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, cette même inéquivalence est observée dans les produits de cycloaddition de ces germylènes avec la 3,5-di-tert-butylorthoquinone. Dans ce cas l'étude structurale confirme bien la complexation sur l'atome de germanium.

Contrairement aux espèces divalentes à ligand aminotroponate ou aminotroponimate précédemment décrites, nous n'avons pas observé de déplacement significatif vers les champs faibles des protons du cycle aromatique C₆H₄ par rapport aux ligands de départ. Ceci peut s'expliquer par la présence de noyaux aromatiques (C₆H₃) et des effets de cône d'anisotropie qu'ils induisent. Ces phénomènes pourraient masquer ou atténuer les variations des déplacements chimiques dues à la délocalisation électronique.

IV.2.2 : Etude de RMN dynamique en RMN ¹H du stannylène

Dans le cas particulier du stannylène **33a**, une expérience de RMN dynamique du ¹H a été effectuée entre -40 et +40°C. A basse température, nous observons les quatre signaux caractéristiques des groupements méthyles puis leur élargissement lorsque la température augmente avec coalescence des signaux à 30°C.

Nous avons pu calculer l'enthalpie libre d'activation à partir de l'équation d'Eyring⁴ :

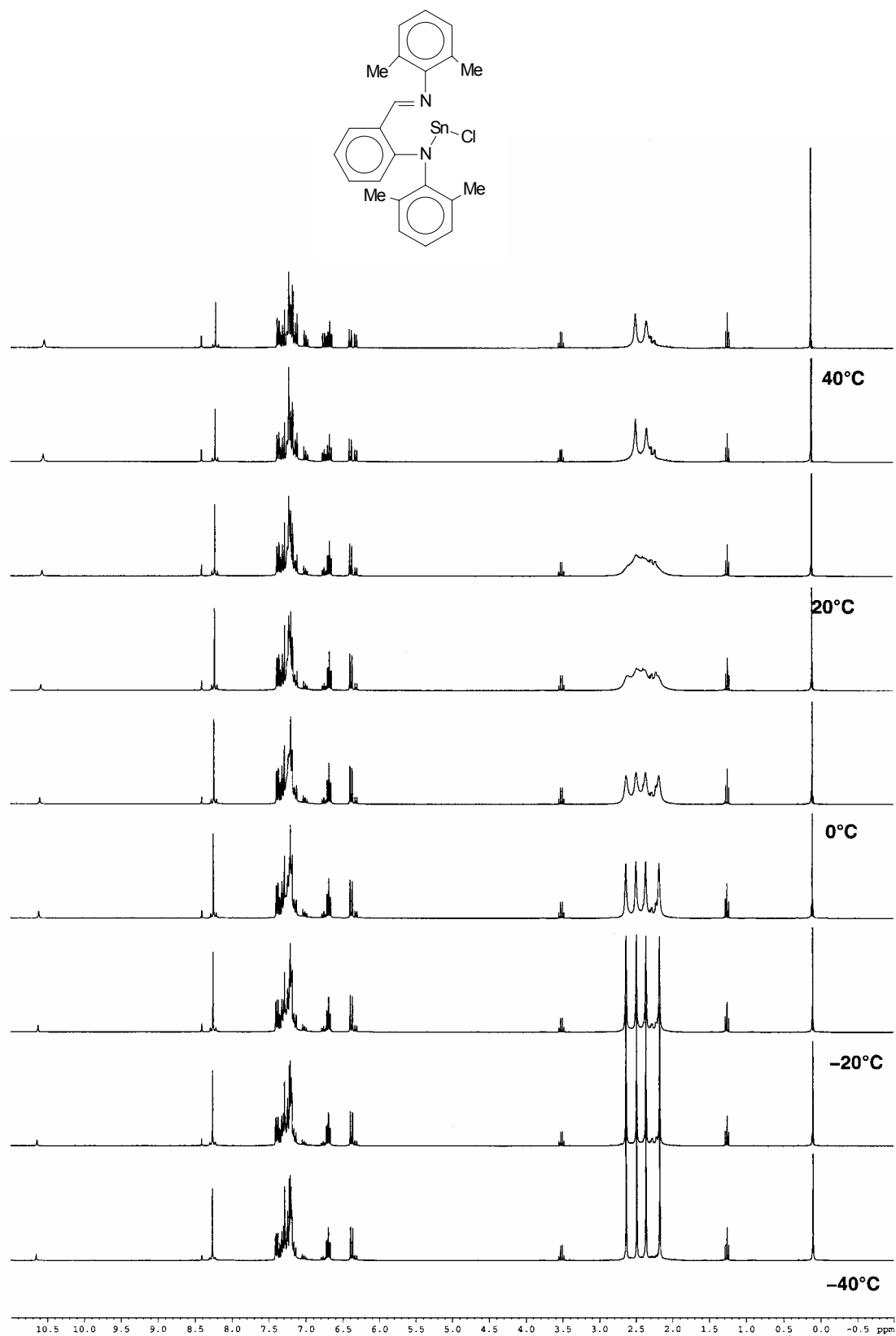
$$\Delta G^* = 4.57 Tc [9.97 + \log Tc / ((\Delta\nu)^2 + 6J^2)^{1/2}].$$

J : représente la constante de couplage entre les protons qui s'échangent et est dans notre cas nulle.

$\Delta\nu$: est la différence de déplacement chimique maximale entre les protons impliqués.

Tc : représente la température de cette coalescence.

Figure 3 : Etapes caractéristiques de l'étude par RMN du ^1H dynamique du stannylène **33a** dans le CDCl_3



Nous obtenons une valeur $\Delta G^* = 14.5$ kcal/mol, valeur moyenne généralement observée dans le cas des substituants stériquement encombrants. L'apparition de deux signaux semble de plus indiquer qu'à cette température la rotation autour de la liaison N-C(aryles) devient possible du moins à l'échelle de temps de la RMN.

Ceci peut s'expliquer également par la plus grande longueur des liaisons Sn-N (2.10 \AA)⁵ comparativement aux liaisons Ge-N (1.85 \AA)⁶, ce qui fait que dans le cas du germanium, nous ne puissions pas observer de phénomène de coalescence dans la gamme de température étudiée (fig. 1).

IV.2.3 : RMN de ^{119}Sn

La RMN de l'étain semble être un bon outil pour la détermination de la sphère de coordination d'étain divalent par exemple, dans le cas des poly(1-pyrazoly)borate⁷ le déplacement chimique de l'étain (II) varie de -730 à -950 ppm lorsqu'il est hexacoordiné, de -650 à -730 ppm lorsqu'il est tétracoordiné et de -270 à -350 ppm lorsqu'il est tricoordiné. Plus récemment, des valeurs de déplacement chimique allant de -224 à -246 ppm ont été obtenues dans des chlorostannylènes tricoordinés présentant un ligand dicétimate⁸. Les valeurs obtenues pour nos deux stannylènes -264 et -266 ppm respectivement pour les composés **33a** et **33b** se situent dans la zone des étains (II) tricoordinés ce qui est accord avec la complexation de l'étain par le groupement imino.

IV.2.4 : Etude par spectrométrie de masse

Les spectres ont été réalisés sous impact électronique, nous avons pu observer tous les pics moléculaires qui sont majoritaires. La perte ultérieure du chlore constitue, le mode de fragmentation le plus général.

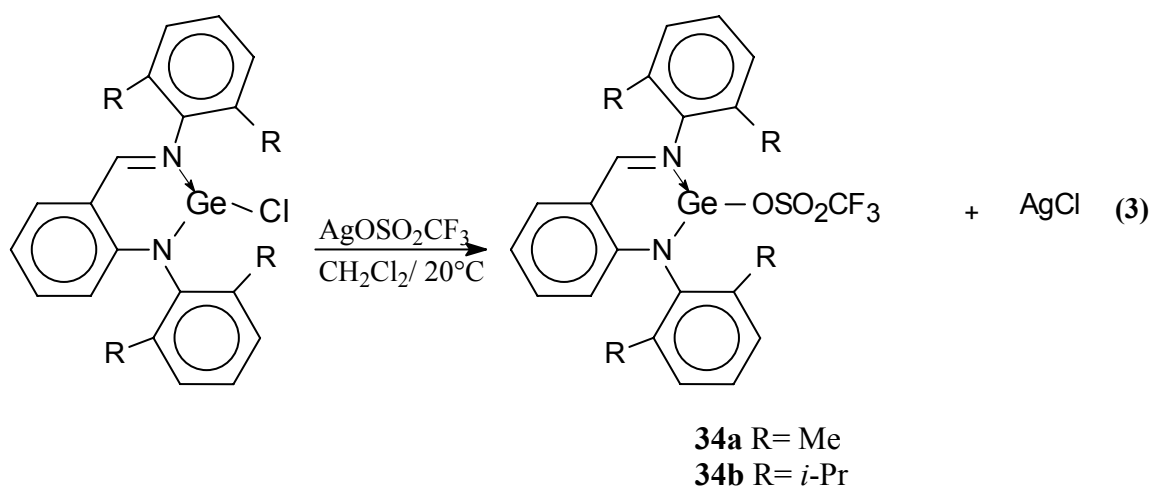
IV.3 : Etude de la réactivité

L'étude physico-chimique a montré un phénomène de complexation azote-métal 14 comparable à celui observé dans la série des aminotroponimines. Il paraissait maintenant intéressant de tester la réactivité chimique de ces espèces divalentes et de mettre en évidence leur originalité.

Nous développerons tout d'abord des réactions d'échange de chlore qui sont des réactions typiques des ces espèces complexées. Puis nous étudierons les réactions de cycloaddition avec une orthoquinone qui ont été mises au point dans notre laboratoire en tant que tests de caractérisation des germylènes. Pour terminer, nous décrirons des réactions d'échange de métal 14 en présence de PCl_3 .

IV.3.1 : Réaction avec le triflate d'argent

L'atome de chlore de ces aminogermylènes peut être remplacé par des anions moins coordinants comme le trifluorométhanesulfonate. Par exemple, l'action du triflate d'argent sur **32a** et **32b** dans le dichlorométhane à température ambiante conduit à la formation des nouveaux composés avec de bons rendements.



Par contre, ces germylènes sont beaucoup plus sensibles à l'oxydation et à l'hydrolyse. Ils ne sont pas très stables en solution ce qui rend leur purification difficile. Ils ont pu cependant être caractérisés par RMN du ^1H .

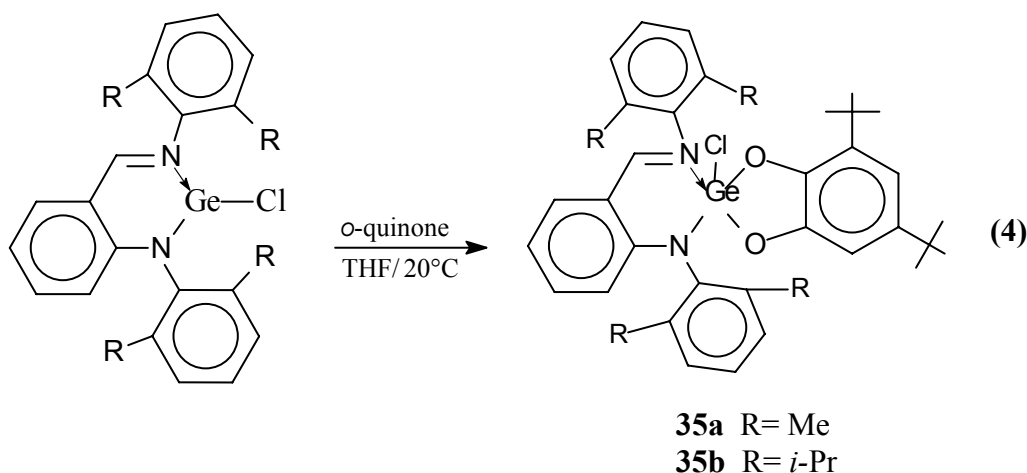
Nous n'observons plus la totale inéquivalence des méthyles des groupements isopropyles. Ils deviennent équivalents deux à deux, et seuls deux doublets pour les méthyles et un multiplet pour le groupement CH sont présents dans le spectre de RMN du proton. De même pour le germylène **34a** uniquement deux signaux δMe sont observés. Ceci peut indiquer un plus faible encombrement stérique, vraisemblablement dû à l'éloignement de l'anion triflate, comme cela avait déjà signalé dans la série des germylènes à ligand aminotroponimate pour lesquels la liaison germanium oxygène était de l'ordre de 2.25 Å ce

qui correspond à une liaison dative plutôt qu'à une véritable liaison σ germanium oxygène (Ge-O=1.82 Å). Les auteurs en déduisaient une forme cationique pour le centre germanié.

