



HAL
open science

Des germylenes aux germynes : Synthèse et réactivité de ces analogues lourds des carbenes et des alcynes

Eric Bonnefille

► To cite this version:

Eric Bonnefille. Des germylenes aux germynes : Synthèse et réactivité de ces analogues lourds des carbenes et des alcynes. Autre. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2007. Français. NNT : . tel-00206319

HAL Id: tel-00206319

<https://theses.hal.science/tel-00206319v1>

Submitted on 17 Jan 2008

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.

N° d'identification:

THESE

Délivrée par
l'Université Toulouse III – Paul Sabatier

Doctorat de l'Université de Toulouse

Spécialité: Chimie supramoléculaire et macromoléculaire (Organométallique)

Par

Eric BONNEFILLE

DES GERMYLENES AUX GERMYNES : SYNTHÈSE ET REACTIVITE DE CES ANALOGUES LOURDS DES CARBENES ET DES ALCYNES

Soutenue publiquement le 26 septembre 2007
devant la commission d'examen composée de :

M. Eric Fouquet, Professeur à l'Université de Bordeaux 1	Rapporteur
M. Jean-Claude Guillemin, Directeur de Recherche au CNRS, Rennes	Rapporteur
M. Robert Martino, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse	Président
M. Jean-Marc Sotiropoulos, Chargé de Recherche au CNRS, Pau	
M. Claude Couret, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse	
M. Stéphane Mazières, Maître de Conférences à l'Université Paul Sabatier de Toulouse	

Recherches effectuées au Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée,
Université Paul Sabatier- 118, route de Narbonne- 31062 Toulouse Cedex 09

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (UMR 5069), de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, dirigé par le Docteur Antoine Baceiredo.

Je remercie M. Eric Fouquet, Professeur à l'Université de Bordeaux 1, et M. Jean-Claude Guillemin, Directeur de Recherche de l'Université de Rennes qui ont accepté de juger et de commenter ce travail en tant que rapporteurs.

Je suis également honoré de la participation à ce jury de M. Robert Martino, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse et M. Jean-Marc Sotiropoulos, Chargé de Recherche à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.

Je tiens à remercier et exprimer toute ma gratitude au Professeur Claude Couret et au Docteur Stéphane Mazières pour m'avoir encadré pendant ces trois années de thèse. Ils ont toujours été disponibles aussi bien pour répondre à mes nombreuses questions que pour me rassurer dans certains moments de doute. Je me rappelle de nos nombreuses réunions et de nos discussions animées et enrichissantes, autour de quelques spectres de RMN, ce qui nous a permis d'échanger nos points de vue et d'avancer dans nos investigations.

Je tiens aussi à témoigner toute ma reconnaissance au Docteur Nathalie Saffon et au Professeur Heinz Gornitzka qui ont réalisé les études de diffraction des rayons X.

J'adresse aussi mes remerciements aux personnels du service commun de RMN : Marc, Pierre, Yannick et Stéphane pour les études de RMN dynamique sur de nombreux composés.

Je remercie enfin les Docteurs Marie-Thérèse Maurette et Esther Oliveros, du laboratoire des Intéractions Moléculaires Réactivités Chimiques et Photochimiques de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, pour leur aide dans la compréhension des phénomènes de photolyse à basse température.

Je termine enfin par tous les thésards du LHFA mais aussi des autres laboratoires du Batiment 2R1, dont certains sont devenus de bons amis : Nelly, Sabine, Sonia, Cédric, Cyril, les Jérôme, Clément, Romain, Vincent, Laurent.....

Enfin, je remercie ma famille et mes parents pour m'avoir soutenu pendant toutes mes années d'études mais aussi pour avoir supporté mon caractère de « râleur ».

Ces trois années de thèse ont été sous le signe de la recherche, à la fois scientifique mais aussi du bonheur personnel que j'ai trouvé auprès de ma Caro.

« Aux arts les meilleurs vont les meilleurs des hommes. Et notre Gorgias est le meilleur et l'art qui est le sien et le plus beau de tous... »

Platon

« L'invention scientifique réside dans la création d'une hypothèse heureuse et féconde ; elle est donnée par le génie même du savant qui l'a créée. »

Claude Bernard

« Des scientifiques ont réussi à croiser un ver de terre et un hérisson : ils ont obtenu vingt centimètres de fil de fer barbelé. »

Anonyme

Sommaire

Abréviations	11
Introduction	13
Chapitre I : Mise au point bibliographique des dérivés triplement liés du groupe 14	17
I. Dérivés triplement liés du type $-M\equiv M-$ ($M_{14} = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$)	19
I.1. La liaison $-\text{Pb}\equiv\text{Pb}-$	22
I.2. Cas de la liaison $-\text{Ge}\equiv\text{Ge}-$	24
I.3. Cas de la liaison $-\text{Sn}\equiv\text{Sn}-$	33
I.4. Cas de la liaison $-\text{Si}\equiv\text{Si}-$	37
II. Dérivés triplement liés du type $-M_{14}\equiv\text{C}-$ ($M_{14} = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$)	45
II.1. Cas de la liaison $-\text{Si}\equiv\text{C}-$	45
II.2. Cas de la liaison $-\text{Ge}\equiv\text{C}-$	47
II.3. Cas de la liaison $-\text{Sn}\equiv\text{C}-$	50
III. Dérivés triplement liés du type $-M_{14}\equiv M_{\text{T}}-$	51
IV. Conclusion	61
Stratégie de Synthèse	63
Chapitre II : Germylènes monomères oxygénés	67
I. Introduction	69
II. Choix du ligand	70
III. Synthèse et réactivité des complexes dimésityloxygermylène-amine	71
III.1. Mise au point bibliographique	71
III.2. Synthèses des complexes dimésityloxygermylène-amine	72
III.3. Réactivité des complexes dimésityloxygermylène-amine	77
III.3.1. Réactivité vis à vis d'un diène	77
III.3.2. Réactions d'insertion	78
III.3.2.1. Insertion dans la liaison carbone-iode de l'iodométhane	78
III.3.2.2. Insertion dans une liaison soufre-soufre d'un disulfure	79
III.3.2.3. Insertion dans une liaison oxygène-oxygène d'un peroxyde	81
III.3.3. Réaction vis-à-vis d'un acide de Lewis	82
III.3.4. Réaction vis-à-vis d'un alcyne	83
III.4. Conclusion	90
IV. Synthèses et réactivité des complexes chloromésityloxygermylène-amine	90
IV.1. Synthèse des complexes chloromésityloxygermylène-amine	90
IV.2. Réactivité des complexes chloromésityloxygermylène-amine	91
V. Essai d'obtention du mésityloxydiazogermylène	92
V.1. Synthèse du mésityloxydiazogermylène	92
V.2. Caractérisation du composé 20	93
V.2.1. RMN ^1H	93
V.2.2. Infra-rouge	94
V.2.3. UV-Vis	94
V.2.4. RMN ^{13}C	95
V.3. Etude de la décomposition du composé 20	95
V.3.1. Tentative de décomposition photochimique du composé 20	96

V.3.2.	Etude de la décomposition du diazogermylène catalysée par les métaux....	96
V.4.	RMN 2D.....	97
VI.	Conclusion.....	103
Chapitre III :	Etude d'un diazogermylène.....	105
I.	Introduction.....	107
II.	Synthèse du chlorogermylène.....	108
II.1.	Choix du ligand.....	108
II.2.	Synthèse et caractérisation du chlorogermylène 21.....	109
II.2.1.	Synthèse du chlorogermylène 21.....	109
II.2.2.	Caractérisation du chlorogermylène 21.....	110
II.2.2.1.	RMN du proton.....	110
II.2.2.2.	Etude de 21 par diffraction des rayons X.....	111
III.	Synthèse et caractérisation du diazogermylène 22.....	115
III.1.	Synthèse du diazogermylène 22.....	115
III.2.	Caractérisation du diazogermylène 22.....	117
III.2.1.	Etude de RMN.....	117
III.2.1.1.	RMN ¹ H.....	118
III.2.1.2.	RMN ¹³ C.....	118
III.2.1.3.	RMN 2D (¹ H/ ¹³ C).....	119
III.2.2.	Etude IR.....	120
III.2.3.	Etude UV.....	121
III.2.4.	Etude de diffraction des rayons X.....	121
III.3.	Réactivité photochimique du diazogermylène 22.....	124
III.3.1.	Décomposition photochimique sans agent de piégeage.....	124
III.3.2.	Décomposition photochimique avec agent de piégeage : un alcool.....	126
III.3.2.1.	Piégeage de la triple liaison.....	126
III.3.2.2.	Etude mécanistique du piégeage du germyne.....	128
III.3.2.3.	Essai de photolyse du diazogermylène 22 à basse température.....	132
III.3.3.	Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques.....	133
III.4.	Synthèse du complexe diazogermylène-tungstène pentacarbonyle.....	135
III.4.1.	Synthèse du complexe chlorogermylène-tungstène pentacarbonyle 27.....	135
III.4.2.	Synthèse du complexe diazogermylène-tungstène pentacarbonyle.....	139
III.4.2.1.	Synthèse et caractérisation de 28	139
III.4.2.2.	Décomposition photochimique.....	143
IV.	Conclusion et Perspective.....	145
Chapitre IV :	Oxydation des halogéno- et diazo-germylènes par les éléments du groupe 16	147
I.	Introduction.....	149
II.	Mise au point bibliographique.....	151
III.	Réactivité du chlorogermylène 21 vis à vis des éléments du groupe 16.....	154
III.1.	Synthèse de la chlorogermathione 29.....	154
III.2.	Synthèse de la chlorogermasélénone 30.....	155
III.3.	Essai d'obtention de la chlorogermatellurone.....	156
III.4.	Comparaison des synthèses des composés 29 et 30.....	157
IV.	Réactivité du diazogermylène 22.....	157
IV.1.	Etude de la diazogermathione 31.....	158
IV.1.1.	Synthèse et caractérisation de 31.....	158

IV.1.2.	Etude de RMN dynamique de la diazogermathione 31.....	162
IV.1.3.	Décomposition photochimique et thermique	174
IV.1.3.1.	Décomposition photochimique	174
IV.1.3.2.	Décomposition thermique	175
IV.1.4.	Réactivité de la diazogermathione vis-à-vis de l'eau.....	179
IV.2.	Etude de la diazogermasélénone 38	183
IV.2.1.	Synthèse et caractérisation de 38.....	183
IV.2.2.	Décomposition photochimique et thermique de 38.....	184
IV.2.2.1.	Décomposition photochimique de 38.....	184
IV.2.2.2.	Décomposition thermique de 38	184
IV.3.	Synthèse de la diazogermetellurone 40	185
V.	Conclusion.....	186
CHAPITRE V : Equivalent synthétique d'une germanone.....		187
I.	Introduction	189
II.	Etude bibliographique des germanones.....	190
II.1.	Les germanones citées en tant qu'intermédiaires.....	190
II.2.	Les exemples de germanones stabilisées.....	192
II.3.	Les résultats issus des calculs théoriques	194
III.	Vers la synthèse d'une germanone $Ar_2Ge=O$ [$Ar = 2,6-(CH_2NiPr_2)_2C_6H_3$]	195
III.1.	Synthèse du précurseur Ar_2GeOMe_2	196
III.2.	Synthèse du fluorohydroxygermane $Ar_2Ge(F)OH$ 42.....	197
III.3.	Synthèse de $Ar_2GeF(OLi)$ 43	200
IV.	Réactivité du lithien $Ar_2GeF(OLi)$	202
IV.1.	Réaction d'hydrolyse.....	202
IV.2.	Réactivité de type germanone	205
V.	Synthèse du complexe $Ar_2Ge(F)OLi$ -éther couronne	206
VI.	Conclusion.....	213
Conclusion générale		215
Partie expérimentale		219
I.	Procédures générales	221
I.1.	Préparation	221
I.2.	Appareillage	221
I.3.	Synthèse du dichlorogermylène-dioxane	221
II.	Germylènes oxygénés	222
II.1.	Complexes dimésityloxygermylène-amine	222
II.1.1.	Synthèse du dimésityloxygermylène-triéthylamine (1)	222
II.1.2.	Synthèse du dimésityloxygermylène-diéthylamine (2).....	222
II.1.3.	Synthèse du dimésityloxygermylène-diisopropylamine (3).....	223
II.1.4.	Synthèse du dimésityloxygermylène-tétraméthyléthylènediamine (4)	223
II.1.5.	Synthèse du dimésityloxygermylène-1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane (5) ..	224
II.1.6.	Synthèse du dimésityloxygermylène-dicyclohexylamine (6)	224
II.2.	Réactivité des complexes dimésityloxygermylène-amine	225
II.2.1.	Synthèse du dimésityloxygermacyclopent-3-ène (7)	225
II.2.2.	Synthèse du l'iododimésityloxyméthylgermane (8)	225
II.2.3.	Synthèse du dimésityloxydiméthylthiogermane (9).....	225
II.2.4.	Synthèse du dimésityloxybis(triméthylsilyloxy)germane (10)	226

II.2.5.	Synthèse du dimésityloxygermylène-trichloroborane (11)	227
II.2.6.	Formation des alcènes germaniés 12 et 13	227
II.3.	Synthèse des complexes chloromésityloxygermylène-amine	228
II.3.1.	Synthèse du chloromésityloxygermylène-triéthylamine (15)	228
II.3.2.	Synthèse du chloromésityloxygermylène-diéthylamine (16).....	228
II.3.3.	Synthèse du chloromésityloxygermylène-tétraméthyléthylènediamine (17) 229	
II.3.4.	Synthèse du chloromésityloxygermacyclopent-3-ène (18)	229
II.4.	Essai de synthèse du mésityloxydiazogermylène 20.....	229
III.	Etude du chlorogermylène et du diazogermylène	230
III.1.	Synthèse halogénure ArBr	230
III.1.1.	Synthèse du 3,5-di-tert-butyltoluène	230
III.1.2.	Synthèse du 2-méthyl-4,6-di-tert-butylbromobenzène.....	231
III.1.3.	Synthèse du 2-bromo-1-bromométhyl-3,5-di-tert-butylbenzène	231
III.1.4.	Synthèse du 1-bromo-2-(diisopropylamino)méthyl-4,6-di-tert-butylbenzène 232	
III.2.	Synthèse de ArGeCl : 1-chloro-1-[2-(diisopropylamino)méthyl-4,6-di-tert- butylbenzène]germylène 21	232
III.3.	Synthèse du ArGe(CN ₂)SiMe ₃ : 1-[2-(diisopropylamino)méthyl-4,6-di-tert- butylbenzène]germylène 22	233
III.4.	Piégeage du germyne	234
III.4.1.	ArGe(OtBu)(OH)CH ₂ SiMe ₃ 24	234
III.4.2.	ArGe(OH) ₂ CH ₂ SiMe ₃ 25	234
III.5.	Complexation au tungstène pentacarbonyle.....	235
III.5.1.	Synthèse de ArGeCl.W(CO) ₅ (27).....	235
III.5.2.	Synthèse du diazogermylène.W(CO) ₅ (28).....	236
IV.	Synthèse des composés doublement liés Ge=X (X = S, Se, Te).....	236
IV.1.	Réactivité du chlorogermylène vis à vis des éléments du groupe 16.....	236
IV.1.1.	Synthèse de la chlorogermathione (29).....	236
IV.1.2.	Synthèse de la chlorogermasélénone (30).....	237
IV.2.	Réactivité de la diazogermathione	238
IV.2.1.	Synthèse de la diazogermathione (31)	238
IV.2.2.	Produit de thermolyse de la diazogermathione (32).....	238
IV.2.3.	Produit d'hydrolyse de la diazogermathione (33)	239
IV.2.4.	Produit de thermolyse de 33 (34)	239
IV.2.5.	Synthèse de la diazogermasélenone (35)	240
IV.2.6.	Produit de thermolyse de la diazogersélenone (36)	241
IV.2.7.	Synthèse de la diazogermetellurone (37)	241
V.	Equivalent synthétique d'une germanone	242
V.1.	Synthèse du ligand	242
V.1.1.	Synthèse du 1-bromo-2,6-bis(bromométhyl)benzène	242
V.1.2.	Synthèse du 1-bromo-2,6-bis[(diisopropylamino)méthyl]benzène.....	242
V.2.	Synthèse de Ar ₂ Ge(OMe) ₂ (41).....	243
V.3.	Synthèse de Ar ₂ GeFOH (42).....	243
V.4.	Synthèse de Ar ₂ GeF(OLi) (43)	244
V.4.1.	Synthèse du gem-diol Ar ₂ Ge(OH) ₂ (45)	244
V.4.2.	Synthèse de Ar ₂ GeOHtBu (46)	245
V.4.3.	Synthèse de Ar ₂ Ge(OMe)OH (47)	246
V.4.4.	Synthèse de Ar ₂ Ge(F)OSiMe ₃ (48).....	246
V.5.	Synthèse de Ar ₂ GeFOLi-crown 12-4 (49)	247

Annexe	249
Bibliographie.....	265

Abréviations

Cet avertissement concerne les abréviations employées tout au long du manuscrit et permet d'en constituer un répertoire.