L'étude par spectrométrie de masse montre la présence des pics moléculaires $[M]^+ = 550$ et 662 respectivement pour **34a** et **34b** et leurs fragmentations classiques avec perte du groupement triflate.

IV.3.2 : Réaction avec la 3,5-di-tert-buthylorthoquinone

Ces germylènes réagissent facilement avec cette o-quinone dans le THF à température ambiante donnant les cycloadduits attendus avec de bons rendements.



Ces composés sont obtenus sous forme de poudre jaune et ont été cristallisés dans un mélange de solvants (THF/toluène) à basse température. Nous avons pu réaliser, l'étude structurale par diffraction des rayons X des cycloadduits **35a** et **35b** (fig. 4, 5).

Nous observons la présence d'une molécule de toluène dans la maille ne présentant aucune interaction avec le centre métallé. Les deux cycles à 6 chaînons : le cycle C_6H_4 et l'hétérocycle di-azoté sont sensiblement dans le même plan avec une légère déformation au niveau du métal.

L'atome de germanium présente une géométrie de type bipyramidale trigonale déformée avec l'atome d'azote N_2 du groupement imine et un des atomes d'oxygène O_2 du cycle quinonique en position axiale. La somme des angles autour de germanium est de 359.8° pour **35a** et 359.9° pour **35b**. Les phényles portés par l'atome d'azote sont dans des plans perpendiculaires au plan de l'hétérocycle.

Les longueurs des liaisons Ge-N₁ (1.856 Å et 1.864 Å) des cycloadduits **35a** et **35b** se situent dans le domaine des liaisons covalentes⁶ par contre, les liaisons Ge-N₂ (2.048 Å et 2.043 Å) sont légèrement plus longues mais comparables à celle obtenue pour le germylène à ligand aminotroponimate (1.96 Å)⁹. Ceci est en accord avec l'implication du groupement imino dans l'hétérocycle à 6 chaînons. Les principales longueurs de liaison et les valeurs des différents angles dans ces cycloadduits **35a** et **35b** sont rassemblées dans les tableaux 5 et 6.

En ce qui concerne la RMN du ¹H et ¹³C, nous observons, comme dans le cas des germylènes de départ une totale inéquivalence des groupements isopropyles ou méthyles en accord avec la complexation de l'azote sur le centre métallé. L'attribution de tous ces signaux a été faite en se basant sur l'étude précédente.

Figure 4 : Structure par diffraction des rayons X de **35a**

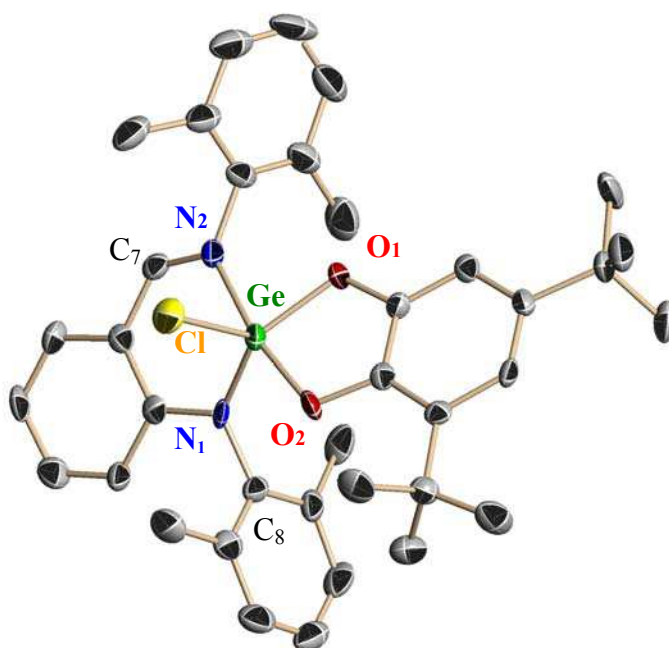


Tableau 5 : Principales longueurs de liaison et angles dans le cycloadduit **35a**

Longueur de liaison (Å)		Angle (°)
Ge(1)-Cl(1) 2.1741(16)	N(1)-C(1) 1.407(6)	O(1)-Ge(1)-N(1) 133.09(17)
Ge(1)-O(1) 1.813(3)	N(2)-C(7) 1.291(6)	O(1)-Ge(1)-Cl(1) 117.53(12)
Ge(1)-O(2) 1.856(4)	N(1)-C(8) 1.455(6)	N(1)-Ge(1)-Cl(1) 109.18(14)
		O(2)-Ge(1)-N(2) 169.46(16)

Figure 5 : Structure par diffraction des rayons X de **35b**

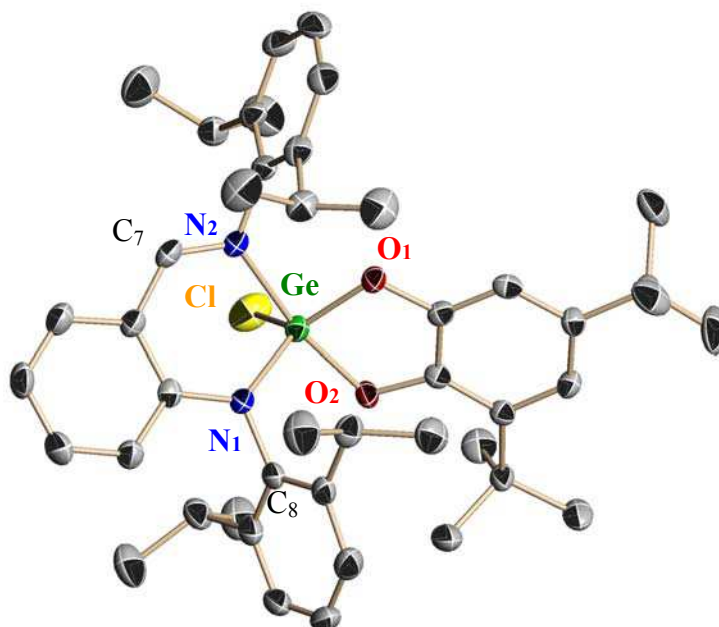


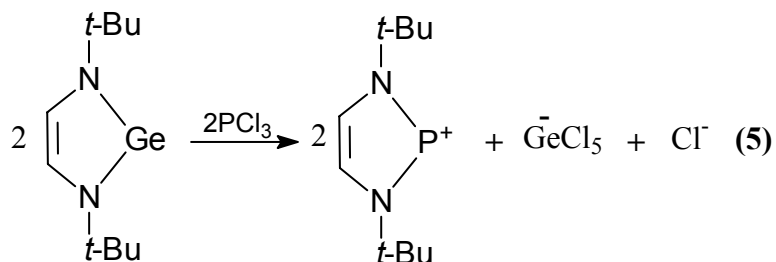
Tableau 6 : Principales longueurs de liaison et angles dans le cycloadduit **35b**

Longueur de liaison (Å)		Angle (°)
Ge(1)-Cl(1) 2.1554(9)	N(1)-C(1) 1.390(4)	O(1)-Ge(1)-N(1) 121.80(9)
Ge(1)-O(1) 1.8126(18)	N(2)-C(2) 1.291(4)	O(1)-Ge(1)-Cl(1) 128.55(7)
Ge(1)-O(2) 1.8508(19)	N(1)-C(8) 1.461(3)	N(1)-Ge(1)-Cl(1) 109.52(7)
		O(2)-Ge(1)-N(2) 169.53 (9)

Comme nous l'avons déjà observé dans le chapitre précédent les stannylènes sont beaucoup moins réactifs vis-à-vis des orthoquinones. L'allongement de la durée de la réaction conduit partiellement à leur décomposition. Dans le cas du stannylène, nous n'avons pu détecter que des traces de cycloadduit en spectrométrie de masse.

IV.3.5 : Action de PCl_3

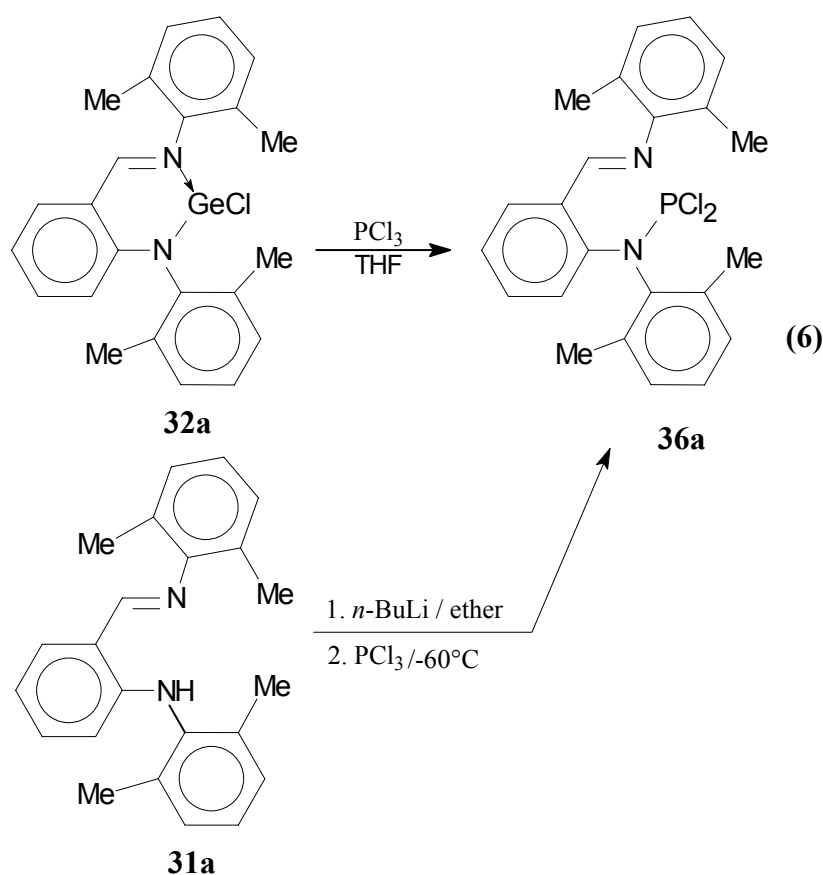
Les réactions des germylènes N-hétérocycliques avec PCl_3 sont connues depuis quelques années et constituent une voie d'accès originale aux phosphéniums cycliques¹⁰ (éq. 5).



Le mécanisme n'est pas encore totalement élucidé. Tout ce que l'on peut dire est qu'il s'agit d'une réaction d'oxydation faisant passer le germanium de l'état d'oxydation +2 à l'état

+4 et que ces composés cristallisent effectivement avec un contre-ion GeCl_5^- et un chlorure Cl^- .

Nous avons tenté ce même type de réaction à partir de nos germylènes pour accéder à de nouvelles aminodichlorophosphines, précurseurs potentiels de phosphinidènes. Pour cela, nous avons réalisé l'action de PCl_3 sur les germylènes **32a** et **32b** dans le THF à température ambiante (éq. 6).



Dans le cas du germylène **32a**, le suivi de la réaction par RMN de ^{31}P montre l'apparition d'un nouveau signal à 163.97 ppm caractéristique des aminochlorophosphines¹¹. Par contre, le germylène **32b** donne une réaction plus complexe. Nous observons bien la disparition du signal correspondant à PCl_3 ($\delta^{31}\text{P} = 214$ ppm) mais le spectre présente de nombreux signaux difficilement attribuables.

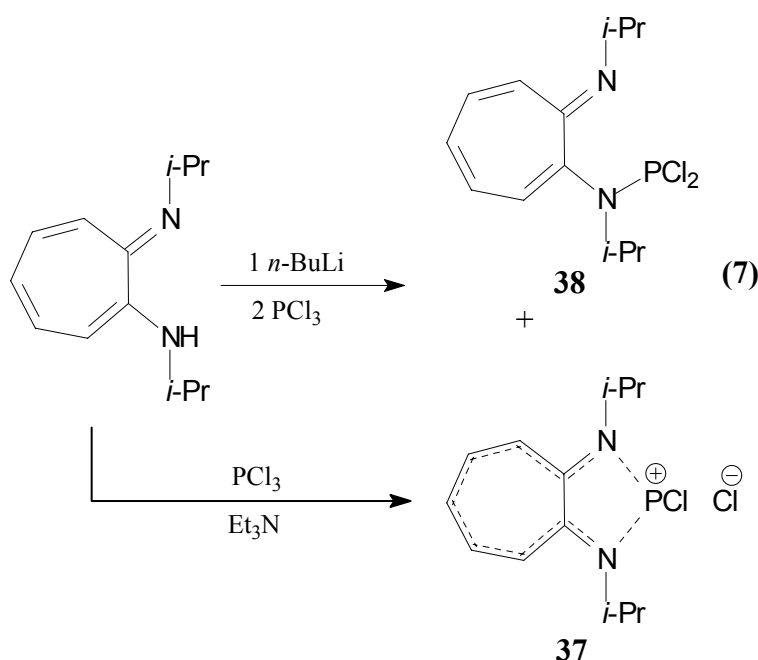
L'aminodichlorophosphine **36a** a été caractérisée par comparaison avec un échantillon de produit pur obtenu par réaction de substitution nucléophile de PCl_3 par l'aminolithien du ligand **31a**.

Son déplacement chimique en RMN du ^{31}P : $\delta = 161.71$ ppm semble indiquer qu'il n'existe pas dans ce cas d'interaction entre l'atome d'azote du groupement imino et le phosphore.

Dans le chapitre précédent, nous avons montré l'efficacité des ligands aminotroponimines dans la stabilisation des di-germylènes. Il nous a paru intéressant de tester ce ligand mono-anionique, bidenté et qui comporte un système π -délocalisé en série du phosphore.

La même réaction de substitution nucléophile de PCl_3 par l'aminolithien du ligand aminotroponimine dans le THF et à basse température conduit à la formation de deux produits: la dichlorophosphine **38** largement majoritaire donnant un signal à 160.95 ppm et un second composé à 134.47 ppm. Il n'a pas été possible de séparer ces deux composés et d'isoler pur le composé **38**.

Nous avons tenté une deuxième approche par réaction de déchlorhydratation. L'addition d'une quantité stoechiométrique de PCl_3 à un mélange de triéthylamine et d'aminotroponimine dans le toluène conduit à un seul produit présentant un déplacement chimique en phosphore à 134.47 ppm (éq. 7).



Une lente cristallisation dans le dichlorométhane à froid (-30 °C) permet d'éliminer le chlorhydrate de la triéthylamine et d'obtenir le composé pur sous forme de cristaux de couleur jaune avec un rendement de 41%. Une étude de la structure par diffraction des rayons X a montré qu'il s'agissait du phosphénium **37** (fig. 6).

Il se présente sous forme d'un système bicyclique : un cycle à 7 chaînons et un à 5 chaînons accolés avec deux liaisons P-N identiques. Aucune interaction n'est visible entre l'atome de phosphore et le contre-ion chlorure. Ce dernier n'a que de faibles interactions de type hydrogène-chlore avec les hydrogènes des groupements isopropyles. La longueur de la liaison P-Cl (2.15 Å) se trouve dans le domaine des liaisons covalentes P-Cl (2.10 Å) pour les composés renfermant le motif N₂P-Cl¹².

Figure 6 : Structure par diffraction des rayons X de **37**

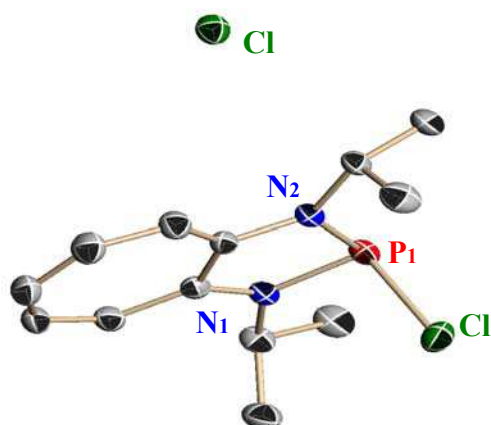


Tableau 7 : Principales longueurs de liaison et angles de **37**

Longueur de liaison (Å)	Angle (°)
P(1)-N(2) 1.6969(13)	N(2)-P(1)-N(1) 88.88(6)
P(1)-N(1) 1.7075(13)	N(2)-P(1)-Cl(1) 101.69(5)
P(1)-Cl(1) 2.1543(6)	N(1)-P(1)-Cl(1) 100.41(5)
N(1)-C(1) 1.3677(19)	C(1)- N(1)- P(1) 114.84(10)
N(2)-C(2) 1.3739(19)	C(8)- N(1)- P(1) 121.46(10)

Les longueurs des liaisons P-N constituent également un paramètre caractéristique de ce type de structure. Les valeurs que nous avons observées (1.69 et 1.70 Å) sont tout à fait comparables à celles obtenues pour des phosphéniums « aromatiques » : 1.66 Å pour ((*t*-BuN-CH=CHN*t*-Bu)P⁺Cl)¹¹ et plus récemment 1.69 et 1.70 Å avec le ligand 1,2-bis(arylimino)acénaphène, qualifié d'éponge à électrons¹³.

Les deux cycles à 7 et 5 chaînons sont quasiment dans le même plan ce qui nous permet d'envisager la délocalisation électronique de la charge positive sur ce système bicyclique à 10 électrons. L'atome de phosphore est légèrement décalé de 0.19 Å et présente une géométrie pyramidale avec une somme des angles de 291°. Ces résultats pourraient laisser envisager l'existence d'une phosphine avec un ligand cationique plutôt qu'un véritable phosphénium.

La RMN du proton paraît confirmer ce résultat. En effet, on observe un fort déblindage des protons du cycle à 7 chaînons ($\Delta\delta = 1.5$ ppm) par rapport au ligand de départ. De même, un déplacement des signaux des carbones aromatiques vers les champs faibles a été observé en RMN du carbone 13.

En ce qui concerne la RMN du ³¹P, la valeur observée ne se situe pas dans le domaine des aminodichlorophosphines. Si l'on se place dans le cas d'un phosphénium, la gamme des valeurs des déplacements chimiques est assez étendue allant de 77 à 500 ppm¹⁴.

Ces déplacements chimiques dépendent de la nature du ligand et de sa capacité à disperser la charge positive. Par exemple dans le cas d'aminophosphéniums Me₂NP⁺Y, avec Y = ^tBu par exemple, la charge positive est essentiellement localisée sur le phosphore donnant un déplacement chimique de 513.2 ppm¹⁵. Avec Y = C≡N, un déplacement vers les champs forts est observé à 77 ppm¹⁴ qui peut être attribué à une délocalisation de la charge sur le groupement nitrile.

Dans notre cas, la valeur du déplacement chimique de **37** qui est de 134.47 ppm, se situe dans les champs forts et serait en accord avec un système π -délocalisé.

L'étude par spectrométrie de masse a montré la présence de pics moléculaires pour la dichlorophosphine **38**. Pour le composé **37**, seul le fragment protoné sans le contre ion Cl⁻ a été observé.

Ces premiers essais montrent qu'il est possible de préparer de nouvelles dichlorophosphines comportant un ligand anilido-imine ou aminotroponimate.

Suivant la nature de la phosphine obtenue (aminodichlorophosphine ou phosphine à ligand cationique) de nombreuses applications sont envisageables :

- accès à des phosphinidènes libres par réduction avec des métaux (Li, K) ou des phosphinidènes complexés par un métal de transition :

- accès à de nouveaux complexes à phosphine cationique et applications en catalyse.

Conclusion

Nous avons pu montrer dans ce dernier chapitre l'efficacité d'un nouveau ligand anilido-imate pour la stabilisation cinétique et thermodynamique d'espèces divalentes du groupe 14.

Une étude RMN complète (RMN du ^1H , ^{13}C , et RMN 2D) a mis en évidence la complexation intramoléculaire du doublet de l'azote sur le centre métallé (Ge, Sn) et la formation de systèmes hétérocycliques.

Ces composés conservent cependant la réactivité caractéristique des germylènes avec par exemple des réactions d'échange d'ion chlorure par des triflates et des réactions avec une ortho-quinone. L'étude structurale par diffraction des rayons X des cycloadduits obtenus dans ce dernier cas, montre la formation de germanium pentavalent, conséquence du phénomène de complexation intramoléculaire.

Une réaction inédite d'échange avec la trichlorophosphine permet d'accéder aux dichlorophosphines correspondantes qui sont des précurseurs potentiels de phosphinidènes. Une extension de cette étude à de nouvelles dichlorophosphines à ligand aminotroponimate a permis d'accéder aux premières phosphines à ligand cationique ce qui offre des perspectives intéressantes dans la mise au point de nouveaux complexes en particulier dans le domaine des applications catalytiques.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation des anilido-imines :

a) Synthèse de l'ortho- $C_6H_4\{NH(C_6H_3Me_2)\}(CH=NC_6H_3Me_2)$

- ortho- $C_6H_4F(CH=NC_6H_3Me_2-2.6)$

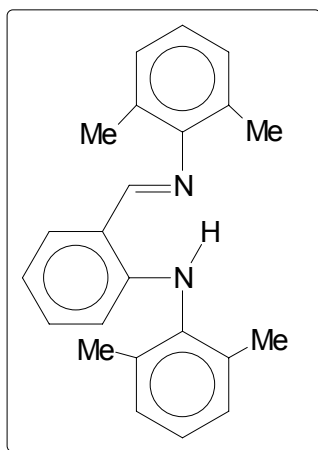
5 mL (47 mmol) d'ortho-fluorobenzaldéhyde dans 30 mL d'hexane sont ajoutés à température ambiante à 5.8 mL (47 mmol) de 2.6-diméthylaniline en présence de 1.00 g de $MgSO_4$. Le mélange est laissé 2 heures sous agitation magnétique à température ambiante. Après filtration et évaporation à sec, **30a** est obtenu sous forme d'huile jaune (6.42 g, 60%).

RMN 1H ($CDCl_3$):

2.29 (s, 6H, (CH_3))
7.08-7.20 (m, 4H, C_6H_4 et C_6H_3)
7.33 (t, 1H, $J=7.4$ Hz, C_6H_4)
7.48 (t, 1H, $J=7.4$ Hz, C_6H_4)
8.40 (t, 1H, C_6H_4)
8.67 (s, 1H, $HC=N$)

- ortho- $C_6H_4\{NH(C_6H_3Me_2)\}(CH=NC_6H_3Me_2)$

15 mL (24.7 mmol) de *n*-BuLi (1.6M) dans l'hexane sont ajoutés à $-78^\circ C$ à une solution de 2.70 g (22 mmol) de 2,6-diméthylaniline dans 14 mL de THF. Après une nuit sous agitation à température ambiante, 5.00 g (22 mmol) de **30a** dans 18 mL de THF sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation durant 2 heures à température ambiante, puis traité par de l'eau et de l'hexane. La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 puis concentrée sous pression réduite. Le résidu est cristallisé dans l'éthanol à $-30^\circ C$, **31a** est obtenu sous forme d'un solide blanc (5 g, 72%).