▪ Pour les formules des composés:

Me: méthyle, Et: éthyle; *i*Pr: isopropyle, *t*Bu: *tert*-butyle, Ph: phényle

Cp: cyclopentadiényle

Mes: 2,4,6-triméthylphényle

Trip: 2,4,6-triisopropylphényle

Tbt: 2,4,6-tris[bis(triméthylsilyl)méthyl]phényle

Dipp: 2,6-diisopropylphényle

Mamx: 2,4-di-*tert*-butyl-6-(*N,N*-diméthylaminométhyl)phényle

*t*Bomx: 2,4-di-*tert*-butyl-6-(*tert*-butoxyméthyl)phényle

*i*Pomx: 2,4-di-*tert*-butyl-6-(isopropoxyméthyl)phényle

Triph: bis(2,4,6-triphényl)phényle

Bisap: 2,6-bis(1-naphtyl)phényle

Dep: 2,6-diéthylphényle

Dppe: 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane

Dippe: 1,2-bis(diisopropylphosphino)éthane

THF: tétrahydrofurane

AIBN: 2,2'-azobis-(2-méthylpropionitrile)

Ar: 2,6-bis[(dialkylamino)méthyl]phényle, alkyl = éthyle, isopropyle, cyclohexyle

Ar¹ = 2,6-Trip₂-C₆H₃

Ar² = 2,6-Dipp₂-C₆H₃

Ar* = 2,6-Ph₂-C₆H₃

▪ Pour les techniques:

RMN: Résonance magnétique nucléaire

SM: Spectrométrie de masse, en impact électronique (IE) ou en ionisation chimique (IC)

IR: Infrarouge

PF: point de fusion (dec: décomposition)

En Résonance magnétique nucléaire (multiplicité du signal): **s** pour singulet, **d** pour doublet, **t** pour triplet, **q** pour quadruplet, **sept** pour septuplet, **m** pour multiplet. Les constantes de couplage sont notées **J** et indexées selon le type de noyaux couplés.

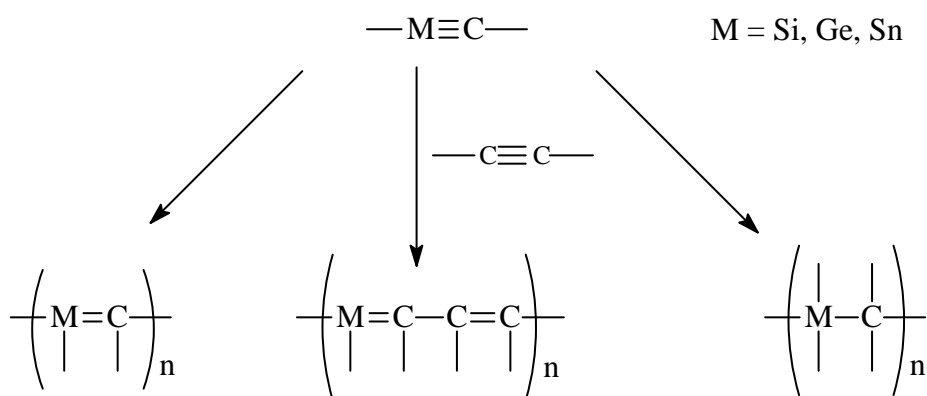
La position des substituants sur un cycle aromatique est indiquée par une numérotation ou par les abréviations suivantes: **o** pour ortho, **m** pour méta, **p** pour para, **i** pour ipso.

Introduction

A ce jour, aucun métalla-alcyne : composé possédant une triple liaison élément lourd du groupe 14 (Si, Ge, Sn, Pb) et un carbone n'est connu. En revanche, les triples liaisons entre éléments lourds du groupe 14 sont structurellement caractérisées depuis le début des années 2000, jusqu'au disilyne de A. Sekiguchi publié dans Science en 2004.

L'obtention d'un nouveau type de liaison chimique impliquant un carbone et un hétéroélément reste un défi international. En effet, plusieurs groupes y travaillent ardemment tels que P. P. Power (USA), N. Tokitoh (Japon). Ces composés présentent un intérêt à la fois d'un point de vue fondamental et appliqué :

- nouveaux ligands pour la chimie des métaux de transition
- précurseurs de polymères organométalliques
- catalyse



La méthode de synthèse pour accéder aux metalla-alcynes que nous avons développée fait appel aux espèces carbéniques des éléments du groupe 14 et notamment à celle du germanium (germylène).

Le thème de cette thèse est donc axé sur l'obtention et l'étude des germa-alcynes présentant une triple liaison germanium-carbone.

Dans le premier chapitre, nous ferons une mise à jour bibliographique concernant les composés triplement liés impliquant un élément lourd du groupe 14.

Le deuxième chapitre traite de l'étude de la synthèse d'aryloxygermylènes, impliquant comme ligand le mésityloxy. L'étude de la réactivité de ces espèces est ensuite développée, avec comme objectif l'accès à une triple liaison germanium-carbone.

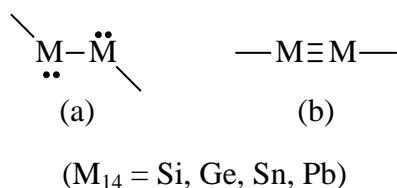
Le troisième chapitre est consacré à l'étude d'un nouveau diazogermylène en tant que précurseur du germyne : caractérisations physico-chimiques (RMN, RX...) et étude de sa réactivité photochimique. Le mécanisme de piégeage de la triple liaison est analysé.

Les deux derniers chapitres concernent une nouvelle voie d'obtention du germyne par une réaction de réarrangement de type Colvin à partir de composés doublement liés Ge=X (X = O, S, Se, Te). Dans cette partie, l'étude de composés analogues lourds des cétones, thiocétones, sélénones et tellurones sera développée.

Chapitre I : Mise au point bibliographique des dérivés triplement liés du groupe 14

I. Dérivés triplement liés du type $-M\equiv M-$ ($M_{14} = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$)

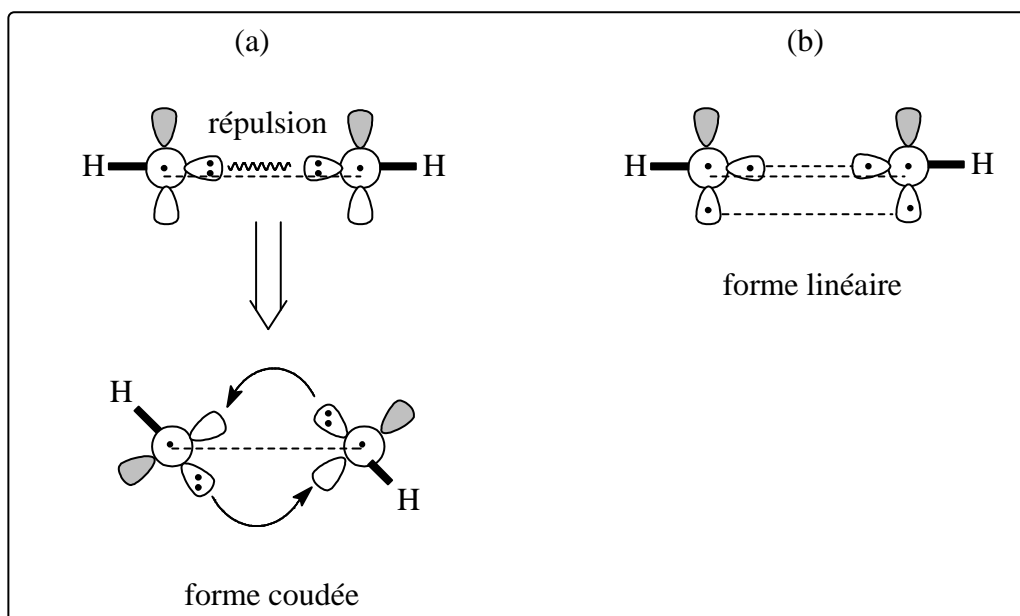
L'étude des composés stables à liaisons multiples impliquant des éléments du groupe 14 est l'un des thèmes centraux actuels de la chimie organométallique et inorganique [1]. L'une des raisons majeures de l'intérêt suscité est que les nouvelles découvertes bousculent les lois de la liaison chimique, et en particulier celles connues des classiques doubles liaisons et triples liaisons comme dans l'éthylène ou l'acétylène. Les structures et les propriétés originales de certains de ces composés ont engendré un vif débat sur la définition de la liaison chimique, toujours par comparaison avec les dérivés correspondants des éléments plus légers, entraînant la nécessité d'employer de nouveaux modèles de liaison. Parmi eux, une représentation du caractère de paire libre accentué des analogues alcènes et alcynes des groupes 13, 14 et de la liaison π ainsi affaiblie, conduit à l'écriture de deux formes canoniques (a) et (b):



Dans l'exemple donné ci-dessus de l'analogue alcyne du groupe 14, la forme diméthyne (b) est obtenue par conversion en deux liaisons π de la forme dimétalyne (a). Il apparaît qu'à l'inverse du cas de l'acétylène, la forme (a) est dominante; les calculs montrent par ailleurs, que cette dernière adopte une structure coudée trans ("trans-bent") plus favorable car le diméthyne, dans sa forme linéaire, subit de sévères effets répulsifs entre les paires libres présentes sur le métal M.

[1] a) P. P. Power, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 3463; b) S. Nagase, K. Kobayashi, N. Takagi, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 611, 264; c) P. Jutzi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 3797; d) U. Siemeling, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 831; e) P. P. Power, *Chem. Comm.*, **2003**, 2091.

La distance M-M est non seulement allongée dans le diméthyne mais pour éviter la répulsion, la structure coudée trans est adoptée entraînant un gain de stabilisation dû au transfert électronique donneur-accepteur matérialisé par les flèches sur le schéma suivant [2] :



Prenons maintenant les analogues alcènes du groupe 14 pour comprendre que de nouveaux systèmes de nomenclature et de modèles de liaison s'imposent pour décrire avec précision les caractéristiques physiques et chimiques de cette famille originale de composés. Cette nécessité concerne aussi bien les analogues des alcènes que des alcynes des groupes principaux.

[2] a) D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1976**, 261; b) P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Dalton Trans.*, **1976**, 2268; c) D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Shilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1986**, 2387.

Depuis la première synthèse en 1981 d'un composé stable présentant une double liaison silicium-silicium [3a], un disilène $R_2Si=SiR_2$, de nombreux représentants de cette classe de composés $>M=M<$ ont été décrits [3].

D'un côté, l'emploi du terme diméthylène, par analogie avec l'éthylène, apparaît justifié pour ces composés doublement liés puisque la stœchiométrie est la même et ils peuvent être décrits comme deux atomes M liés par deux liaisons datives [2a,b].

D'un autre côté, le mélange des niveaux orbitaux liants et antiliants (π et σ^*) dans ces éléments des groupes principaux diminue l'ordre de liaison ce qui se manifeste par un caractère de paire libre au niveau du métal et une distance métal-métal relativement longue, presque égale, voire supérieure à celle des simples liaisons. Il en résulte que les analogues éthylènes de l'étain et du plomb R_2EER_2 (R = alkyle encombré, aryle ou groupe silylé) [4a] et quelques-uns du germanium [4b] se dissocient en solution et la chimie de ces dimères faiblement associés possède peu de ressemblance avec celle des alcènes. De plus, la faiblesse de ces liaisons souligne bien le fait que la paire d'électrons reste localisée sur les deux atomes métalliques (forme (a)) ce qui ne correspond pas à la définition d'une liaison covalente classique avec un partage équitable des électrons entre les deux atomes. Le dilemme se situe donc dans le fait que pour préserver l'idée d'une double ou triple liaison formelle dans les

[3] a) R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343; b) R. West, *Pure Appl. Chem.*, **1984**, *56*, 163; c) G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.*, **1985**, *85*, 419; d) R. West, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1987**, *26*, 1201; e) G. Raabe, J. Michl, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Ed. by S. Patai, Z. Rappoport, Wiley, New York, **1989**, Part 2, Chap. 17; f) T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 902; g) M. Wendebruch, *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, *130*, 275; h) J. Escudié, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, J. Satgé, *J. Coord. Chem. Rev.*, **1994**, *130*, 427; i) R. Okazaki, R. West, *Adv. Organomet. Chem.*, **1996**, *39*, 231; j) K. M. Baines, W. G. Stibbs, *Adv. Organomet. Chem.*, **1996**, *39*, 275; k) A. G. Brooks, M. A. Brooks, *Adv. Organomet. Chem.*, **1996**, *39*, 71; l) M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, *35*, 829; m) P. P. Power, *J. Soc. Chem., Dalton Trans.*, **1998**, 2939; n) J. Escudié, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *178-180*, 565; o) M. Wendebruch, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 373; p) B. Twamley, C. D. Sofield, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 3357; q) J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, *Adv. Organomet. Chem.*, **1999**, *44*, 113; r) M. Kira, T. Iwamoto, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *611*, 236; s) N. Tokitoh, R. Okazaki, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *210*, 251; t) N. Tokitoh, R. Okazaki, *Adv. Organomet. Chem.*, **2001**, *47*, 121; u) M. Wendebruch, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Ed. by Z. Rappoport, Y. Apeloig, Wiley, Chichester, U.K., **2001**, Vol. 3, Chap. 5; v) R. West, *Polyhedron* **2002**, *21*, 467; w) M. Wendebruch, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *646*, 39; x) A. Sekiguchi, V. Ya. Lee, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 1429; y) M. Wendebruch, *Organometallics* **2003**, *22*, 4348; z) V. Ya. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallics* **2004**, *23*, 2822.

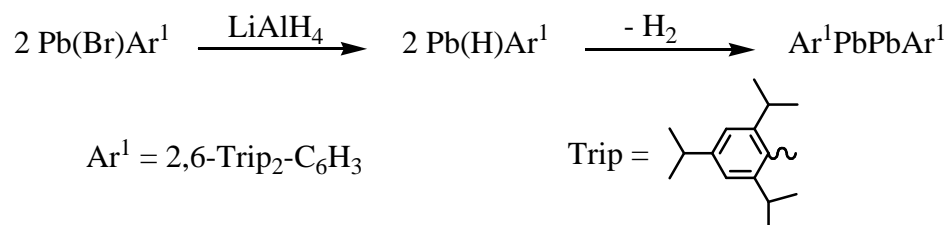
[4] a) K. W. Klinkhammer, T. F. Fässler, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 124; b) N. Tokitoh, K. Kishikawa, R. Okazaki, T. Sasamori, N. Nakata, N. Takeda, *Polyhedron* **2002**, *21*, 563.

analogues alcènes et alcynes des métaux, il faut abandonner le concept de liaisons multiples covalentes ainsi que la correspondance entre les énergies de liaisons, les distances de liaison et les ordres de liaison [1a].