P.F : 102°C

RMN ¹H (CDCl₃):

2.19 (s, 6H, (CH₃))
2.24 (s, 6H, (CH₃))
6.27 (d, 1H, J=8.2 Hz, H₆)
6.70 (t, 1H, J=7.1 Hz, H₄)
6.96 (t, 1H, J=8.03 Hz H₅)
7.07-7.36 (m, 6H, C₆H₄ et C₆H₃)
7.33 (d, 1H, J=7.81 Hz, H₃)
8.37 (s, 1H, HC=N)
10.52 (s, 1H, NH)

b) Synthèse de l'ortho-C₆H₄{NH(C₆H₃*i*-Pr₂)}(CH=NC₆H₃*i*-Pr₂)

- ortho-C₆H₄F(CH=NC₆H₃*i*-Pr₂-2.6)

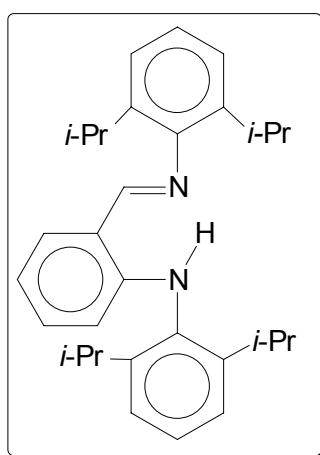
5 mL (47 mmol) d'ortho-fluorobenzaldéhyde dans 30 mL d'hexane sont ajoutés à température ambiante à 9.8 mL (52 mmol) de 2.6-diisopropylaniline en présence de 1.00 g de MgSO₄. Le mélange est laissé 2 heures sous agitation magnétique à température ambiante. Après filtration et évaporation à sec, **30b** est obtenu sous forme d'une poudre jaune (8.8 g, 60%)

RMN ¹H (CDCl₃):

1.18 (d, 12H, J=6.8 Hz, (CH₃)₂CH)
2.96 (quint, 2H, J=6.8 Hz, (CH₃)₂CH)
7.14-7.18 (m, 4H, C₆H₄ et C₆H₃)
7.27 (t, 1H, J=6.8 Hz, C₆H₄)
7.45 (t, 1H, J=6.8 Hz, C₆H₄)
8.20 (t, 1H, J=6.8 Hz, C₆H₄)
8.52 (s, 1H, HC-N)

- *ortho*-C₆H₄{NH(C₆H₃*i*-Pr₂)}(CH=NC₆H₃*i*-Pr₂)

8.5 mL (13.7 mmol) de *n*-BuLi (1.6 M) dans l'hexane sont ajoutés à -78°C à une solution de 2.16 g (12.2 mmol) de 2,6-diisopropylaniline dans 14 mL de THF. Après une nuit sous agitation à température ambiante, 3.00 g (10.6 mmol) de **30b** dans 15 mL de THF sont ajoutés à température ambiante. Le mélange est laissé sous agitation durant 2 heures, puis traité par de l'eau et de l'hexane. La phase organique est séchée sur Na₂SO₄ puis concentrée sous pression réduite. Le résidu est repris par l'éthanol, **31b** est obtenu sous forme d'une poudre blanche (2.60 g, 55%).



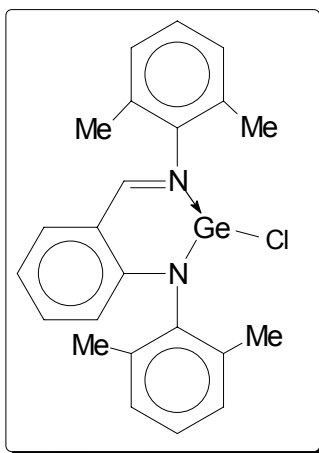
P.F : 135°C

RMN ¹H (CDCl₃):

1.12 (d, 6H, J=6.9 Hz, (CH₃)₂CH)
1.16 (d, 6H, J=6.6 Hz, (CH₃)₂CH)
3.16 (m, 4H, CH(CH₃)₂)
6.24 (d, 1H, J=8.4 Hz, H₆)
6.69 (t, 1H, J=7.2 Hz, H₄)
7.10-7.35 (m, 8H, H₃, H₅, C₆H₃)
8.24 (s, 1H, HC=N)
10.52 (s, 1H, NH)

ortho-C₆H₄{NGeCl(C₆H₃Me₂)}(CH=NC₆H₃Me₂)

Dans un tube de Schlenk contenant 0.30 g (0.91 mmol) de **31a** dans 12 mL d'éther sont additionnées à 0°C, 1.02 mmol de *n*-BuLi (1.6 M) dans l'hexane. La solution est laissée sous agitation pendant 30 mn à 0°C, elle est ensuite refroidie à -78°C et GeCl₂.dioxane 0.21 g (0.91 mmol) dans 10 mL d'éther est ajouté. Le mélange est laissé sous agitation une nuit à température ambiante, puis filtré. Le filtrat est concentré sous pression réduite, **32a** est obtenu sous forme d'une poudre jaune (0.26 g, 65%).



P.F : 167°C

RMN ¹H (CDCl₃):

2.15 (s, 3H, (CH₃))
 2.38 (s, 3H, (CH₃))
 2.51 (s, 3H, (CH₃))
 2.66 (s, 3H, (CH₃))
 6.45 (d, 1H, J=8.8Hz, H₆)
 6.80 (t, 1H, J=7.02Hz, H₄)
 7.17 (d, J = 7.4 Hz, H_{c'})
 7.20 (m, H_d, H_c)
 7.23 (t, J = 7.5 Hz, H_{d'})
 7.26 (m, H_e)
 7.29 (d, J = 7.5 Hz, H_{e'})
 7.39 (d.d, J = 7.8 Hz et 1.3 Hz, H₅)
 7.46 (d, J = 7.9 Hz, H₃)
 8.25 (s, 1H, HC=N)

RMN ¹³C (CDCl₃):

19.0, 19.1, 19.7, 19.9 (CH₃)

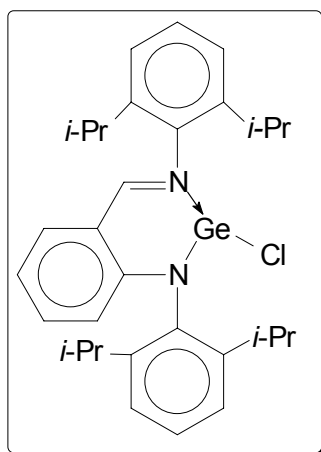
116.8 (C₂, C₆)
117.1 C₄
126.9 C_d
127.8, C_{d'}
128.7 C_{c'}
129.0 C_c
129.4 C_e
130.2 C_{e'}
131.6 C_{b'}, 132.9 C_{f'}, 135.4 C_b, 138.4 C_f
136.6 C₃
137.6 C₅
141.5 144.71 C_a, C_{a'}
150.1 C₁
166.3 C=N.

Masse (IE, 70eV) m/z :

[M]⁺ = 436 (54%)
[M-Cl]⁺ = 401 (83%)

ortho-C₆H₄{NGeCl(C₆H₃*i*-Pr₂)}(CH=NC₆H₃*i*-Pr₂)

Dans un tube de Schlenk contenant 0.30 g (0.68 mmol) de **31b** dans 12 mL d'éther sont additionnées à 0°C, 0.76 mmol de *n*-BuLi (1.6 M) dans l'hexane. La solution est laissée sous agitation pendant 30 mn à 0°C, elle est ensuite refroidie à -78°C et GeCl₂.dioxane 0.16 g (0.68 mmol) dans 10 mL d'éther est ajouté. Le mélange est laissé sous agitation une nuit à température ambiante, puis filtré. Le filtrat est concentré sous pression réduite, **32b** est obtenu sous forme d'une poudre jaune (0.24 g, 66%).



PF : 216°C

RMN ^1H (CDCl_3):

0.90 (d, 3H, $J=6\text{Hz}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$)
1.08 (d, 3H, $J=6\text{Hz}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$)
1.24 (d, 3H, $J=6\text{Hz}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$)
1.29 (d, 3H, $J=6\text{Hz}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$)
1.30 (d, 3H, $J=6\text{Hz}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$)
1.35 (d, 3H, $J=6\text{Hz}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$)
1.36 (d, 3H, $J=6\text{Hz}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$)
1.41 (d, 3H, $J=6\text{Hz}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$)
3.07 (sept, 1H, $J=6.8\text{Hz}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$)
3.32 (sept, 1H, $J=6.9\text{Hz}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$)
3.61 (sept, 2H, $J=6.8\text{Hz}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$)
6.47 (d, 1H, $J=8.8\text{Hz}$, H_6)
6.79 (t, 1H, $J=7.9\text{Hz}$, H_4)
7.27 (d.d, $J = 7.4\text{ Hz et } 1.7\text{ Hz}$, $H_{c'}$)
7.31 (d.d, $J = 6.7\text{ Hz et } 2.6\text{ Hz}$, H_c)
7.37 (t, $J = 7.8\text{ Hz}$, H_5)
7.39 (m, H_e)
7.40 (m, $H_{d'}$)
7.41 (m, H_d)
7.42 (m, H_3)
7.44 (d.d, $J = 7.8\text{ Hz et } 1.7\text{ Hz}$, $H_{e'}$)
8.24 (s, 1H, $\text{HC}=\text{N}$)

RMN ^{13}C (CDCl_3):

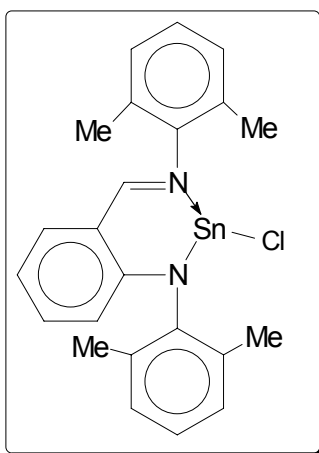
23.00 $C_{b'}$ MeB, 24.20 C_b MeB, 24.70 C_f MeA, 24.80 C_f MeB, 25.10
 $C_{b'}$ MeA,
25.20 C_b MeA, 26.50 C_f MeA, 26.80 C_f MeB
28.00 C_f H, 28.30 C_f H, 29.00 C_b H, 30.10 $C_{b'}$ H
117.20 C_4 , 116.60 C_2 , 118.30 C_6 , 136.60 C_3 , 137.10 C_5 , 151.40 C_1
124.50 C_c , 125.10 C_e , 127.80 C_d , 146.00 C_b , 149.50 C_f
123.70 $C_{c'}$, 125.90 $C_{e'}$, 128.50 $C_{d'}$, 141.80 $C_{b'}$ $C_{a'}$, 144.30 C_f
166.30 $\text{C}=\text{N}$.

Masse (IE, 70eV) m/z :

$[\text{M}]^+ = 548$ (37%)
 $[\text{M}-\text{Cl}]^+ = 513$ (45%)

ortho-C₆H₄{NSnCl(C₆H₃Me₂)}(CH=NC₆H₃Me₂)

Dans un tube de Schlenk contenant 0.30 g (0.91 mmol) de **31a** dans 12 mL d'éther sont additionnées à 0°C, 1.02 mmol de *n*-BuLi (1.6 M) dans l'hexane. La solution est laissée sous agitation pendant 30 mn à 0°C, elle est ensuite refroidie à -78°C et SnCl₂ 0.17 g (0.91 mmol) dans 10 mL d'éther est ajouté. Le mélange est laissé sous agitation une nuit à température ambiante, puis filtré. Le filtrat est concentré sous pression réduite, **33a** est obtenu sous forme d'une poudre jaune (0.38 g, 86%).