La revue qui suit décrit l'état actuel des connaissances concernant les dérivés comportant une triple liaison incluant un élément du groupe 14. Cette présentation suit la chronologie d'apparition des différents modèles.

I.1. La liaison -Pb≡Pb-

En 2000, P. P. Power [5] publie le premier analogue alcyne du groupe 14 avec l'élément plomb $\text{Ar}^1\text{PbPbAr}^1$, obtenu par réduction du composé Ar^1PbBr où Ar^1 est le même groupement que celui utilisé par Robinson [6] pour la liaison multiple Ga-Ga:



Le dérivé hydrogéné Ar^1PbH est postulé comme intermédiaire dans la réaction, sa condensation avec élimination d'hydrogène aboutissant au composé $\text{Ar}^1\text{PbPbAr}^1$.

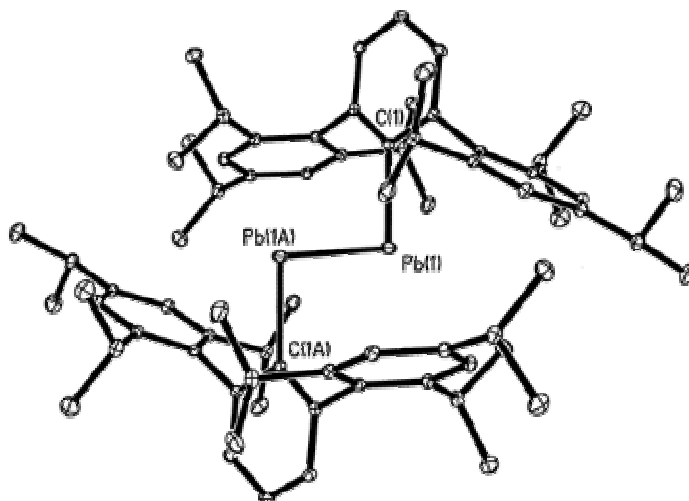
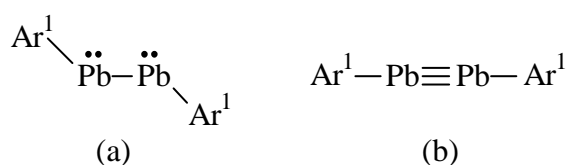


Figure 1: l'analogue diplombyne de P. P. Power

[5] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 3524.

[6] J. Su, X. -W. Li, R. C. Crittendon, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 5471.

L'analyse de la structure par diffraction des rayons X permet de connaître la distance Pb-Pb (3,1881(1) Å) qui est plus longue que la simple liaison standard dans les diplumbanes comme Ph₃Pb-PbPh₃ (2,844(4) Å) et l'angle PbPbC(ipsos) (94,26(4)°) proche de 90° qui indique une faible hybridation des orbitales de valence du plomb. Ces deux caractéristiques, associées à la structure fortement coudée trans, sont en faveur de la forme diplombylène (a) avec une paire libre d'électrons localisée sur chaque atome de plomb, plutôt que la forme acétylénique diplombylyne (b):



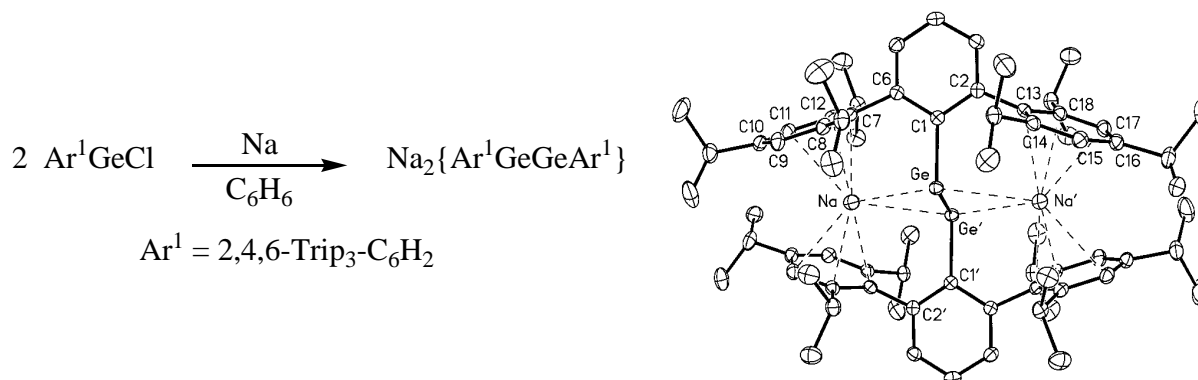
Suite aux résultats de P. P. Power, des calculs ab initio ont été réalisés en 2001 sur les composés Pb₂H₂ et Pb₂Ph₂ [7]. Dans le cas de Pb₂H₂, la forme à double pont hydrogène est donnée comme minimum sur la surface d'énergie potentielle alors que l'isomère vinylidène :Pb=PbH₂ est situé 18,1 kcal/mol plus haut et les formes coudées se situent à 17 et 25,5 kcal/mol également plus hautes en énergie. Tandis que dans le cas de Pb₂Ph₂, si la forme pontée est aussi le minimum, les formes coudées ne sont plus que 10 et 8 kcal/mol plus hautes en énergie. Par ailleurs, des calculs similaires effectués sur Ar*PbPbAr* avec Ar* = 2,6-Ph₂C₆H₃ ont conduit au minimum sur la surface d'énergie potentielle correspondant à la structure coudée trans (de type "trans-bent") ce qui n'était pas le cas pour les calculs précédents où celle-ci était plutôt un état de transition. Cette étude montre donc que l'effet stérique des substituants aryles Ar* non seulement stabilise énergétiquement la forme coudée par rapport aux autres isomères mais également contribue à ce qu'elle devienne un minimum sur la surface d'énergie potentielle. Par conséquent, ce résultat va dans le sens de la structure diplombylène de Ar¹PbPbAr¹.

[7] Y. Chen, M. Hartmann, M. Diedenhofen, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2052.

I.2. Cas de la liaison -Ge≡Ge-

En 1998, P. P. Power [8] décrit le composé $\text{Ar}^1\text{GeGeAr}^1$ qu'il présente comme étant le premier d'une nouvelle classe de composés à liaison multiple du groupe 14.

Cette espèce doublement réduite de forme $(\text{RMMR})^{2-} 2\text{Na}^+$ a été obtenue par la réaction suivante :



Dans cette molécule la liaison Ge-Ge est de 2,3943(13) Å, ce qui est légèrement plus court qu'une simple liaison standard germanium-germanium de 2,44 Å [9]. Mais elle se situe dans la gamme supérieure des distances Ge-Ge des digermènes connus (2,21-2,46 Å) [3]. En effet, le digermène 2,6-Trip₂H₃C₆(Me)GeGe(Me)C₆H₃-2,6-Trip₂, avec un encombrement stérique comparable, possède une distance Ge-Ge plus courte de 0,08 Å (2,3173(3) Å) [10]. Par ailleurs, les distances Ge-Na (3,121(3) et 3,074(3) Å) sont plus longues que celles correspondantes à une simple liaison (2,86 Å, prédite par la somme des rayons covalents des atomes de sodium et de germanium [8]), ce qui traduit plutôt une interaction plus faible. L'agencement -C-Ge-Ge-C- adopte une géométrie « trans-bent » avec un angle de 102,37(8)° pour les atomes Ge-Ge'-C(1).

Par la suite, les mêmes auteurs ont publié d'autres travaux concernant des espèces similaires, obtenues également par réduction et complexées par un ou deux atomes de sodium, potassium ou lithium [11]. Un comparatif des longueurs Ge-Ge obtenues donne une gamme assez étendue de 2,30889(8) Å à 2,455(9) Å. La première ayant une valeur proche d'une double liaison Ge=Ge et la dernière est plutôt perçue comme une simple liaison.

[8] L. Pu, M. O. Senge, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 12682.

[9] K. Baines, W. G. Stibbs, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, *145*, 157.

[10] M. Stender, L. Pu, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 1820.

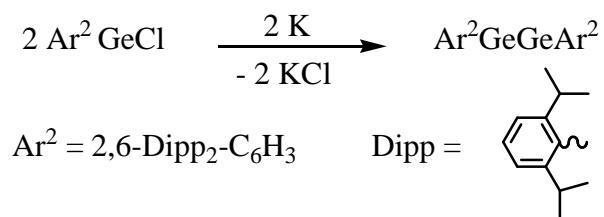
[11] L. Pu, A. D. Phillips, A. F. Richards, M. Stender, R. S. Simons, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 11626.

Les auteurs ne donnent pas d'ordre de liaison pour le premier décrit [11], mais on peut le situer raisonnablement plus proche de 1 que de 2.

Composés	Ge-Ge (Å)	Ge-Ge-C (°)	Références
NaAr ¹ GeGeAr ¹	2,3089(8)	114,2(1) 115,3(1)	11
NaAr ¹ GeGeAr ¹ Na	2,394(1)	102,37(8)	8
KAr ¹ GeGeAr ¹ K	2,3912(6)	112,14(7)	11
KAr ² GeGeAr ²	2,3331(4)	115,55(5) 112,59(5)	11
LiAr ² GeGeAr ² Li	2,455(9)	102,97(9)	11

Tableau 1 : distances et angles de digermynes ioniques

Par ailleurs, ce même groupe [12] a réussi, en 2002, à obtenir le premier analogue stable du germanium, non anionique Ar²GeGeAr² en utilisant le substituant aromatique 2,6-Dipp₂-C₆H₃:



La réduction du chlorogermyle Ar²GeCl par un équivalent de potassium (dans le THF ou C₆H₆ à la température ambiante pendant 24h) conduit à l'analogue germanié de l'alcyne Ar²GeGeAr².

[12] M. Stender, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, *41*, 1785.

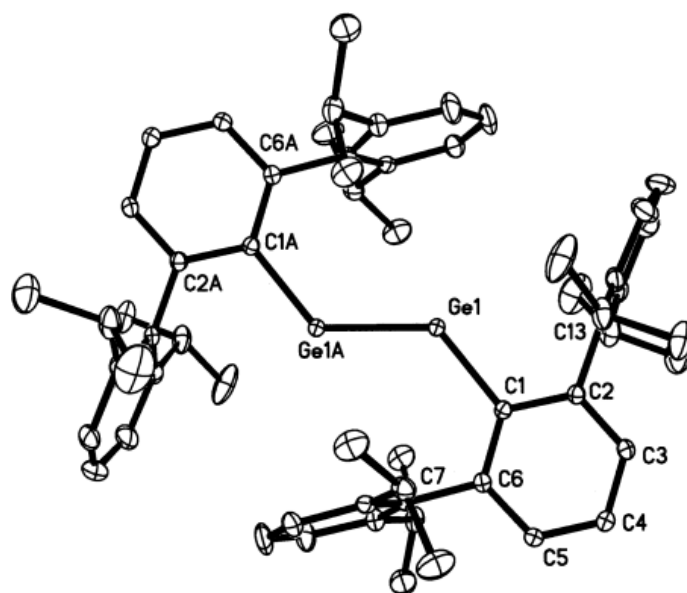


Figure 2: l'analogie digermène de P. P. Power

Celui-ci a été caractérisé par la réalisation de sa structure par diffraction des rayons X; celle-ci révèle aussi une géométrie coudée, indiquant en fait la présence de paires électroniques localisées sur chaque atome de germanium, avec une distance Ge-Ge de 2,2850(6) Å et un angle GeGeC(ipso) de 128,67(8)°. Cette distance Ge-Ge se situe dans la première moitié de la gamme de distance Ge-Ge des digermènes connus (2,21 - 2,46 Å) et notamment du digermène 2,6-Trip₂H₃C₆(Me)GeGe(Me)C₆H₃-2,6-Trip₂ qui, avec un encombrement stérique du même ordre, possède une distance Ge-Ge seulement supérieure de 0,03 Å (2,3173(3) Å) [9]. A partir de ces arguments, les auteurs indiquent que l'ordre de liaison du composé coudé Ar²GeGeAr² est proche de 2. Cette conclusion est appuyée par des calculs sur des modèles théoriques: ainsi, MeGeGeMe (ordre de la liaison 2,097, Ge-Ge = 2,197 Å [13]). Alors que le composé 2,6-Ph₂C₆H₃GeGe-2,6-Ph₂C₆H₃ (Ge-Ge = 2,509 Å) [14] est plus proche d'une liaison simple. En outre, les calculs de S. Nagase [14] sur le système proche de Ar²GeGeAr², 2,6-Trip₂H₃C₆GeGeC₆H₃-2,6-Trip₂, prévoient une distance Ge-Ge de 2,277 Å en bon accord avec la valeur expérimentale de 2,2850(6) Å dans Ar²GeGeAr²; l'importance des groupes *i*Pr sur les phényles dans la configuration de la molécule est évidente et leur effet décisif dans la stabilisation de la structure digermène.

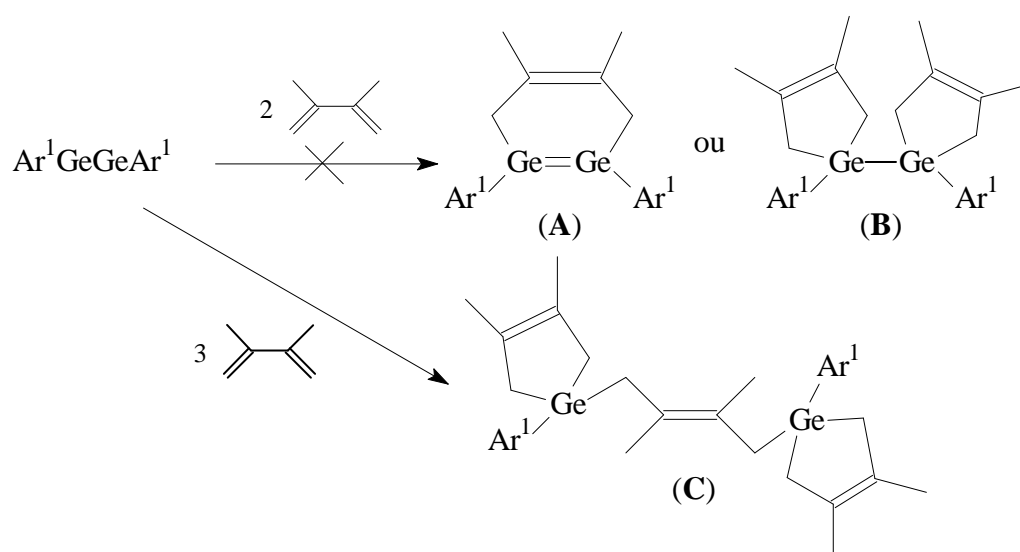
Par ailleurs, dans la structure de Ar²GeGeAr², les systèmes aromatiques centraux des groupes terphényles et l'enchaînement C(ipso)GeGeC(ipso) sont coplanaires, suggérant une

[13] T. L. Allen, W. H. Fink, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 407.

[14] N. Takagi, S. Nagase, *Organometallics* **2001**, 20, 5498.

conjugaison entre la liaison multiple Ge-Ge et l'aryle bien que la distance Ge-C(ipso) (1,996(3) Å) reste proche des valeurs relevées dans les digermènes substitués par des terphényles.