P.F : 177°C

RMN ¹H (CDCl₃) à 20°C:

1.95-2.60 (m, 12H, (CH₃))
6.32 (d, 1H, J=8.6 Hz, C₆H₄)
6.61 (t, 1H, J=7.01 Hz, C₆H₄)
7.20-7.30 (m, 8H, H₃, H₅, C₆H₃ et C₆H₄)
8.16 (s, HC=N)

RMN ¹H (CDCl₃) à - 40°C:

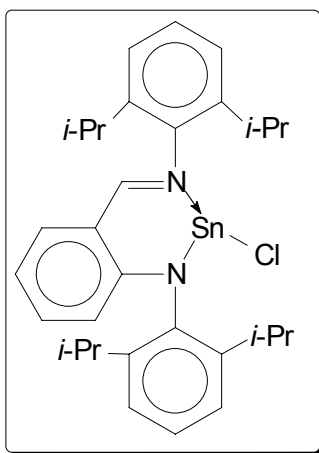
2.17 (d, 3H, (CH₃))
2.36 (d, 3H, (CH₃))
2.49 (d, 3H, (CH₃))
2.69 (d, 3H, (CH₃))
6.38 (d, 1H, J=9.0 Hz, C₆H₄)
6.69 (t, 1H, J=6.5 Hz, C₆H₄)
7.04-7.40 (m, 8H, H₃, H₅, C₆H₃ et C₆H₄)
8.26 (s, HC=N)

RMN ¹³C (CDCl₃):

19.18, 19.40 (CH₃)
 115.90 C₆, 116.54 C₄; 117.46 C₂, 126.23 C_d, C_{d'}, 127.32 C_c, C_{c'}
 129.27 C_e, C_{e'}, 137.01 C₃, 138.00 C₅, , 143.52 et 146.27 C_a, C_{a'}, C_b
 C_{b'}, C_f, C_{f'}, 152.36 C₁, 168.23 C=N

ortho-C₆H₄{NSnCl(C₆H₃*i*-Pr₂)}(CH=NC₆H₃*i*-Pr₂)

Dans un tube de Schlenk contenant 0.30 g (0.68 mmol) de **31b** dans 12 mL d'éther sont additionnées à 0°C, 0.76 mmol de *n*-BuLi (1.6 M) dans l'hexane. La solution est laissée sous agitation pendant 30 mn à 0°C, elle est ensuite refroidie à -78°C et SnCl₂ 0.13 g (0.68 mmol) dans 10 mL d'éther est ajouté. Le mélange est laissé sous agitation une nuit à température ambiante, puis filtré. Le filtrat est concentré sous pression réduite, **33b** est obtenu sous forme d'une poudre jaune (0.30 g, 75%).



P.F : 184°C

RMN ¹H (CDCl₃):

0.96 (d, 3H, J=6.9Hz, (CH₃)₂CH)
 1.09 (d, 3H, J=6.6Hz, (CH₃)₂CH)
 1.21 (d, 3H, J=6.7Hz, (CH₃)₂CH)
 1.24 (d, 3H, J=6.7Hz, (CH₃)₂CH)
 1.27 (d, 3H, J=6.6Hz, (CH₃)₂CH)
 1.29 (d, 3H, J=6.8Hz, (CH₃)₂CH)
 1.35 (d, 3H, J=6.8Hz, (CH₃)₂CH)
 1.38 (d, 3H, J=6.9Hz, (CH₃)₂CH)
 3.14 (sept, 1H, J=6.9Hz, CH(CH₃)₂)

3.21 (sept, 1H, J=6.7Hz, CH(CH₃)₂)
3.62 (sept, 1H, J=6.6Hz, CH(CH₃)₂)
3.68 (sept, 1H, J=6.8Hz, CH(CH₃)₂)
6.42 (d, 1H, J=8.8Hz, H₆)
6.67 (t, 1H, J=6Hz, H₄)
7.15-7.45 (m, 8H, H₃, H₅, C₆H₃)
8.21 (s, 1H, J_{Sn-H}=10.6, HC=N)

RMN ¹³C (CDCl₃):

23.09, 23.54, 24.44, 24.87, 24.98, 25.12, 26.19, 26.99 ((CH₃)₂CH)
27.63 C_FH, 28.00 C_FH, 28.71 C_bH, 30.36 C_bH
115.98 C₄, 117.46 C₂, 118.18 C₆, 136.44 C₃, 137.95 C₅, 153.69 C₁
123.52, 124.56, 124.98, 125.82, 127.09, 128.06 (C₆H₃)
138.19, 141.20, 143.65, 145.33, 148.38 (C₆H₃, C_q)
168.12 C=N.

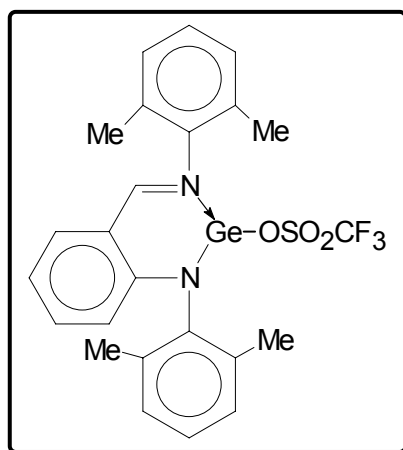
RMN ¹¹⁹Sn (CDCl₃): - 266 ppm

Masse (IE, 70eV) m/z :

[M]⁺ = 594 (80%)
[M-Cl]⁺ = 559 (40%)

ortho-C₆H₄{NGeOSO₂CF₃(C₆H₃Me₂)}(CH=NC₆H₃Me₂)

A 0.18 g (0.40 mmol) de **32a** dissous dans 8 mL de CH₂Cl₂ est ajouté 0.13 g (0.40 mmol) de AgOSO₂CF₃ dans 3 mL de CH₂Cl₂ à température ambiante. Le mélange est laissé sous agitation durant 2 heures à température ambiante. La solution est filtrée. Le filtrat est concentré sous pression réduite, **34a** est obtenu sous forme d'une poudre rouge (0.13 g, 63%).



P.F : 190°C

RMN ¹H (CDCl₃):

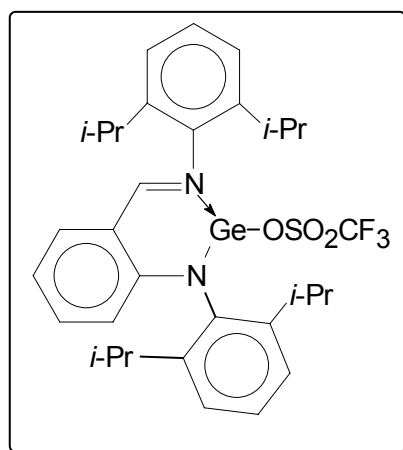
2.12 (s, 6H, (CH₃))
2.25 (s, 6H, (CH₃))
6.11 (d.d, 1H, J= 3.0 Hz et 9.0 Hz, C₆H₄)
6.59 (t, 1H, J= 7.4 Hz, C₆H₄)
6.82-7.05 (m, 8H, C₆H₃ et C₆H₄)
8.45 et 8.57 (s, 1H, HC-N)

Masse (IE, 70eV) m/z :

[M]⁺ = 550 (20%)
[M-Cl]⁺ = 328 (100%)

ortho-C₆H₄{NGeOSO₂CF₃(C₆H₃*i*-Pr₂)}(CH=NC₆H₃*i*-Pr₂)

A 0.22 g (0.40 mmol) de **32b** dissous dans 8 mL de CH₂Cl₂ est ajouté 0.13 g (0.40 mmol) de AgOSO₂CF₃ dans 3 mL de CH₂Cl₂ à température ambiante. Le mélange est laissé sous agitation durant 2 heures à température ambiante. La solution est filtrée, et le filtrat est concentré sous pression réduite, **34b** est obtenu sous forme d'une poudre rouge (0.26 g, 62%).



PF: 208°C

RMN ¹H (CDCl₃):

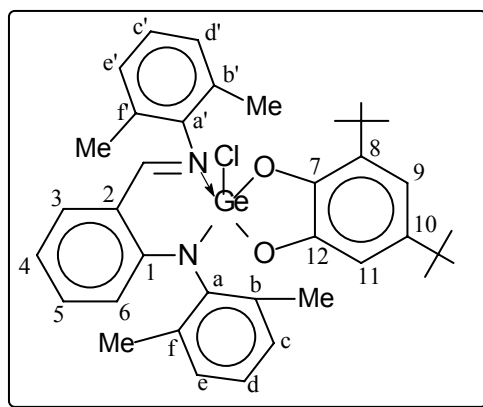
1.11 et 1.13 (d, 12H, J= 6.4 Hz, (CH₃)₂CH)
1.22 (d, 12H, J= 6.4 Hz, (CH₃)₂CH)
2.99-3.05 (m, 4H, (CH₃)₂CH)
6.33 (d, 1H, J= 9 Hz, C₆H₃)
6.78 (t, 1H, J= 6.4 Hz, C₆H₃)
7.23-7.71 (m, 8H, C₆H₃, C₆H₄)
8.21 et 8.24 (s, 1H, HC-N)

Masse (IE, 70eV) m/z :

[M]⁺ = 662 (20%)
[M-SO₃CF₃]⁺ = 548 (3%)

Action de la 3,5-di-tert-butyl-orthoquinone sur **32a**

A 0.22 g (0.50 mmol) de **32a** dissous dans 6 mL de THF est ajouté 0.10 g (0.45 mmol) de 3,5-di-tert-butylorthoquinone dans 4 mL de THF à température ambiante. Le mélange est laissé sous agitation durant 2 heures à température ambiante. La solution est concentrée sous pression réduite. Le résidu est traité par du pentane. Après décantation et séchage **35a** est obtenu sous forme de poudre jaune (0.20 g, 61%). La cristallisation dans un mélange de solvants (THF/toluène) permet d'obtenir des monocristaux pour l'étude par diffraction des rayons X.



P.F : 170°C

RMN ¹H (CDCl₃):

0.85 (s, 9H, (CH₃)₃C)
 1.12 (s, 9H, (CH₃)₃C)
 1.99 (s, 3H, (CH₃))
 2.27 (s, 3H, (CH₃))
 2.48 (s, 3H, (CH₃))
 2.53 (s, 3H, (CH₃))
 6.26 (d, 1H, J=2.0 Hz, C₆H₂)
 6.40 (d, 1H, J=2.0 Hz, C₆H₂)
 6.41 (d, 1H, J=8.4 Hz, H₆)
 6.80-7.40 (m, 9H, C₆H₃ et C₆H₄)
 8.24 (s, 1H, HC=N)

RMN ¹³C (CDCl₃):

19.18, 19.68, 19.89, 20.57 (CH₃)
 29.35 et 31.68 ((CH₃)₃C)
 33.88 et 34.25 ((CH₃)₃C)
 106.63 et 112.16 (C₆H₂)
 115.59 C₂; 117.74 C₆; 118.76 C₄
 126.89, 127.42, 128.59, 128.77, 128.88, 129.34 (C₆H₃)
 131.67, 132.74, 133.36, 134.81 (C₆H₃, C₄)
 139.50, 139.80, 141.80, 142.16, 146.73, 148.42 (C₆H₃ et C₆H₂ q)
 136.17 C₃; 137.04 C₅
 153.80 C₁
 172.03 C=N.

Masse (IE, 70eV) m/z :

[M]⁺ = 656 (93%)
 [M-Cl]⁺ = 621 (40%)

Analyse élémentaire: $C_{37}H_{43}ClGeN_2O_2$
% Calculés: C, 67.77; H, 6.61; N, 4.27
% Trouvés: C, 68.77; H, 7.23; N, 3.89

Données cristallographiques :

Formule : $C_{37}H_{43}ClGeN_2O_2$

Masse molaire : 656

Système cristallin : monoclinique

Groupe d'espace : P2(1)/n

a : 11.4628 (12) Å

b : 15.0051 (16) Å

c : 26.655 (3) Å

α : 90°

β : 101.518(2)°

γ : 90°

V : 4492.3 (8) Å³

Z : 4

F (000) : 1776

λ : 0.71073 Å

Densité : 1.242 Mg/m³

T : 173 (2) K

Coefficient d'absorption : 0.782 mm⁻¹

Dimension du cristal : 0.1×0.1×0.1 mm³

θ intervalles : 5.13 à 23.25°

Nombre de réflexion mesurées : 195742

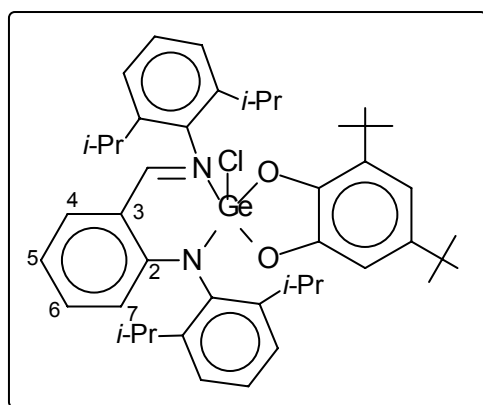
Nombre de réflexions indépendantes : 6843

19574 réflexions (6374 indépendantes, $R_{int} = 0.1163$) ont été mesurées. Le plus grand résidu de densité électronique était : 0.758 e Å⁻³, R_1 (pour $F > 2\sigma(F)$) = 0.0599 et $wR_2 = 0.1180$ (toutes les données). Toutes les données de cette structure ont été mesurées à basse

température à l'aide d'un diffractomètre Bruker-AXS CCD 1000 avec une radiation MoK α (λ : 0.71073 Å). La structure a été résolue par des méthodes directes (SHELXS-97)¹⁶ et tous les atomes autres qu'hydrogène ont été affinés anisotropiquement en utilisant la méthode des moindres carrés sur F²¹⁷.

Action de la 3,5-di-tert-butyl-orthoquinone sur **32b**

A 0.25 g (0.45 mmol) de **32b** dissous dans 6 mL de THF est ajouté 0.06 g (0.30 mmol) de 3,5-di-tert-butylorthoquinone dans 4 mL de THF à température ambiante. Le mélange est laissé sous agitation durant 2 heures à température ambiante. La solution est concentrée sous pression réduite. Le résidu est traité par du pentane. Après décantation et séchage **35b** est obtenu sous forme de précipité jaune (0.28 g, 80%). La cristallisation dans un mélange de solvant (THF/toluène) à -30°C donne des cristaux jaunes.



P.F : 227°C

RMN ¹H (CDCl₃):

- 0.89 (s, 9H, (CH₃)₃C)
- 1.19 (s, 9H, (CH₃)₃C)
- 0.73 (d, 3H, J=6 Hz, (CH₃)₂CH)
- 0.88 (d, 3H, J=6Hz, (CH₃)₂CH)
- 0.99 (d, 3H, J=6Hz, (CH₃)₂CH)
- 1.24 (d, 3H, J=6Hz, (CH₃)₂CH)
- 1.32 (d, 3H, J=6Hz, (CH₃)₂CH)
- 1.36 (d, 3H, J=6Hz, (CH₃)₂CH)
- 1.43 (d, 3H, J=6Hz, (CH₃)₂CH)
- 1.48 (d, 3H, J=6Hz, (CH₃)₂CH)
- 3.33 (sept, 3H, J=6.8Hz, (CH₃)₂CH)
- 3.88 (sept, 1H, J=6.7Hz, (CH₃)₂CH)

6.43 (d, 1H, J=3.0Hz, C₆H₂)
6.52 (d, 1H, J=3.0Hz, C₆H₂)
6.44 (d, 1H, J=8.8Hz, H₆)
6.91 (t, 1H, J=9.0Hz, H₄)
7.11-7.45 (m, 8H, H₃, H₅, C₆H₃)
8.29 (s, 1H, HC=N)

RMN ¹³C (CDCl₃):

22.02, 22.26, 24.00, 25.03, 25.04, 25.40, 25.78, 25.84 ((CH₃)₂CH)
28.31, 28.45, 29.12, 30.00 ((CH₃)₂CH)
29.43 et 31.70 ((CH₃)₃C)
33.99 et 34.7 ((CH₃)C)
106.48 et 112.58 C₉ et C₁₁
114.28 C₂, 118.70 C₄, 119.29 C₆,
123.28, 124.22, 124.33, 124.97, 127.67, 128.11 (C₆H₃)
132.46 et 138.92 C₈ et C₁₀
136.25 C₃, 136.45 C₅
139.54, 141.70, 144.32, 144.68 (C₆H₃, quat.)
143.32 et 146.48 C₇ et C₁₂,
148.03 (C₆H₃, quat.)
155.30 C₁,
171.87 C=N.

Masse (IE, 70eV) m/z : [M+H]⁺ = 769 (42%)

Analyse élémentaire: C₄₅H₅₉ClGeN₂O₂

% Calculés: C, 70.38; H, 7.74; N, 3.65

% Trouvés: C, 69.24; H, 7.35; N, 3.58

Données cristallographiques :

Formule : C₄₅H₅₉ClGeN₂O₂

Masse molaire : 768

Système cristallin : monoclinique

Groupe d'espace : P2(1)/n

a : 17.3759 (11) Å

b : 16.3494 (11) Å

c : 18.0044 (11) Å

α : 90°

β : 109.3860(10)°

γ : 90°

V : 4824.8 (5) Å³

Z : 4

F (000) : 1832

λ : 0.71073 Å

Densité : 1.184 Mg/m³

T : 173 (2) K

Coefficient d'absorption : 0.730 mm⁻¹

Dimension du cristal : 0.3×0.5×0.5 mm³

θ intervalles : 5.13 à 23.26°

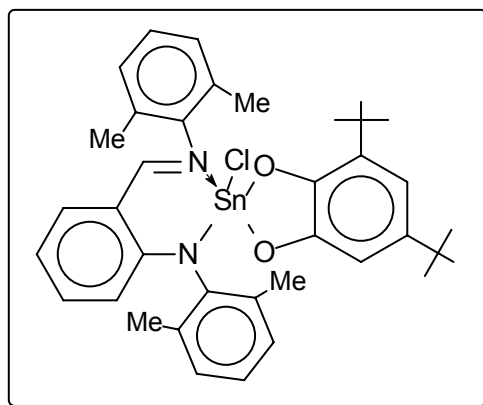
Nombre de réflexion mesurées : 21073

Nombre de réflexions indépendantes : 6843

21073 réflexions (6843 indépendantes, $R_{\text{int}} = 0.05584$) ont été mesurées. Le plus grand résidu de densité électronique était : 0.417 e Å⁻³, R_1 (pour $F > 2\sigma(F)$) = 0.0382 et $wR_2 = 0.0754$ (toutes les données). Toutes les données de cette structure ont été mesurées à basse température à l'aide d'un diffractomètre Bruker-AXS CCD 1000 avec une radiation MoK α (λ : 0.71073 Å). La structure a été résolue par des méthodes directes (SHELXS-97)¹⁶ et tous les atomes autres qu'hydrogène ont été affinés anisotropiquement en utilisant la méthode des moindres carrés sur F^2 ¹⁷.

Action de la 3,5-di-tert-butyl-orthoquinone sur 33a

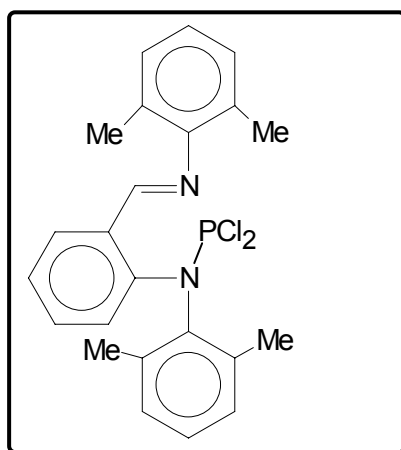
A 0.20 g (0.41 mmol) de **33a** dissous dans 6 mL de THF est ajouté 0.06 g (0.25 mmol) de 3,5-di-tert-butylorthoquinone dans 4 mL de THF à température ambiante. Le mélange est laissé sous agitation durant 2 heures. La solution est concentrée sous pression réduite. Le résidu vert est traité par du pentane. Après filtration et séchage, le précipité jaune ainsi obtenu est analysé. Le spectre par RMN du proton montre la formation du ligand de départ et de traces de cycloadduit confirmées en spectrométrie de masse.



Masse (IE, 70eV) m/z : $[M]^+ = 702$ (3%)

Action de PCl_3 sur le germylène **32a**

Dans un tube de Schlenk contenant 0.22 g (0.50 mmol) de **32a** dans 6 mL de THF sont ajoutées à température ambiante, 0.05 mL (0.5 mmol) de PCl_3 dans 4 mL de THF. La solution est laissée sous agitation pendant une nuit à température ambiante. La solution jaune est évaporée à sec. Le résidu est lavé par 10 mL de pentane. Un précipité orange est obtenu après séchage sous pression réduite. L'analyse par RMN du phosphore 31 montre la présence de plusieurs produits, dont un signal à 163.97 ppm pouvant correspondre au composé **36a**



RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (CDCl_3): 163.97 (s)

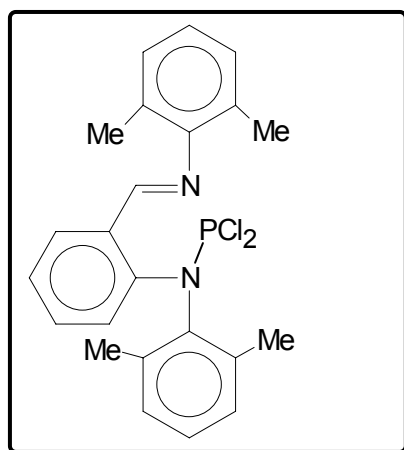
Masse (IE, 70eV) m/z :

$$[M]^+ = 393 (3\%)$$

$$[M-Cl]^+ = 358 (3\%)$$

ortho-C₆H₄{NPCl₂(C₆H₃Me₂)}(CH=NC₆H₃Me₂)

Dans un tube de Schlenk contenant 0.20 g (0.61 mmol) de **31a** dans 6 mL d'éther sont additionnées à 0°C, 0.68 mmol de *n*-BuLi (1.6 M) dans l'hexane. La solution est laissée sous agitation pendant 30 mn à 0°C, elle est ensuite refroidie à -78°C et 0.08 g (0.61 mmol) de PCl₃ dans 4 mL d'éther est ajouté. Après une heure d'agitation, le mélange est filtré. Le résidu est lavé par 10 mL de pentane. Une poudre orange est obtenue après séchage sous pression réduite (0.20 g, 76%).



P.F : 125°C

RMN ¹H (CDCl₃):

2.22 (s, 6H, (CH₃))

2.26 (s, 6H, (CH₃))

7.02-7.28 (m, 10H, C₆H₄, C₆H₃)

8.46 (s, 1H, HC=N)

RMN ³¹P{H} (CDCl₃): 161.85

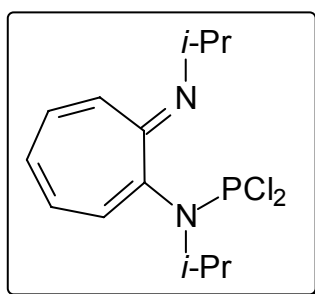
Masse (IE, 70eV) m/z :

$$[M]^+ = 428 \text{ (15\%)} \\ [M-Cl]^+ = 393 \text{ (13\%)}$$

Chlorophosphine à ligand aminotroponiminate

- Action de l'aminolithien sur PCl_3

Le *n*-BuLi (2.0 mmol, à 1.6 M) dans l'hexane est additionné goutte à goutte à 0 °C à 0.34 g (1.60 mmol) d'aminotroponimine dans 30 mL d'éther. Après 30 mn sous agitation magnétique, pendant lesquelles on laisse revenir le milieu réactionnel à température ambiante la solution est additionnée lentement à -78 °C à 0.22 g (1.60 mmol) de PCl_3 dans 20 mL d'éther. La solution est filtrée après 3 heures d'agitation, le précipité est lavé à l'éther puis séché par évaporation à sec, **38** est obtenu sous forme d'une poudre jaune (0.34 g, 59%).