En conclusion, il en résulte que la chimie de ce composé devrait refléter davantage celle d'un composé présentant une paire libre sur chaque atome de germanium plutôt que celle d'une triple liaison. C'est cette mise en évidence chimique qu'a entreprise P. P. Power [15] avec le composé $\text{Ar}^1\text{GeGeAr}^1$ dans lequel le groupement $\text{Ar}^1 = 2,6\text{-Trip}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ est le même que celui utilisé dans l'analogue du plomb (par contre, pour ce «digermène» stable, il n'a pas obtenu de caractérisation structurale):



Dans la réaction entre $\text{Ar}^1\text{GeGeAr}^1$ et deux équivalents de 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, on pourrait attendre les produits (A) ou (B); c'est en fait, le 1,4-digerma-but-2-ène (C) qui a été obtenu et caractérisé par une étude de diffraction des rayons X. L'explication donnée par les auteurs fait intervenir un arrangement cis des groupes Ar stériquement défavorable affaiblissant la liaison Ge-Ge qui se clive pour donner un bis-germylène; ce dernier avec un troisième équivalent de DMB conduirait au produit (C).

Mais, on peut aussi penser que $\text{Ar}^1\text{GeGeAr}^1$ a probablement une structure coudée avec une paire électronique localisée sur chaque atome de germanium qui doit favoriser l'addition de DMB au niveau de chaque germanium. La molécule résultante, le bis-germacyclopentène (B), doit être aussi trop encombrée et se dissocie en deux radicaux $\text{Ar}^1\text{Ge}\{\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2\}^\bullet$ qui s'additionnent sur le DMB pour donner le composé 1,4-

[15] M. Stender, A. D. Phillips, P. P. Power, *Chem. Commun.*, **2002**, 1312.

digerma-but-2-ène (C). Cette réactivité montre la particularité de ce produit qui possède en fait un certain caractère de type biradical.

Après avoir synthétisé et caractérisé ces analogues des alcynes, P. P. Power a particulièrement étudié la réactivité du digermine $\text{Ar}^2\text{GeGeAr}^2$ ($\text{Ar}^2 = 2,6\text{-Dipp}_2\text{-C}_6\text{H}_3$) vis-à-vis de composés insaturés [16,17, 18,19].

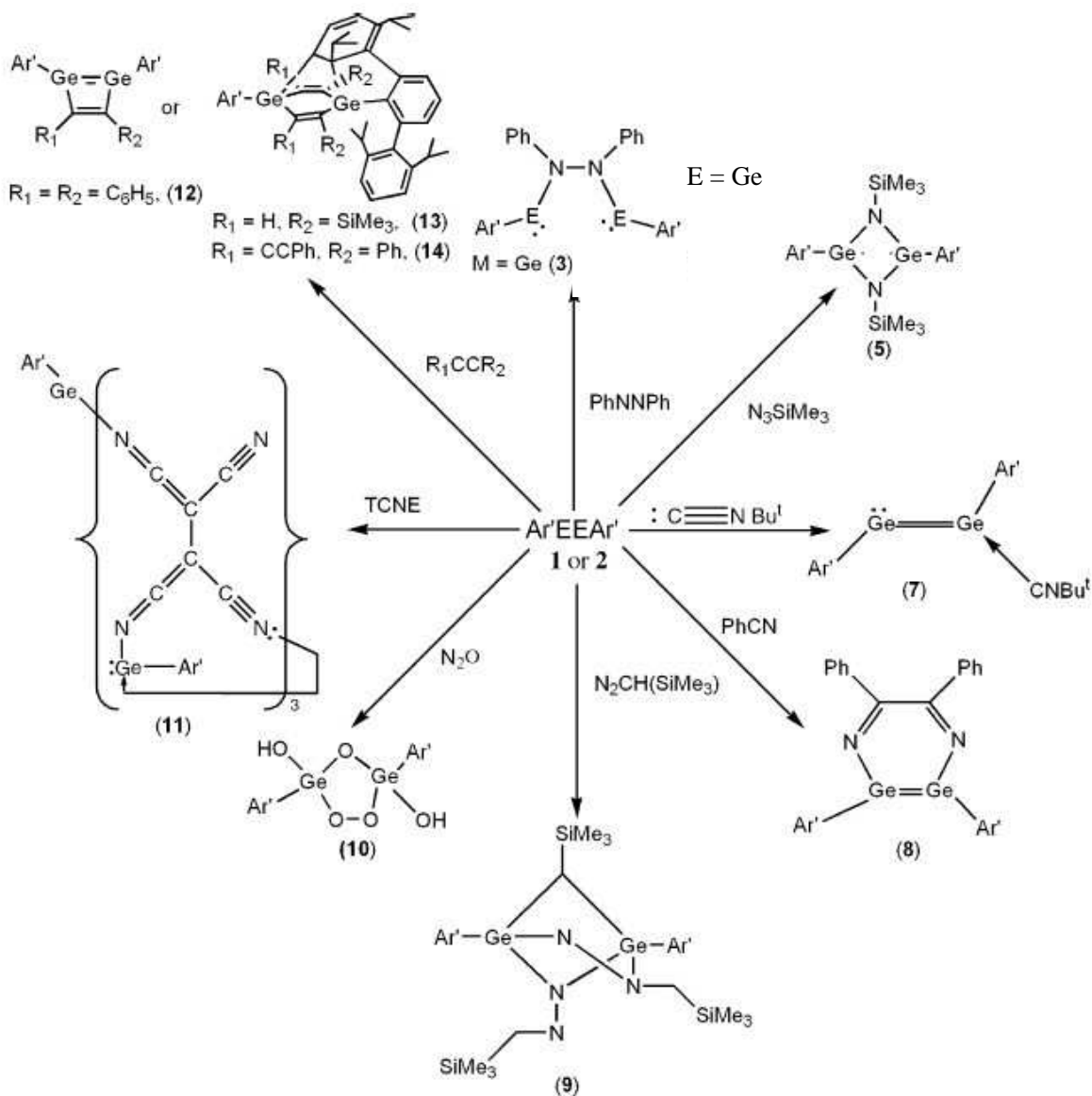


Figure 3 : réactivité du digermine de P. P. Power

[16] C. Cui, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 5062.

[17] P. P. Power, *Appl. Organomet. Chem.*, **2005**, 19, 488.

[18] C. Cui, M. M. Olmstead, J. C. Fettinger, G. H. Spikes, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 17530.

[19] C. Cui, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 6510.

La réaction de cycloaddition avec les alcynes [16] donne dans le cas de $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$, le produit de cycloaddition [2+2] attendu c'est à dire le cyclobutadiène (**12**) (formellement anti-aromatique). Cependant, la liaison Ge-Ge du cycle est relativement longue (2,4708(9)Å). On observe même dans le cas où $\text{R}_1 = \text{H}$ et $\text{R}_2 = \text{SiMe}_3$ une double addition avec formation d'un biradical piégé ensuite intramoléculairement pour conduire à (**13**).

Parmi cette réactivité, la réaction avec Me_3SiN_3 [19] conduit à un dérivé cyclique (**5**) biradicalaire également, dans un état singulet (appuyé par des calculs) et extrêmement réactif.

Dans le cas de l'azobenzène [18], on observe également une cycloaddition [2+2], mais la forme cyclique peu stable s'ouvre pour conduire au dérivé digermylène correspondant (**3**).

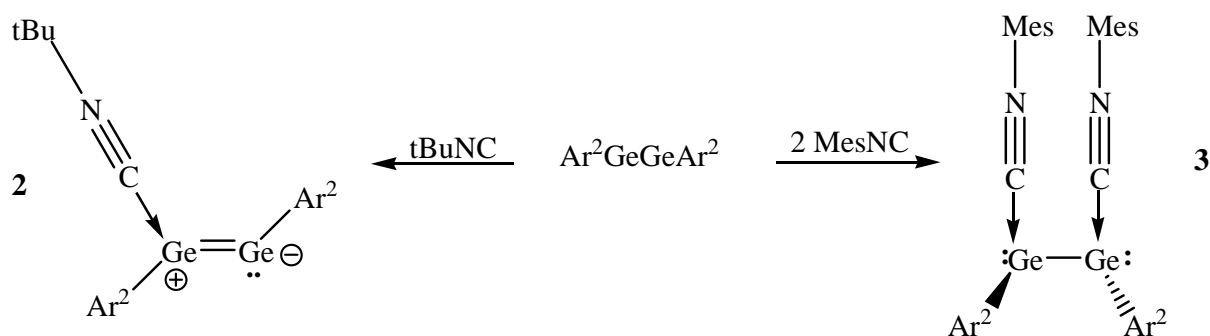
La réactivité envers le tert-butylisonitrile conduit au composé (**7**) (figure 3) qui possède une liaison Ge-Ge dans les standards d'une liaison double (2,3173(3)Å), et dans lequel le carbone de l'isonitrile induit une forte donation sur un atome de germanium.

Avec un dérivé triplement lié tel que PhCN , on observe la double addition, attendue et la formation de (**8**). Les autres réactions sont plus originales mais compliquées dans leurs mécanismes [16].

En fait, en raison de la nature coudée (trans-bent) de cet alcyne, Power en déduit que l'ordre de la liaison est inférieur à 3. En effet, la réactivité observée peut correspondre aux diverses formes représentées ci-après, de **A** à **E**.

Il semble ressortir de cette étude que la liaison dans cette espèce germaniée est proche de celles représentées dans les formes mésomères **B** et **D**.

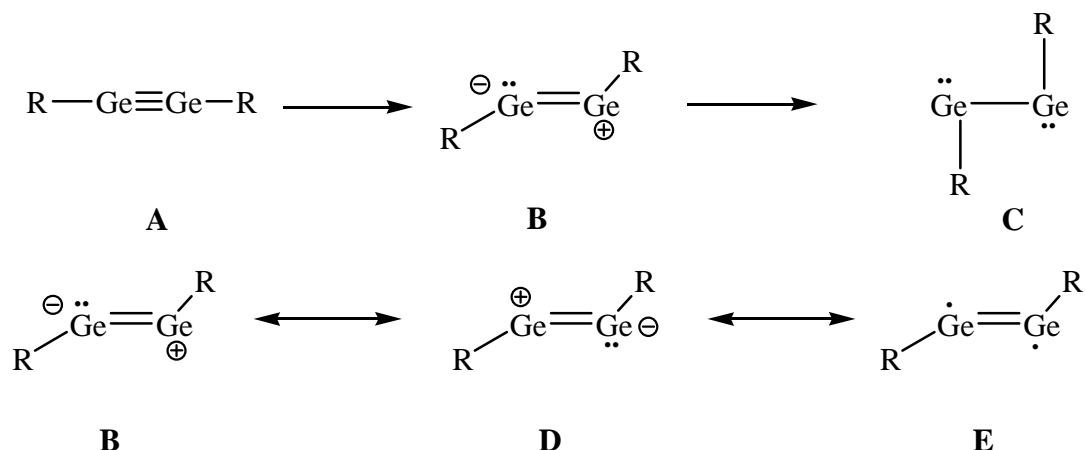
D'ailleurs des travaux récents concernant l'addition d'isonitriles sur $\text{Ar}^2\text{GeGeAr}^2$ ont conduit aux dérivés d'addition suivants [20] :



La structure de ces produits, montre que l'alcyne s'est comporté comme un cation germanié, ce qui est en faveur de la forme **B** et explique **2**. Par ailleurs, la formation de **3** est plus en

[20] G. H. Spikes, P. P. Power, Chem. Comm., **2007**, 85.

accord avec la forme C. En effet, dans ce modèle chaque germanium possède une orbitale 4p vacante. Ce dernier résultat est également appuyé par des calculs théoriques récents [21].



S'il semble que l'ordre de la liaison soit plutôt de 2, on ne peut donc exclure la forme biradicalaire. En effet, les mêmes auteurs ont étudié les additions d'hydrogène [22] et de TEMPO (oxyde de tétraméthylpipéridine) [23] sur $\text{Ar}^2\text{GeGeAr}^2$. Les résultats semblent en accord avec un comportement biradicalaire.

Il ressort de l'étude de cette réactivité, par ailleurs très riche, qu'on ne peut définir un seul modèle, mais que les formes A à E sont toutes plausibles.

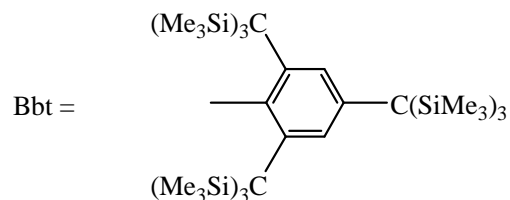
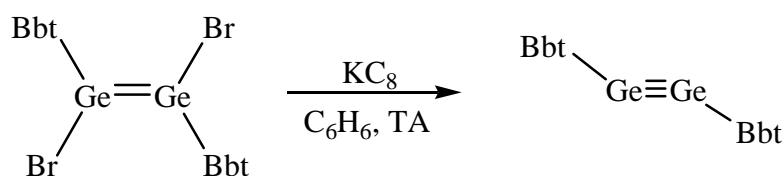
En 2006, N. Tokitoh [24] réussit à synthétiser et caractériser par une étude de diffraction des rayons X le digermène $\text{Bbt-Ge}\equiv\text{Ge-Bbt}$ avec $\text{Bbt} = \text{C}_6\text{H}_2[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_3$. Des calculs *ab initio* [7] publiés en 2001 prédisaient que le substituant $\text{Tbt} = \text{C}_6\text{H}_2[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ devrait stabiliser aussi bien la triple liaison $-\text{Ge}\equiv\text{Ge}-$ que la triple liaison $-\text{Sn}\equiv\text{Sn}-$. Dans le cas du germanium, $\text{Tbt-Ge}\equiv\text{Ge-Tbt}$ est 17,5 kcal/mol plus stable que l'isomère vinylidène $:\text{Ge}=\text{GeTbt}_2$ (comparativement HGeGeH s'isomériserait facilement avec une barrière faible de 3,4 kcal/mol).

[21] a) Y. Jung, M. Brynda, P. P. Power, M. J. Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 7185; b) M. Lein, A. Krapp, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 6290.

[22] G. H. Spikes, J. C. Fetting, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 12232.

[23] G. H. Spikes, Y. Peng, J. C. Fetting, J. Steiner, P. P. Power, *Chem. Comm.*, **2005**, 6041.

[24] Y. Sugiyama, T. Sasamori, Y. Hosoi, Y. Furukawa, N. Takagi, S. Nagase, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 1023.



La synthèse du digermine a été réalisée à partir du trans-dibromodigermène par action de deux équivalents de potassium graphite dans le benzène à la température ambiante. Par ailleurs, à l'issue de l'étude par diffraction des rayons X, il apparaît deux molécules inéquivalentes dans la même maille.