RMN 1H ($CDCl_3$):

1.52 (d, $J = 6.3$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$)
1.55 (d, $J = 6.3$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$)
4.00 (sept, $J = 6.8$ Hz, 1H, $CH(CH_3)_2$)
4.02 (sept, $J = 6.8$ Hz, 1H, $CH(CH_3)_2$)
6.82 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H, C_7H_5)
6.84 (t, $J = 9.0$ Hz, 1H, C_7H_5)
7.90 (t, $J = 9.0$ Hz, 2H, C_7H_5)
8.38-8.40 (m, 1H, C_7H_5)

RMN $^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$) : 160.95 ppm

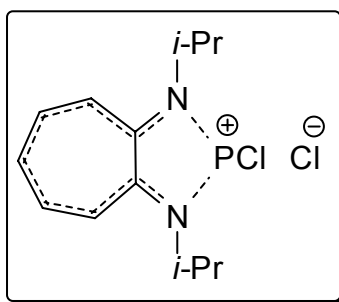
Masse (IE, 70eV) m/z :

$$[M]^+ = 304 \text{ (16\%)}$$

$$[M-CH_3]^+ = 289 \text{ (21\%)} \\ [M-Cl]^+ = 269 \text{ (7\%)}$$

- Action de Et₃N

Une solution de PCl₃ (0.34 g, 2.50 mmol) dans 5 mL de toluène est additionnée à température ambiante à un mélange de 0.25 g (2.50 mmol) de Et₃N et de 0.51 g (2.50 mmol) d'aminotroponimine dans 15 mL de toluène. La solution est filtrée après 3 heures d'agitation, le précipité est séché sous pression réduite puis dissous dans un minimum de CH₂Cl₂. Après une semaine au congélateur, on obtient 0.40 g (41%) des cristaux jaunes **37** que l'on peut isoler par filtration et séchage sous pression réduite.



P.F : 230°C

RMN ¹H (CDCl₃):

1.74 (dd, J = 1.8 Hz, J = 6.7 Hz, 12H, CH-CH₃)
4.88 (sept. d, J = 10.9 Hz, J = 6.7 Hz, 2H, CH-CH₃)
8.00 (t.d, J = 3.5 Hz, J = 9.3 Hz, 1H, H₅)
8.52 (t, J = 9.0 Hz, 2H, H₄, H₆)
8.62 (d.d, J = 2.1 Hz, J = 10.8 Hz, 2H, H₃, H₇)

RMN ¹³C (CDCl₃):

21.91 (d, J=21.8 Hz, CH-CH₃)
50.91 (d, J = 12.1 Hz, CH-CH₃)
127.56 (C₅), 136.85 (C₃, C₇), 144.44 (C₄, C₆)
155.74 (d, J = 14.3 Hz, C₂, C₈)

RMN ³¹P(CDCl₃):

134.47 ppm

Masse (IE, 70eV) m/z :

$$[M-Cl]^+ = 270 (16\%)$$

$$[M-Cl_2]^+ = 235 (42\%)$$

Analyse élémentaire: C₁₃H₁₉Cl₂N₂P

% Calculés: C, 43.10 ; H, 5.42 ; N, 7.18

% Trouvés: C, 43.29 ; H, 6.08 ; N, 7.45

Données cristallographiques :

Formule : C₁₄H₂₁Cl₄N₂P

Masse molaire : 390

Système cristallin : Triclinic

Groupe d'espace : P-1

a : 9.2570 (6) Å

b : 9.6340 (7) Å

c : 12.4169 (9) Å

α : 87.5380(10)°

β : 70.0600(10)°

γ : 62.1320(10)°

V : 911.17 (11) Å³

Z : 2

F (000) : 404

λ : 0.71073 Å

Densité : 1.422 Mg/m³

T : 173 (2) K

Coefficient d'absorption : 0.732 mm⁻¹

Dimension du cristal : 0.5×0.5×0.6 mm³

θ intervalles : 2.42 à 26.39°

Nombre de réflexion mesurées : 5306

Nombre de réflexions indépendantes : 3658

5306 réflexions (3658 indépendantes, $R_{\text{int}} = 0.0117$) ont été mesurées. Le plus grand résidu de densité électronique était : $0.446 \text{ e } \text{Å}^{-3}$, R_1 (pour $F > 2\sigma(F)$) = 0.0599 et $wR_2 = 0.0749$ (toutes les données). Toutes les données de cette structure ont été mesurées à basse température à l'aide d'un diffractomètre Brucker-AXS CCD 1000 avec une radiation $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda : 0.71073 \text{ \AA}$). La structure a été résolue par des méthodes directes (SHELXS-97)¹⁶ et tous les atomes autres qu'hydrogène ont été affinés anisotropiquement en utilisant la méthode des moindres carrés sur F^2 ¹⁷.

Références

- 1: (a) X. Liu, H. Xia, W. Gao, L. Ye, Y. Mu, Q. Su, Y. Ren, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 1216. (b) X. Liu, W. Gao, Y. Mu, G. Li, L. Ye, H. Xia, Y. Ren, S. Feng, *Organometallics* (2005) **24**, 1614.
- 2: P.G. Hayes, G.C. Welch, D.J.H. Emslie, C.L. Noack, W.E. Piers, M. Parvez, *Organometallics* (2003) **22**, 1577.
- 3: H. Gao, W. Guo, F. Bao, G. Gui, J. Zhang, F. Zhu, Q. Wu, *Organometallics* (2004) **23**, 6273.
- 4: H. Friebolin, “*Basic One and Two Dimensional NMR Spectroscopy*” VCH. New-York (1991) p. 263.
- 5: T. Fjeldberg, H. Hope, M.F. Lappert, P.P. Power, A.J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1983) 639.
- 6: K.M. Baines, W.G. Stibbs, *Coord. Chem. Rev.* (1995) **145**, 157.
- 7: M.N. Hansen, K. Niedenzu, J. Serwatowska, J. Serwatowski, K.R. Woodrum, *Inorg. Chem.* (1991) **30**, 866
- 8: Y. Ding, H.W. Roesky, M. Noltmeyer, H.-G. Schmidt, *Organometallics* (2001) **20**, 1190.
- 9: A.E. Ayers, H.V.R. Dias, *Inorg. Chem.* (2002) **41**, 3259.
- 10 : C.J. Carmalt, V. Lomeli, B.G. McBurnett, A.H. Cowley, *Chem Commun.* (1997) 2095.
- 11: M.K. Denk, S. Gupta, A.J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 41.
- 12: K.W. Muir, J.F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1971) 1405.
- 13: G. Reeske, C.R. Hoberg, N.J. Hill, A.H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* (2006) **128**, 2800.
- 14: M. Sanchez, M.-R. Mazières, L. Lamandé ; R. Wolf, dans “*Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*” Georg Thieme Verlag (1990) vol. **1**, p. 129.
- 15: A.H. Cowley, M. Lattman, J.C. Wilburn, *Inorg. Chem.* (1981) **20**, 2916.
- 16: G.M. Sheldrick *Acta Crystallogr.* (1990) **A46**, 467.
- 17: SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, G.M. Sheldrick, University of Göttingen (1997).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Au cours de ce travail, nous sommes intéressés à la synthèse, à la caractérisation et à l'étude de la réactivité de nouvelles espèces divalentes du groupe 14 (germylènes et stannylènes) présentant une grande variété de ligands allant des motifs cyclopentadiényles aux amino-iminates.

Nous avons tout d'abord préparé les premiers hétérobimétallocènes comportant un métal de transition et un élément du groupe 14. Le groupement ferrocényle, bien connu pour son effet inductif donneur, stabilise fortement ces complexes sous leur forme monomère. Leur étude physicochimique ainsi que leur étude structurale par diffraction des rayons X montre qu'ils conservent une des caractéristiques principales des métallocènes du groupe 14 à savoir une structure π -liée de forme coudée.

Ils présentent une grande réactivité vis-à-vis des dérivés électrophiles notamment le 3,5-di-*t*-butyl catéchol qui conduit à une rupture protique des liaisons cyclopentadiényles-métal 14. L'influence du groupement ferrocényle apparaît surtout dans le cas des réactions avec la 3,5-di-*t*-butylorthoquinone. Nous avons observé pour la première fois deux réactions compétitives de cycloadditions, l'une avec le centre métallé et la deuxième avec le ligand. Enfin, des réactions en présence de tétrafluoroborate de ferrocénium montrent l'aptitude de ces molécules à donner un électron en réduisant le ferrocénium en ferrocène.

Nous avons ensuite étudié l'influence du groupement ferrocényle dans le cas des germylènes N-hétérocycliques. Deux cas ont été envisagés : ce ligand est lié à l'atome d'azote par l'intermédiaire d'un motif méthylène (CH_2) ou directement.

Ces réactions d'hétérocyclisation ont tout d'abord été mises au point dans le cas simple de composés tétravalents. Toute une série de nouveaux cycloadduits (Si, Ge) a été ainsi obtenue et caractérisée par voie physicochimique. L'extension aux dérivés divalents s'est avérée plus complexe. Seuls les polymères, issus vraisemblablement des réactions de substitution intermoléculaires, ont pu être isolés.

Dans la dernière partie de ce mémoire, nous avons développé une nouvelle approche de stabilisation de ces espèces divalentes par complexation. Pour cela, nous avons choisi des ligands de type amino ou céto iminates comprenant une fonction amine, un groupement imino ou carbonyle complexant et un système π -conjugué.

Nous avons pu ainsi synthétiser les premiers chloro-germylène et chlorostannylène à ligand aminotroponate et montrer que ce ligand offrait les mêmes possibilités de stabilisation par complexation intramoléculaire et conjugaison avec un système π que le ligand aminotroponimate beaucoup plus connu.

Une extension aux ligands di-aminotroponates et di-aminotroponimates pontés a également été réalisée. Les chloro-germylènes pontés ont été obtenus de façon exclusive confirmant l'aptitude de ces ligands à servir d'alternatives aux cyclopentadiényles pour des ansa-métallocènes. Des effets stabilisants comparables ont été observés à partir des derniers ligands utilisés, les anilido-iminates.

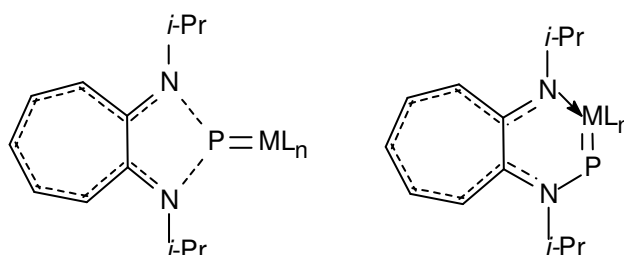
L'étude physicochimique de ces composés ainsi que l'étude structurale par diffraction des rayons X d'un chlorogermylène a mis en évidence une parfaite délocalisation électronique sur les ligands ce qui laisse envisager une électrophilie accrue du centre métallé divalent. Ils conservent cependant ce caractère divalent comme le montre leurs réactions de cycloaddition avec la 3,5-di-tert-butylorthoquinone.

A partir des chlorogermylènes à ligand anilido-imate, des réactions inédites d'échange du centre métallé par la trichlorophosphine ont conduit aux dichlorophosphines correspondantes précurseurs potentiels de phosphinidènes. Une extension de cette étude à de nouvelles dichlorophosphines à ligand aminotroponimate a également permis d'accéder aux premières phosphines à ligand cationique.