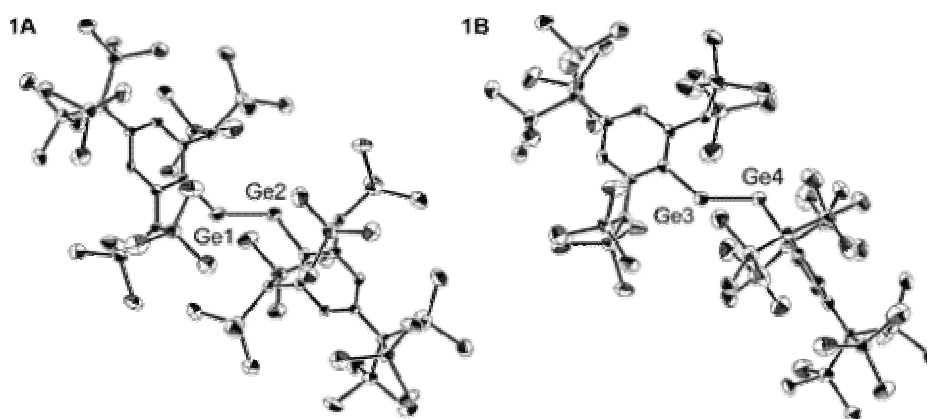


Figure 4 : l'analogue digermine de N. Tokitoh

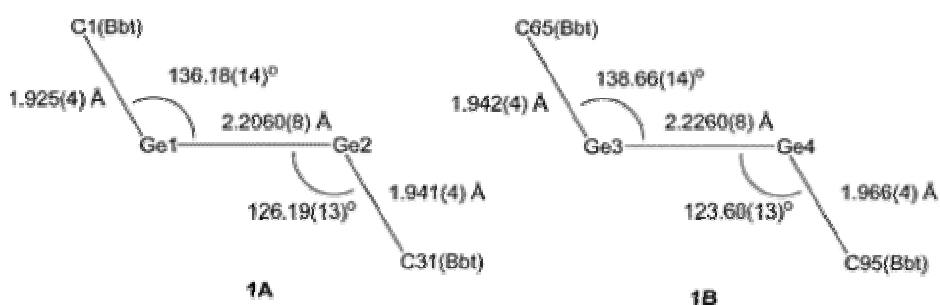
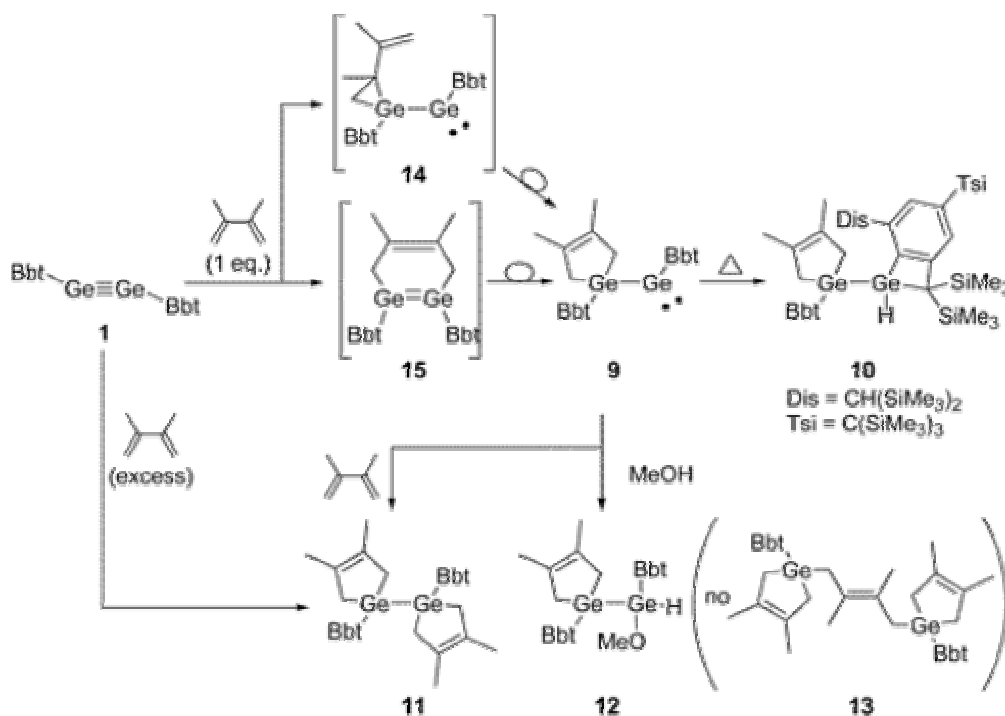


Figure 5 : schématisation du digermine de N. Tokitoh

La liaison Ge-Ge est plus courte de 0,08 Å dans **1A** et de 0,06 Å dans **1B** par rapport au digermine de Power (2,2850(6) Å). Il possède aussi une géométrie « trans-bent » avec une angle de torsion de 136,18(14)° pour **1A** et 138,66(14)° pour **1B**. Les angles sont plus grands

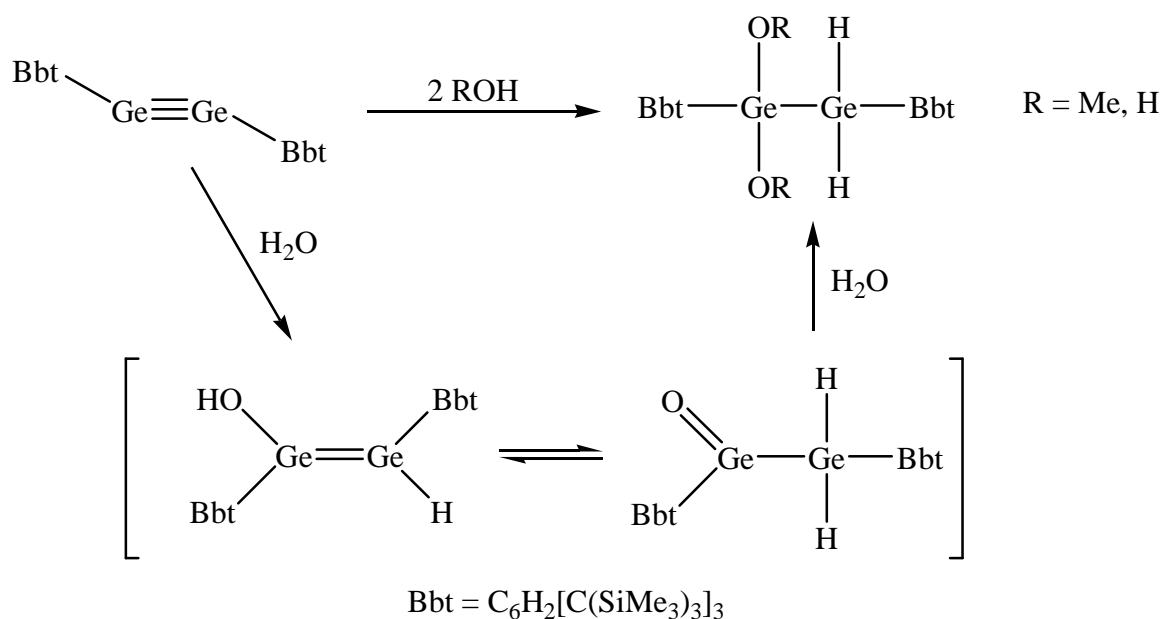
de 8° pour **1A** et de 10° pour **1B** par rapport à $\text{Ar}^2\text{GeGeAr}^2$ (128,67(8)°). Le digermine de N. Tokitoh possède donc un caractère de triple liaison plus fort que dans $\text{Ar}^2\text{GeGeAr}^2$.

Une autre information importante liée à ce travail, est l'analyse spectroscopique UV-Vis et Raman. P. P. Power avait déjà publié l'analyse UV-Vis de ses composés et N. Tokitoh retrouve les mêmes ordres de grandeurs avec des absorptions à 373 nm ($\epsilon = 32000$) et 495 nm ($\epsilon = 1500$) correspondant à la triple liaison. Par ailleurs, il présente pour la première fois l'analyse vibrationnelle RAMAN, avec une bande caractéristique à 397 cm^{-1} , parfaitement en adéquation avec les prévisions théoriques (395 cm^{-1}). Ce type d'analyse vibrationnelle pourrait constituer à l'avenir, une bonne méthode de caractérisation des liaisons multiples du groupe 14. N. Tokitoh a aussi étudié la réactivité de son digermine vis-à-vis de composés insaturés afin de permettre la comparaison avec le travail effectué par l'équipe de P. P. Power.



A la différence de P. P. Power, le digermine de N. Tokitoh ne possède pas la même réactivité vis-à-vis du DMB. Il n'observe pas la formation du composé **13**, produit caractérisé dans le cas du digermine de P. P. Power. Cette réactivité vis-à-vis du DMB met en évidence un caractère différent de $\text{Bbt-Ge}\equiv\text{Ge-Bbt}$ à la différence de celui de Power qui est plutôt perçu comme un biradical.

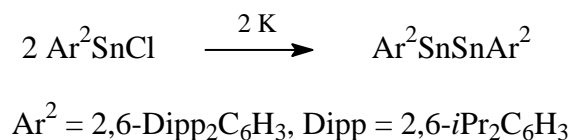
D'autres réactions de caractérisation de cette triple liaison ont été réalisées, notamment avec le méthanol et l'eau.



La réactivité du digermine avec l'eau reflète bien le caractère de triple liaison -Ge≡Ge- et non un caractère de biradical comme dans Ar²GeGeAr².

I.3. Cas de la liaison -Sn≡Sn-

C'est en 2002 que, P. P. Power [25] a également appliqué sa méthode au cas de l'étain afin de synthétiser le premier analogue alcyne de l'étain Ar²SnSnAr²:



La réduction du chlorostannylène Ar²SnCl par une quantité stœchiométrique de potassium (dans le benzène à la température ambiante pendant deux jours) a permis d'isoler le composé Ar²SnSnAr² complètement caractérisé par sa structure par diffraction des rayons X. Celle-ci révèle la géométrie coudée attendue inhérente à ce type de composé.

[25] A. D. Phillips, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 5930.

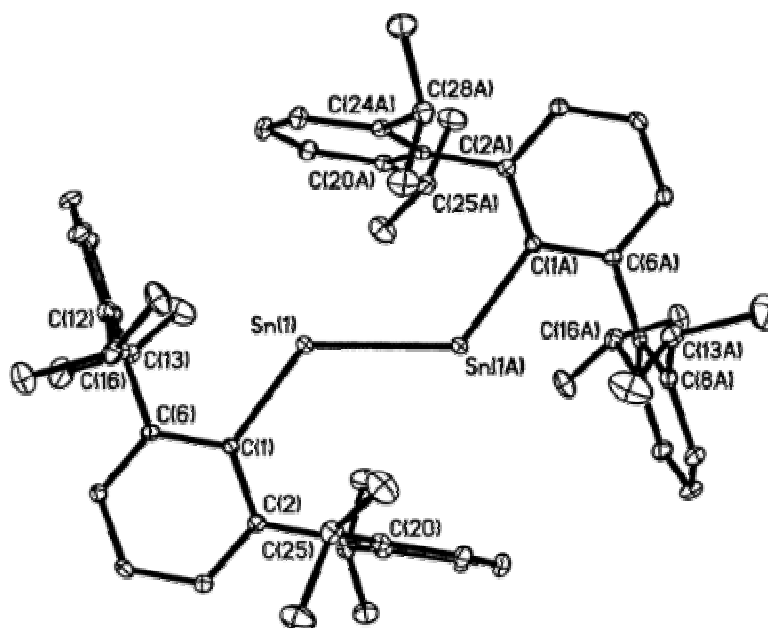


Figure 6 : l'analogue distannyne de P. P. Power

En effet, les paramètres géométriques principaux de la structure de $\text{Ar}^2\text{SnSnAr}^2$ en faveur de cette description, sont les suivants: une distance Sn-Sn de 2,6675(4) Å et un angle SnSnC(ipso) de 125,24(7)°. Cette liaison Sn-Sn est plus courte qu'une simple liaison Sn-Sn classique de 2,78 Å [26], mais pas autant qu'une double liaison comme par exemple celle du cyclotristannène $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{SnSn}(\text{Si}t\text{Bu}_3)\text{Sn}(\text{Si}t\text{Bu}_3)$ (2,59(1) Å) dans lequel les contraintes géométriques du cycle à 3 favorisent l'alignement des orbitales p de l'étain et un meilleur recouvrement π [27]. Elle est cependant semblable à la liaison multiple Sn-Sn dans le tristanna-allène $\text{Sn}\{\text{Sn}(\text{Si}t\text{Bu}_3)_2\}_2$ (2,68(1) Å) [28], et environ 0,1 Å plus courte que la distance Sn-Sn dans le composé R_2SnSnR_2 avec $\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (2,768(1) Å) qui est la plus courte distance >Sn=Sn< rapportée dans la littérature parmi les «distannènes» [2c]. De plus, la distance Sn-Sn dans $\text{Ar}^2\text{SnSnAr}^2$ est proche de celle calculée pour le composé TbtSnSnTbt [14] (2,659 Å) pour lequel l'angle SnSnC(ipso) trouvé est de 122,0°, par contre, l'autre système calculé $\text{Ar}^1\text{SnSnAr}^1$ trans ($\text{Ar}^1 = 2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3$) [14] aurait une longue distance Sn-Sn de 2,900 Å et un angle SnSnC(ipso) de 111,0°.

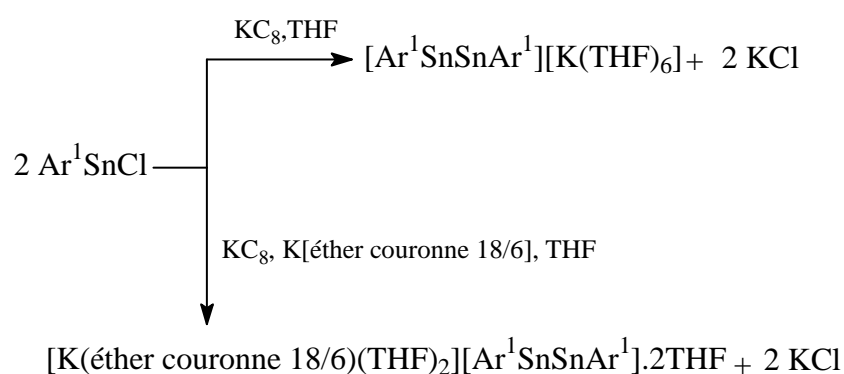
[26] M. Weidenbruch, K. Kilian, K. Peters, H. G. v. Schnering, H. Marsmann, *Chem. Ber.*, **1995**, 128, 983.

[27] N. Wiberg, H. -W. Lerner, S. -K. Vasisht, S. Wagner, K. Karaghiosoff, H. Nöth, W. Ponikvar, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1211.

[28] Des distances aussi courtes que 2,479(4) Å ont été données dans la littérature pour des composés Sn(IV) et Sn(II), cf: M. Nardelli, C. Pelizzi, G. Pelizzi, P. Tarasconi, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1977**, 431, 250.

La différence entre la structure calculée pour $\text{Ar}^1\text{SnSnAr}^1$ et celle expérimentale de $\text{Ar}^2\text{SnSnAr}^2$ reflète l'importance des groupements *i*Pr situés en position para des substituants phényles en ortho de l'aryle. Il devient évident que ces groupes *i*Pr jouent un rôle déterminant dans la stabilisation de ces structures des analogues alcynes du groupes 14: si le groupe Ar^1 a permis d'obtenir le très controversé composé $[\text{Ar}^1\text{GaGaAr}^1]\text{Na}_2$ [6] et $\text{Ar}^1\text{PbPbAr}^1$, c'est en revanche, le groupement Ar^2 qui intervient dans la préparation des dérivés $\text{Ar}^2\text{GeGeAr}^2$ et $\text{Ar}^2\text{SnSnAr}^2$. Des essais avec ce groupement Ar^1 n'ont pas abouti.

La première tentative [29] concerne la réduction du stannylène Ar^1SnCl par KC_8 et aboutit à l'anion radical $[\text{Ar}^1\text{SnSnAr}^1]^{\bullet-}$, isomère de valence "réduit" du «distannyne»:



Il a été ensuite montré qu'il était possible d'induire une réduction supplémentaire au cours de réactions prolongées avec un métal alcalin, conduisant à l'isomère de valence réduit du «distannyne» $(\text{THF})_3\text{Na}[\text{Ar}^1\text{SnSnAr}^1]$ (anion $[\text{Ar}^1\text{SnSnAr}^1]^-$) dans le cas du sodium [30], à l'isomère doublement réduit $\text{K}_2[\text{Ar}^1\text{SnSnAr}^1]$ (dianion $[\text{Ar}^1\text{SnSnAr}^1]^{2-}$) dans le cas du potassium [8].