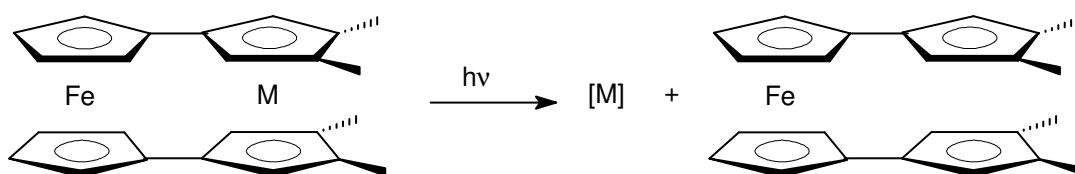
Perspectives

Jusqu'à présent, les phosphinidènes, analogues phosphorés des carbènes, n'existent pas à l'état libre, seule la complexation principalement avec des métaux de transition a permis de les stabiliser et d'isoler dans certains cas les complexes correspondants. Les derniers ligands que nous avons utilisés, les amino-iminates offrent la possibilité de stabilisation de ces phosphinidènes soit cinétique par des substituants encombrants soit thermodynamique par complexation intramoléculaire et conjugaison avec un système aromatique. De plus, ces

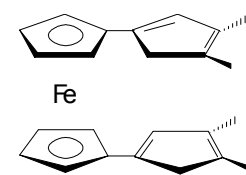
molécules comportant des atomes de phosphore à basse coordination mono- ou di-coordonné présentent des propriétés électroniques (π -acceptrices) tout à fait originales et dans le cas des phosphinidènes, ces caractéristiques n'ont jamais été exploitées en catalyse. Ces ligands phosphinidènes devraient induire des effets particulièrement intéressants aussi bien au niveau de l'activité que de la sélectivité des catalyseurs.



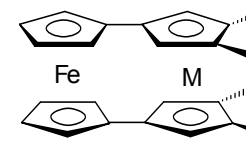
Dans un autre domaine, les premiers tests de réactivité des hétérométalloènes ont mis en évidence une grande labilité des ligands ferrocényles avec libération du métal 14 (Ge, Sn). Nous envisageons de mettre à profit cette propriété pour l'obtention de nanoparticules de métaux 14. Jusqu'à présent, l'accès à des nanoparticules de germanium exigeait des conditions de réaction assez drastiques (haute température et haute pression, agents de réduction puissants...). Les synthèses s'effectuaient à partir de germanes ou de chlorogermanes et la purification était assez difficile (présence résiduelle d'halogènes ou de métal réducteurs comme le lithium). Nous proposons une nouvelle stratégie d'accès à partir des espèces divalentes du groupe 14 dans des conditions beaucoup plus douces. De plus, la grande solubilité du substituant ferrocényle permettra d'éviter la contamination de ces nanoparticules :



NUMEROS DES COMPOSES

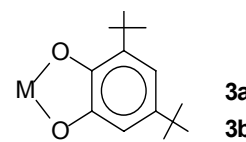


1



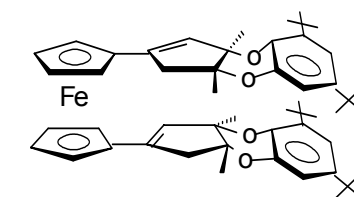
2a: M= Ge
2b: M= Sn

2

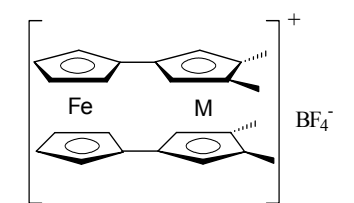


3a: M= Ge
3b: M= Sn

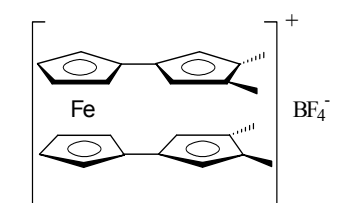
3



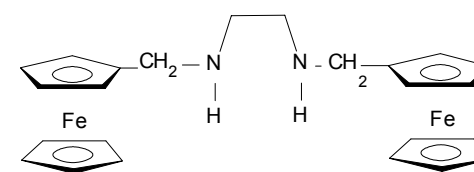
4



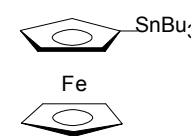
5



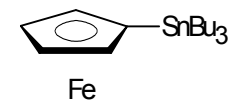
6



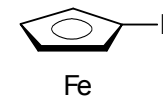
7



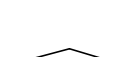
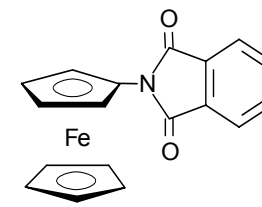
8



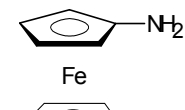
9



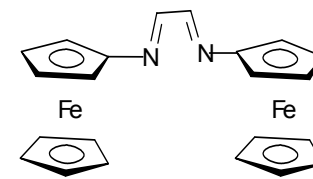
10



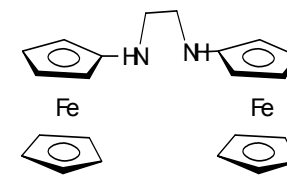
11



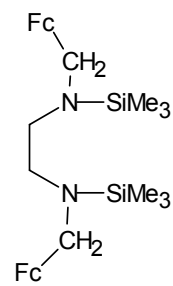
12



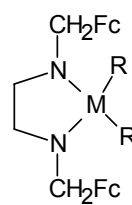
13



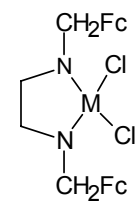
14



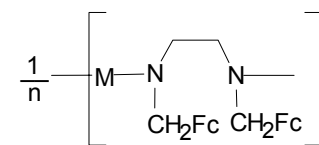
15



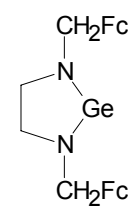
16



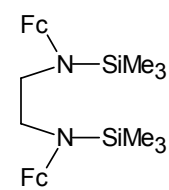
17



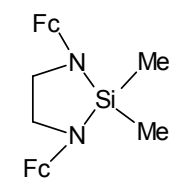
18



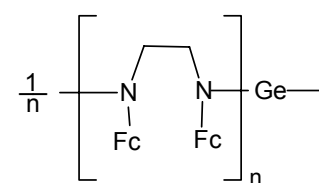
19



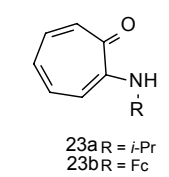
20



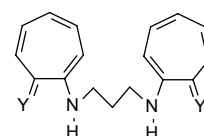
21



22

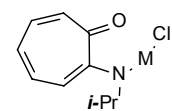


23



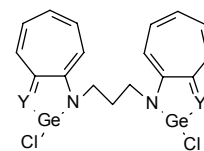
24a Y = N-*i*-Pr
24b Y = O

24



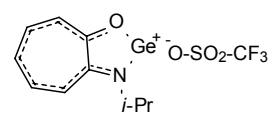
25a M = Ge
25b M = Sn

25

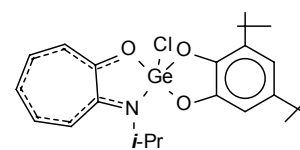


26a, Y = N-*i*-Pr
26b, Y = O

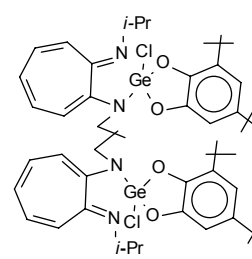
26



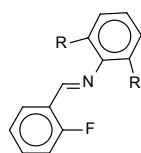
27



28

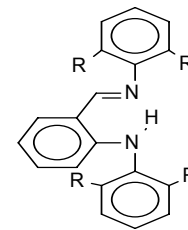


29



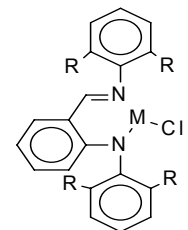
30a R = Me
30b R = *i*-Pr

30



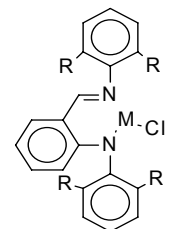
31a R= Me
31b R= *i*-Pr

31



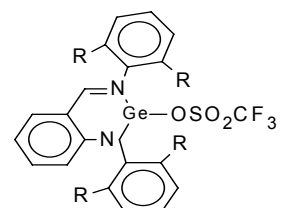
32a R= Me, M= Ge
32b R= *i*-Pr, M= Ge

32



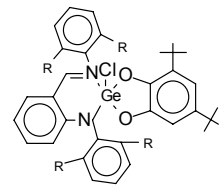
33a R= Me, M= Sn
33b R= *i*-Pr, M= Sn

33



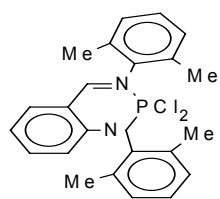
34a R= Me
34b R= *i*-Pr

34

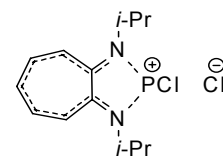


35a R= Me
35b R= *i*-Pr

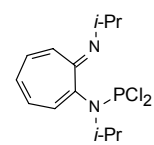
35



36



37



38

Hétérométalloènes et espèces divalentes N-hétérocycliques

du groupe 14 (Ge, Sn)

Ce travail concerne l'étude de nouvelles espèces divalentes du groupe 14 (germanium et étain). Il s'agissait de développer de nouvelles stratégies de stabilisation (structures de type ferrocène ou complexation intramoléculaire) et de contrôler la réactivité des centres des divalents.

Le premier chapitre porte sur l'étude des premiers hétérobimétalloènes comprenant un métal de transition et un élément du groupe 14 reliés par des cyclopentadiényles. Une étude physicochimique approfondie (RMN multi noyaux, ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn , spectrométrie de masse et étude structurale par diffraction des rayons X) a permis de mettre en évidence la structure π -liée coudée très particulière de ces métalloènes du groupe 14. Les premiers tests de réactivité (réaction avec des électrophiles, réaction par transfert monoélectronique) ont confirmé que l'introduction de groupement ferrocényle induisait non seulement une forte stabilisation mais également une réactivité particulière du métal 14 en facilitant le départ du ligand. Ces particularités pourraient en faire de bons précurseurs de nanoparticules de germanium ou d'étain.

Dans le deuxième chapitre, nous avons tenté la stabilisation des germylènes N-hétérocycliques qui sont les analogues des carbènes d'Arduengo par l'introduction d'un groupement ferrocényle soit directement sur l'atome d'azote soit par l'intermédiaire d'un groupement méthylène. Alors que les cycloadduits sont facilement obtenus à partir de dichlorures de germanium IV, seules les formes polymères ont été observées en série de métal 14 divalent.

Dans les troisième et quatrième chapitres, nous avons développé une extension de cette étude à des ligands offrant des possibilités de complexation intramoléculaire et de délocalisation électronique. Dans un premier temps, nous avons montré la stabilisation de germylène et stannylène par le ligand aminotroponate et pu accéder aux premiers digermylènes à ligand di-aminotroponate et di-aminotroponimate pontés. Des effets stabilisants comparables ont été observés à partir des derniers ligands utilisés, les anilido-iminates. Une étude physicochimique et structurale approfondie de tous ces nouveaux composés a mis en évidence une parfaite délocalisation électronique sur les ligands ce qui laisse envisager une électrophilie accrue du métal 14 divalent. Cependant, ils conservent leur caractère divalent comme le montre leur réaction avec une ortho-quinone. Une réaction inédite d'échange avec la trichlorophosphine permet d'accéder aux dichlorophosphines correspondantes qui sont des précurseurs potentiels de phosphinidènes.

Mots clés: germylène
stannylène
métalloènes du groupe 14
ligand azoté
système π -délocalisé