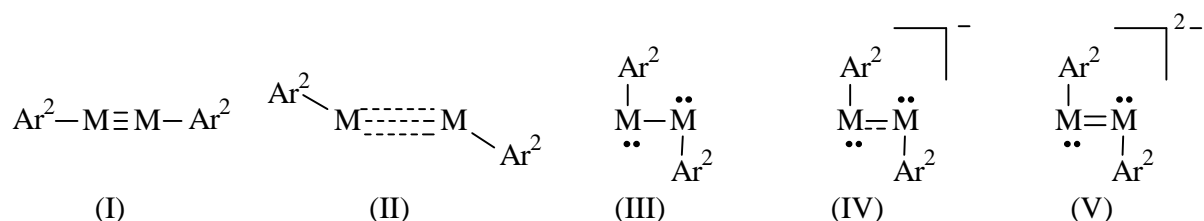
[29] M. M. Olmstead, R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 11705.

[30] L. Pu, S. T. Haubrich, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *582*, 100.

Composés	Sn-Sn (Å)	Sn-Sn-C (°)	Références
[K(THF) ₆][Ar ¹ SnSnAr ¹]	2,8123(9)	95,20(13)	30
[K(THF) ₆][Ar ² SnSnAr ²]	2,8081(9)	97,91(16)	11
[K(éter couronne)(THF) ₂][Ar ¹ SnSnAr ¹]	2,7821(14) 2,8236(14)	93,6(4); 95,0(4); 97,3(2)	30
(THF) ₃ Na[Ar ¹ SnSnAr ¹]	2,8107(13)	97,9(3); 98,0(4)	29
Na ₂ [Ar ¹ SnSnAr ¹]	2,789(1)	104,8(2)	11
K ₂ [Ar ¹ SnSnAr ¹]	2,7763(9)	107,50(14)	8
K ₂ [Ar ² SnSnAr ²]	2,7754(3)	106,02(5)	11
Ar ² SnSnAr ²	2,6675(4)	125,24(7)	25

Tableau 2: Paramètres structuraux principaux des anions distannynes et de Ar²SnSnAr²

Tous ces composés anioniques ou dianioniques de l'étain possèdent une structure coude trans, avec un enchaînement C(ipso)SnSnC(ipso) plan et des distances Sn-Sn égales ou légèrement plus longues que la simple liaison Sn-Sn standard (2,78 Å) [22]. Ainsi, on peut les considérer comme les formes réduites (IV) et doublement réduites (V) de la forme (III) qui est la forme à liaison simple de la forme linéaire hypothétique (I) de la triple liaison du «distannyne»:



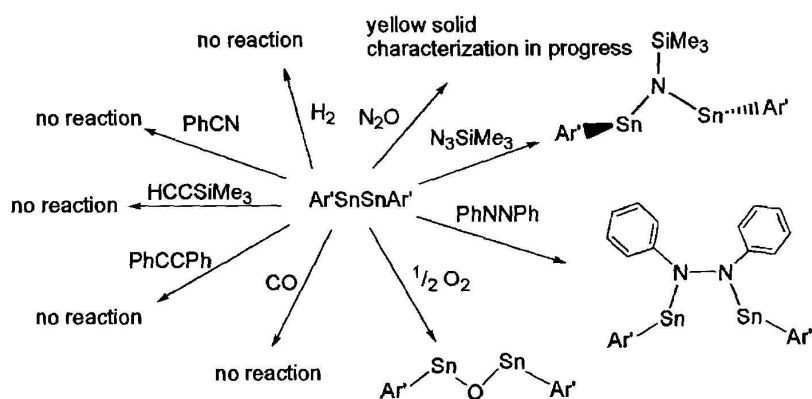
La double liaison dans la forme doublement réduite (V) s'apparente à celle des espèces neutres isoélectroniques du groupe 15 du type RSb=SbR [31]. De plus, des spectres RPE de la forme (IV) montrent une densité de spin pour l'électron libre, dans une orbitale π qui résulte du recouvrement d'une orbitale 5p au niveau de chaque atome d'étain. La liaison multiple Sn-Sn serait partiellement masquée par l'allongement de la liaison σ qui aurait été affaiblie par le

[31] a) N. Tokitoh, Y. Arai, T. Sasamori, R. Okazaki, S. Nagase, H. Uekusa, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 433; b) cf. ref. 3c): l'angle SbSbC(ipso) dans TbtSb=SbTbt de 101,4(1)° dévie fortement de l'angle d'hybridation sp² idéal et se rapproche de 90° ce qui suggère que le distibène a une double liaison non hybridée due à sa couche de valence 5s²5p³ de l'atome d'antimoine comme c'est aussi le cas dans le dibismuthène TbtBi=BiTbt (N. Tokitoh, Y. Arai, R. Okazaki, S. Nagase, *Science* **1997**, *277*, 78).

fort caractère p des orbitales liantes σ ainsi que par la répulsion coulombienne. Il est cependant probable que les formes (IV) et (V) soient obtenues par réduction de l'espèce neutre $Ar^1SnSnAr^1$ initialement formée.

Quant à l'analogue alcyne $Ar^2SnSnAr^2$, la liaison multiple Sn-Sn est plutôt représentée par la forme (II) c'est à dire par un compromis entre l'hypothétique triple liaison (I) et la simple liaison (III).

Comme pour son digermine $Ar^2GeGeAr^2$, la réactivité du distannine a été étudiée [17]:

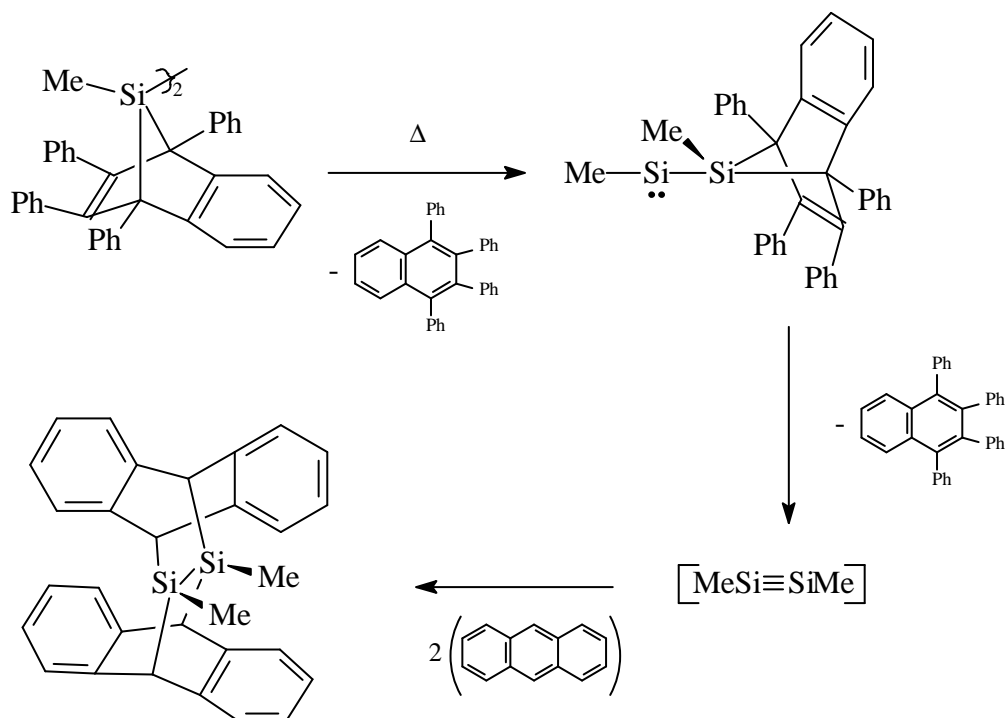


Il apparaît que $Ar^2SnSnAr^2$ ne réagit pas avec des composés insaturés tels que les alcynes. Tous les produits caractérisés sont des stannylènes et les auteurs ne décrivent aucune réaction de cycloaddition. Cette différence de réactivité met en évidence un caractère non radicalaire contrairement au digermine correspondant. On ne peut cependant pas parler de réactivité typique d'une triple liaison.

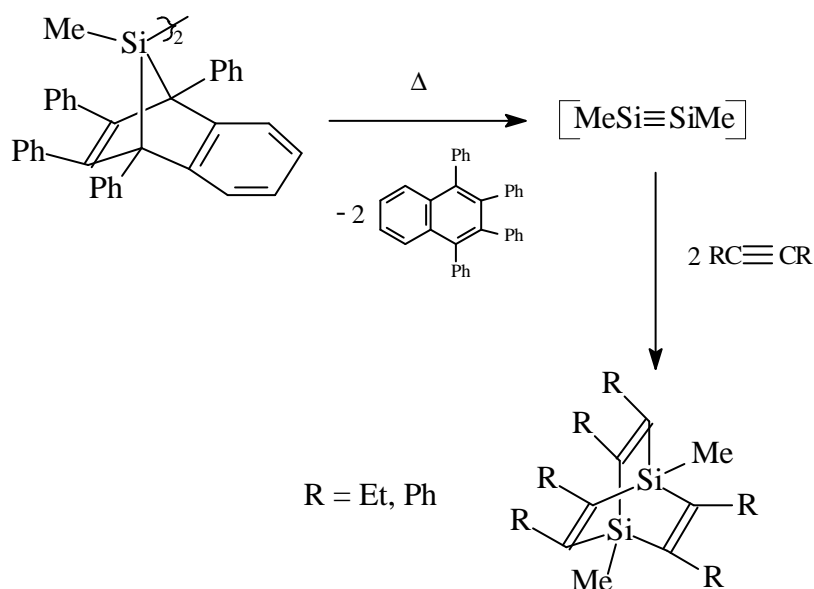
I.4. Cas de la liaison -Si≡Si-

C'est en 1986 qu'un intermédiaire diméthylsilyne $MeSi\equiv SiMe$ a été pour la première fois postulé par R. West [32] dans la thermolyse d'un bis(7-silanorbornadiène). En effet, celui-ci caractérise un composé pouvant être un adduit avec l'anthracène et avance que cet adduit pourrait être lui-même utilisé en tant que précurseur de diméthylsilyne; il observe en effet dans son spectre de masse un pic pouvant être attribué à $MeSi\equiv SiMe$ ($m/e = 86$ avec l'allure isotopique attendue):

[32] A. Sekiguchi, S. S. Zigler, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 4241.



En 1988, le même groupe [33] réalise la thermolyse du même bis(7-silanorbornadiène) en présence d'acétyléniques ($\text{EtC}\equiv\text{CEt}$, $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$) à 350°C et postule encore une fois le passage par $\text{MeSi}\equiv\text{SiMe}$ pour aboutir aux 1,4-disilabarrélènes observés:



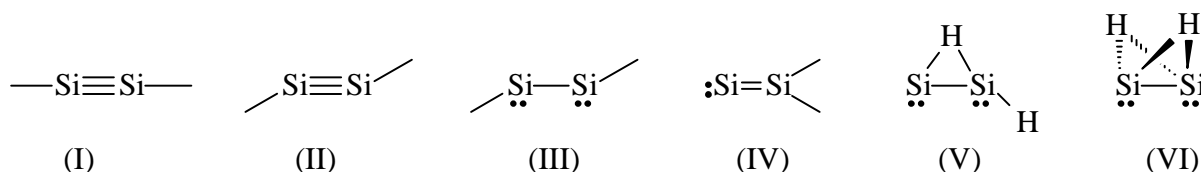
En 1991, des calculs ab initio [34] sont effectués sur l'isomérisation du diméthylsilavinylidène $:\text{Si}=\text{Si}(\text{Me})_2$ et indiquent que l'isomère trans diméthylsilyle

[33] A. Sekiguchi, G. R. Gillette, R. West, *Organometallics* **1988**, 7, 1226.

[34] B. T. Colegrove, H. F. Shaefer III, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 1557.

MeSi≡SiMe est un minimum sur la surface d'énergie potentielle mais se situe 12 kcal/mol au dessus de l'état fondamental.

Par ailleurs, la molécule parente Si₂H₂ a fait l'objet de nombreuses études théoriques qui ont toutes conclu à une structure coudée du disilyne HSi≡SiH (type II) qui s'isomériser facilement vers le disilavinylidène :Si=SiH₂ (type IV) plus stable ou vers ses formes à simple (V) ou double (VI) pont hydrogène:



En 1991, la structure à double pont hydrogène de Si₂H₂ est mise en évidence par le spectre micro-ondes du plasma SiH₄ à -196°C qui donne les paramètres de la molécule [35] : une distance Si-Si courte (2,2079 Å) par rapport à une liaison simple Si-Si standard (2,34 Å) [36,37] et une distance Si-H (1,6839 Å) plus longue qu'une liaison standard à trois centres et deux électrons. En 1997, la molécule doublement pontée Si₂H₂ est aussi caractérisée par spectroscopie infra-rouge dans deux expériences [38]: la flash-pyrolyse à impulsion du 1,1,1-triméthyltrétilsilane Me₃Si(SiH₂)₂SiH₃ et la co-condensation de silicium et d'hydrogène dans une matrice d'argon à 12 K. Le spectre IR fait apparaître trois bandes dont les fréquences (1475,6; 1092,8; 890,3 cm⁻¹) sont en accord avec celles prévues par des calculs ab initio (il en est de même pour les bandes des homologues monodeutééré et bideutééré de Si₂H₂).

De plus, les calculs (DFT) [39] montrent que les groupements encombrants σ donneurs comme R = Si(tBu)₃, Si(Dep)₃ (Dep = 2,6-Et₂C₆H₃) sont susceptibles de protéger la triple liaison -Si≡Si- de l'attaque d'espèces réactives ou de la dimérisation. La structure trans disilyne R-Si≡Si-R (type II) se trouve moins coudée dans ces composés et apparaît 12 kcal/mol plus stable que l'isomère disilavinylidène :Si=SiR₂ (IV) et l'utilisation du groupement R = Si(Tbt)₃ permettrait d'obtenir des disilynes presque linéaires (I). En revanche,

[35] M. Bogey, H. Bovin, C.Demyntck, J. L. Destombes, *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, 66, 413.

[36] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York **1985**.

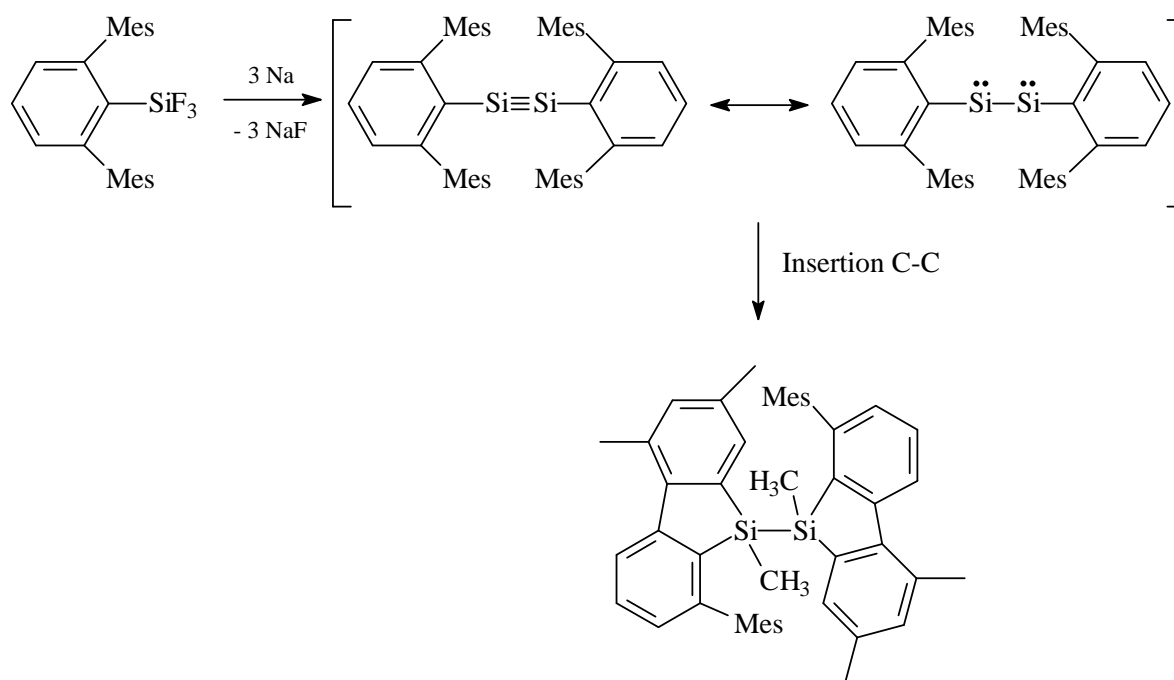
[37] M. Weidenbruch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 2222.

[38] G. Maier, H. P. Reisenauer, A. Meudt, H. Egenolf, *Chem. Ber.*, **1997**, 130, 1043.

[39] K. Kobayashi, S. Nagase, *Organometallics* **1997**, 16, 2489.

des substituants π donateurs favoriseraient la structure coudée à liaison simple avec la paire libre sur chaque atome de métal (forme (III)).

Une nouvelle approche est la réduction d'aryltrifluorosilanes [40] $\text{Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SiF}_3$ qui a engendré un disilyne postulé comme intermédiaire réactionnel très réactif, puisqu'il évolue aussitôt par une insertion dans la liaison C-C des mésityles situés en ortho:

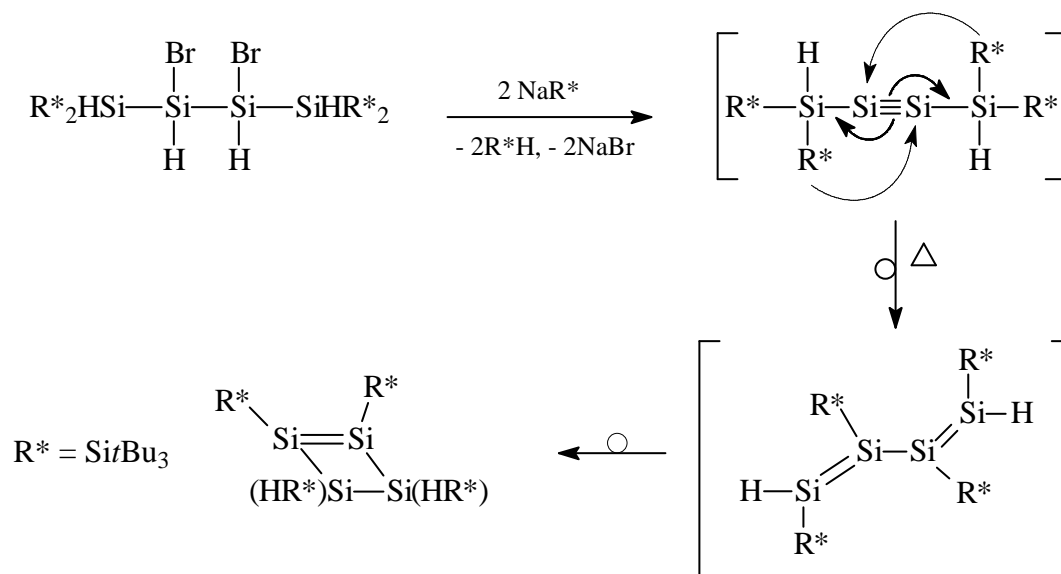


Des calculs *ab initio* ont été menés par S. Nagase pour connaître l'effet des substituants sur la stabilité relative d'une triple liaison $-\text{Si}\equiv\text{Si}-$ [39, 1b, 41]. Il apparaît que les effets électroniques jouent un rôle primordial: notamment, dans le cas des groupes silyles, de part leur effet électropositif (donneur), ils contribuent à augmenter la charge négative (ou densité électronique) sur les atomes de silicium de la liaison multiple et abaissent la différence de taille entre l'orbitale s et l'orbitale p favorisant ainsi l'hybridation [1b]. Par ailleurs, les effets stériques sont aussi d'une grande importance.

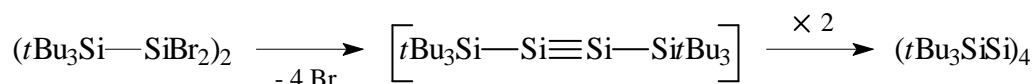
[40] R. Pietschnig, R. West, D. R. Powell, *Organometallics* **2000**, 19, 2724.

[41] K. Kobayashi, N. Takagi, S. Nagase, *Organometallics* **2001**, 20, 234.

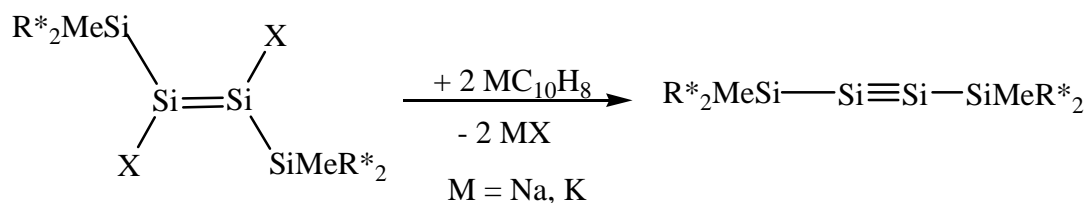
Un intermédiaire hypothétique de structure disilyne a été postulé dans la formation du cyclotétradisilène ($R^* = \text{Si}t\text{Bu}_3$) $R^*\text{HSi}-R^*\text{Si}=\text{Si}R^*-\text{SiHR}^*$ comme il suit [42,43]:



On peut noter que N. Wiberg [44] avait déjà proposé un possible intermédiaire disilyne dans la synthèse de tétrahydro-tétrasilane en utilisant le même groupement encombrant $\text{Si}t\text{Bu}_3$:



Toujours le même auteur caractérise chimiquement un disilyne analogue à celui de 2001 obtenu cette fois par déshalogénéation d'un disilène [44] :

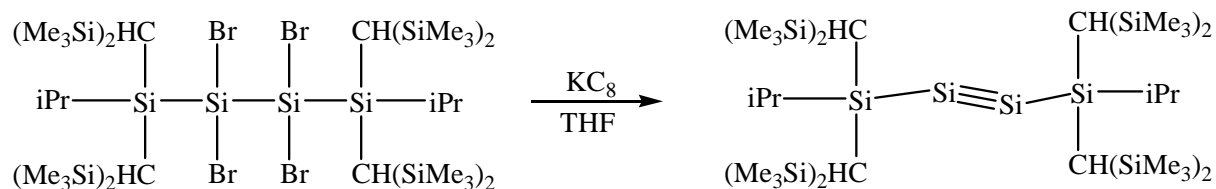


[42] N. Wiberg, W. Niedermayer, H. Nöth, M. Warchhold, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, 627, 1717.

[43] a) N. Wiberg, W. Niedermayer, G. Fischer, H. Nöth, M. Suter, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1066; b) N. Wiberg, S. K. Vasisht, G. Fischer, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630.

[44] N. Wiberg, C. M. M. Finger, K. Polborn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, 32, 1054.

Ce n'est qu'en 2004 que A. Sekiguchi dans un article paru dans *Science* [45] synthétise et caractérise par une étude de diffraction des rayons X la première triple liaison -Si≡Si- stable.



La réduction du 2,2,3,3-tétrakis[bis(triméthylsilyl)méthyl]-1,4-diisopropyltétrasilane par quatre équivalents de potassium graphite conduit au composé attendu possédant une triple liaison silicium-silicium.

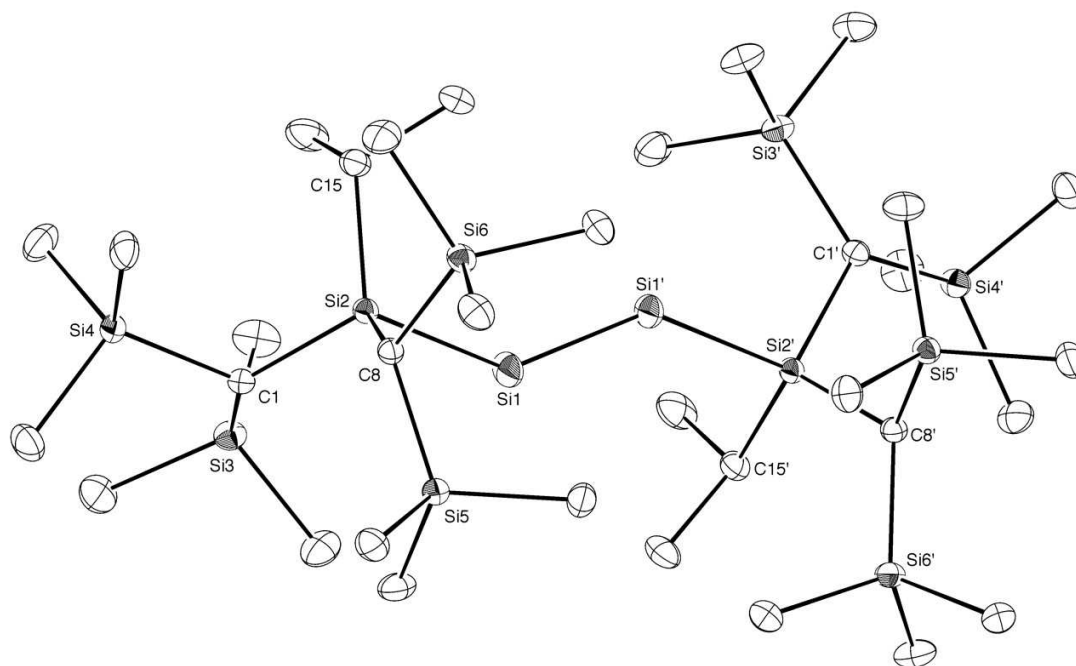


Figure 7 : structure du disilyne de A. Sekiguchi

L'étude de la structure par diffraction des rayons X révèle également une géométrie coude avec un angle de $137,44(4)^\circ$ pour les atomes Si2-Si1-Si1'. Cet angle est plus petit de $12,5^\circ$ que celui calculé pour $\text{HSi}\equiv\text{SiH}$. Ceci est dû aux groupements silyles qui sont électropositifs, ce qui diminue la structure « trans-bent » [39]. Cette structure est proche de celle prévue par de récents calculs DFT sur $(\text{tBu}_3\text{Si})_2\text{MeSi}\equiv\text{SiMe}(\text{Si}t\text{Bu}_3)_2$ [46] où il est prévu

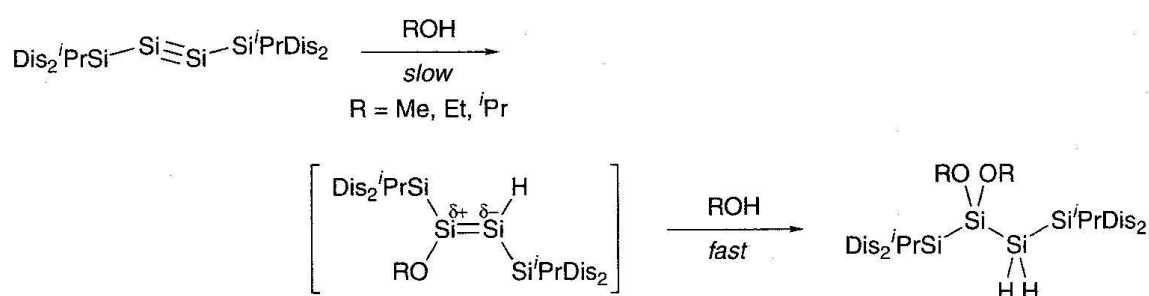
[45] A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, 305, 1755.

[46] N. Takagi, S. Nagase, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2775.

un angle Si≡Si-Si de 148°. Par ailleurs, les quatre atomes de silicium sont coplanaires et la liaison centrale silicium-silicium est de 2,0622(9) Å ce qui est 3,8 % plus court qu'une double liaison standard Si=Si et 13,5 % plus court qu'une liaison simple dont la longueur est de 2,34 Å [3u].

Une étude NBO montre que les deux orbitales π sont occupées (1,934 et 1,897 électron) ce qui indique le caractère liant. Enfin, l'ordre de liaison (index de liaison Wiberg) est de 2,618 ce qui est en accord avec une réelle triple liaison Si≡Si.

La réactivité chimique du disilyne a été étudiée par A. Sekiguchi [47] lors de réactions classiques avec des alcools.



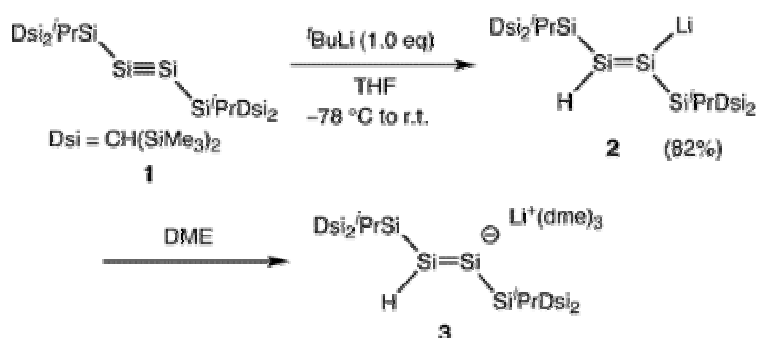
L'addition d'alcools conduit bien au produit de piégeage de la triple liaison -Si≡Si- dans le cas du méthanol, de l'éthanol et de l'isopropanol. Mais dans le cas du tertiobutanol, il n'y a pas de réaction du fait du fort encombrement stérique. Le mécanisme est l'addition d'un premier équivalent d'alcool sur la triple liaison donnant le disilène : cette étape est lente. La seconde étape est rapide et correspond à l'addition d'une deuxième molécule d'alcool sur la double liaison donnant le disilane. C'est le même mécanisme qu'avait proposé Tokitoh pour le piégeage du digermine par un alcool.

Lorsque le ratio triple liaison Si≡Si alcool est de 1 pour 1 et non 1 pour 2, le disilène n'est pas détecté mais uniquement le disilyne et le disilane. Ce qui indique que le disilène n'est pas favorisé.

Enfin, récemment [48], le disilyne a été réduit pour former un disilénide :

[47] A. Sekiguchi, M. Ichinohe, R. Kinjo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2006**, 79, 825.

[48] R. Kinjo, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Soc. Chem.*, **2007**, 129, 26.



La formation de **2** résulte d'un transfert monoélectronique provoqué par la formation d'un radical anion de **1** et du radical tert-butyle, suivi d'un arrachement rapide d'un hydrogène par le radical anion pour donner le disilyllithium **2** [49] et de l'isobutène.

Par conclure sur ces composés triplement liés $-M_{14}\equiv M_{14}-$ ($M_{14} = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$), on peut retenir que seule la liaison $-\text{Si}\equiv\text{Si}-$ est une véritable triple liaison avec un ordre de liaison proche de 3 (2,618).

Les principales caractéristiques de plusieurs composés précédemment décrits sont résumées dans le tableau 3 ci-après. Ils sont représentatifs des différentes structures électroniques évoquées :

E_2R_2	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{a)} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Si} \equiv \text{Si} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Ar}^{\text{b)}} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ge} = \text{Ge} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ar}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Ar}^{\text{b)}} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} = \text{Sn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ar}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Ar}^{\text{c)}} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Pb} - \text{Pb} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ar}^* \end{array}$
Color	Emerald Green ^{d)}	Orange Red ^{e)}	Purple ^{f)}	Dark Green ^{g)}
$d_{E-E}/\text{\AA}$	2.0622(9)	2.2850(6)	2.6675(4)	3.1881(10)
$\theta_{E-E-R}/\text{deg}$	137.44(4)	126.67(8)	125.24(7)	94.26(4)

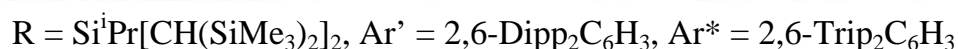


Tableau 3 : paramètres des différents composés triplement liés

Dans le cas, du germanium et de l'étain, ces composés doivent être assimilés à des composés doublement liés pouvant posséder aussi un caractère biradicalaire. Pour le plomb, une simple liaison avec une paire libre sur chaque atome est la représentation la plus réaliste. Dans tous les cas, ces analogues des alcynes ne possèdent pas une géométrie linéaire mais coudée de type « trans-bent » avec un angle devenant de plus en plus proche de 90° lorsque

[49] A. Sekiguchi, S. Inoue, S. Ichinohe, Y. Arai, *J. Am. Soc. Chem.*, **2004**, 126, 9626.

nous descendons dans la classification périodique. Par ailleurs, les structures RX de ces composés ont souvent été en accord avec les calculs théoriques prédisant leurs géométries.

L'étape suivante est la synthèse et la caractérisation de composés de type $-M_{14}\equiv C-$, qui comportent une nouvelle liaison du carbone et que l'on peut situer de ce fait à la frontière entre la chimie organique et la chimie organométallique.

II. Dérives triplement liés du type $-M_{14}\equiv C-$ (M14 = Si, Ge, Sn, Pb)

II.1. Cas de la liaison $-Si\equiv C-$

C'est en 1994 que, pour la première fois, le passage par un chlorosilyne $ClSi\equiv CH$ a été mis en évidence expérimentalement dans la décomposition du 1,1-dichloro-1-silacyclobutane induite par un rayonnement laser et menant à des structures polymères.⁵⁰ En 1996, un autre intermédiaire silyléthyne $CH_3Si\equiv CH$, issu du possible réarrangement du 2-sila-allène (engendré par la décomposition du 4-silaspiro[3,3]heptane toujours par un rayonnement laser), a été piégé chimiquement par un alcool ROH [51].

En 1997, Y. Apeloig et M. Karni [52] ont présenté des travaux théoriques montrant que la surface d'énergie potentielle de H_2CSi , le silylidène $H_2C=Si:$, est la forme la plus stable, 36,1 kcal/mol plus stable que le sila-acétylène qui possède une structure coudée et 88,5 kcal/mol plus stable que le silavinylidène $H_2Si=C:$. Ces résultats sont en accord avec des travaux déjà parus sur le sujet [52]. Par ailleurs, la même année, la forme silylidène $H_2C=Si:$ a été déterminée par spectroscopie de fluorescence induite par laser (LIF) comme étant l'état fondamental de H_2CSi [53].

Les effets des substituants sur la stabilité cinétique et thermodynamique des silynes $RSi\equiv CH$ par rapport à leurs isomères silavinylidènes $R(H)Si=C:$ et silylidènes $R(H)C=Si:$ ont fait l'objet de calculs ab initio au niveau des orbitales moléculaires. Ainsi, Y. Apeloig et M. Karni [52] suggèrent que les silynes coudés substitués au niveau de l'atome de silicium $FSi\equiv CH$, $HOSi\equiv CH$ ou $R'OSi\equiv CH$ s'ils étaient engendrés en matrice par exemple, se

[50] M. Jakoubková, R. Fajgar, J. Tláskal, J. Pola, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 466, 29.

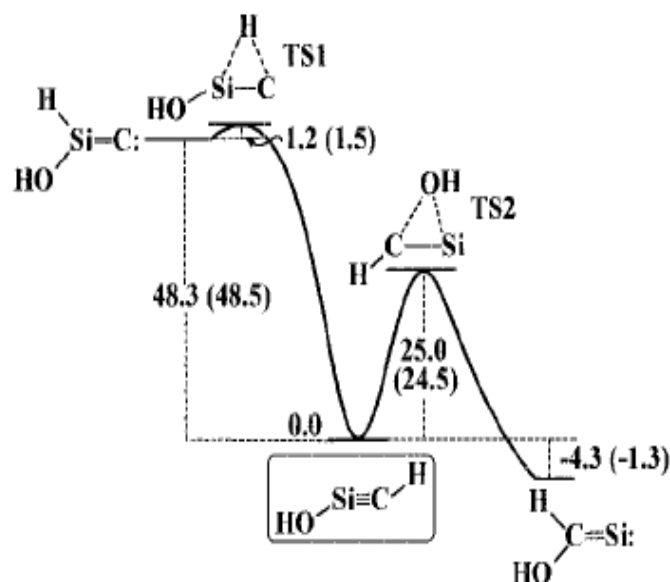
[51] M. Urbanová, E. A. Volnina, L. E. Gusel'nikov, Z. Bastl, J. Pola, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 509, 73.

[52] Y. Apeloig, M. Karni, *Organometallics* **1997**, 16, 310 et références citées.

[53] W. W. Harper, E. A. Ferrall, R. K. Hilliard, S. M. Stogner, R. S. Grev, D. J. Clouthier, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 8361.

réarrangeraient lentement vers leurs isomères silylidènes $R(H)C=Si$: ($R = F, OH, OR'$) même à des températures relativement peu élevées.

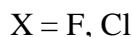
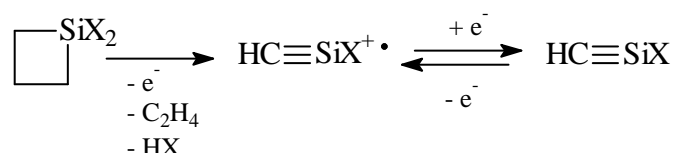
Par contre, l'utilisation de substituants encombrants comme $R = tBu(CH_3)_2C$, 2,4,6- $tBu_3C_6H_2$ ou Tbt pourrait rendre ces aryloxy-, alkyl ou arylsilynes suffisamment stables pour être détectés voire isolés:



Cependant, les substituants silylés ne sont pas de nature à stabiliser la forme alcyne. Une voie prometteuse consisterait donc en la génération (thermique ou photochimique) d'un aryloxysilavinylidène $R(OR')Si=C$: qui se réarrangerait spontanément vers le silyne plus stable; le silyne pourrait avoir un temps de vie appréciable puisque la barrière énergétique d'isomérisation vers le silylidène est élevée grâce à la présence des groupes encombrants.

En 1999, Y. Apeloig et M. Karni [54] mettent en pratique les résultats issus de leurs calculs théoriques et détectent en spectrométrie de masse les silynes neutres $FSi\equiv CH$ et $ClSi\equiv CH$. A partir des précurseurs 1,1-dihalogénosilacyclobutanes qu'ils ionisent, ils observent les signaux intenses des cations radicalaires correspondants qui perdent ensuite C_2H_4 et HX pour conduire au cation radical $HC\equiv SiX^{*+}$. Ces derniers sont ensuite réionisés et les auteurs postulent pour ces espèces une durée de vie de l'ordre de la microseconde.

[54] M. Karni, Y. Apeloig, D. Schröder, W. Zummack, R. Rabezanna, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 332.



Notons que le radical méthylidyne $\text{HC}\equiv\text{Si}^\bullet$ avait déjà été observé précédemment dans de telles conditions expérimentales démontrant ainsi la stabilité de cette espèce à l'état gazeux [55]. De même, dans une autre étude utilisant la spectroscopie de fluorescence induite par laser (LIF) [56], D. J. Clouthier a montré que les bandes correspondant aux transitions électroniques impliquaient une géométrie linéaire dans ce radical méthylidyne $\text{HC}\equiv\text{Si}^\bullet$. Par ailleurs, D. S. Han [57] a mesuré la fréquence d'élongation de SiCH piégé en matrice d'argon soit $1010,4 \text{ cm}^{-1}$.

Enfin, une étude théorique sur les énergies de liaisons [58] donne celle de la liaison $\text{C}\equiv\text{Si}$ dans la structure coudée $\text{HSi}\equiv\text{CH}$ comme étant plus faible que celle de l'isomère $\text{H}_2\text{C}=\text{Si}$. Ceci va à l'encontre d'une définition classique d'une triple liaison, et s'apparente à celle postulée dans le très controversé composé $[\text{Ar}^1\text{Ga}\equiv\text{GaAr}^1]\text{Na}_2$ de G. H. Robinson [6].

A l'heure actuelle, aucune triple liaison silicium-carbone n'a été caractérisée structuralement ni même chimiquement. De nombreux travaux concernent la stabilisation d'une telle espèce.

II.2. Cas de la liaison $-\text{Ge}\equiv\text{C}-$

En 1998, S. M. Stogner et R. S. Grev [59] étudient par des méthodes de calculs de mécanique quantique les états électroniques du germylidène $\text{H}_2\text{C}=\text{Ge}$: qu'ils ont pour la première fois détectés en 1997 [53]. La surface d'énergie potentielle de $\text{HGe}\equiv\text{CH}$ est semblable à celle de HSiCH : dans les deux cas, l'isomère vinylidène $\text{H}_2\text{C}=\text{M}$: ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Si}$) est le minimum alors que le germyne $\text{HGe}\equiv\text{CH}$ coudé est situé plus haut en énergie que son analogue, le silyne $\text{HSi}\equiv\text{CH}$ (la triple liaison linéaire est instable et évolue vers son mode coudé).

[55] R. Srinivas, D. Sülzle, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 52.

[56] T. C. Smith, H. Li, D. J. Clouthier, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 6068 et références citées.

[57] D. S. Han, C. M. L. Rittby, W. R. M. Graham, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 108, 3504.

[58] J. Grunenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 4027.

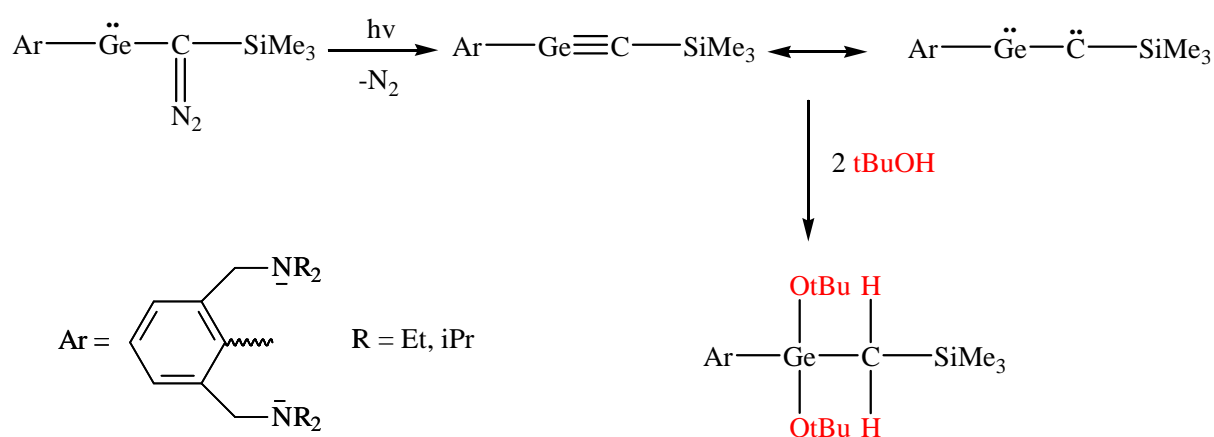
[59] S. M. Stogner, R. S. Grev, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 108, 5458.

Le germylidène est donné 43,4 kcal/mol plus stable que le germyne alors que le silylidène est environ 35 kcal/mol plus stable que le silyne ce qui reflète la force décroissante des liaisons π et la stabilité croissante des états divalents en descendant dans le tableau périodique. Cependant, S. M. Stogner et R. S. Grev prédisent que la barrière d'isomérisation du germyne vers le germylidène (7,4 kcal/mol) est environ un kcal/mol plus haute que celle du silyne vers le silylidène.

En 1999, le radical germanié méthylidyne $\text{HC}\equiv\text{Ge}^\bullet$ est pour la première fois détecté en LIF par l'équipe de D. J. Clouthier (son spectre électronique est obtenu à partir du précurseur tétraméthylgermane $\text{Ge}(\text{Me})_4$ qui sous l'impulsion d'une décharge électrique à haut voltage se dissocie) [53]. Ces mêmes auteurs obtiennent même en 2000, la première valeur expérimentale pour une liaison $-\text{Ge}\equiv\text{C}-$ [60]. La longueur correspondant à une liaison germanium-carbone dans l'état fondamental est celle d'une double liaison $\text{Ge}=\text{C}$ standard, mais celle de l'état excité correspond à une triple liaison $\text{Ge}\equiv\text{C}$ dont la valeur expérimentale de 1,674 Å se trouve dans le domaine donné par les calculs théoriques de S. M. Stogner et R. S. Grev (1,623 - 1,676 Å) [59].

Cependant, c'est notre équipe qui, en 2001 [61], a pour la première fois caractérisé chimiquement une triple liaison $-\text{Ge}\equiv\text{C}-$ par piégeage avec deux molécules d'alcool.

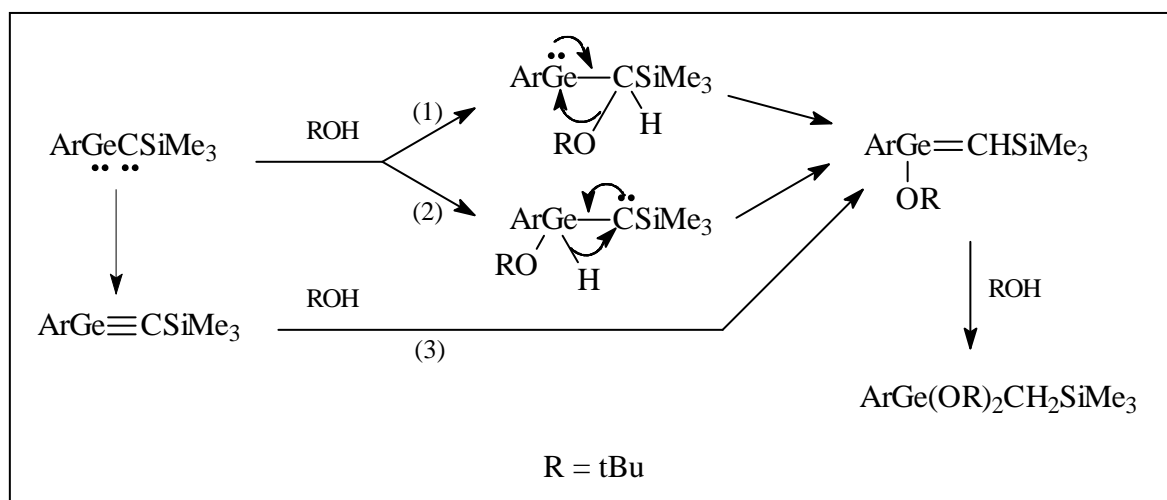
L'obtention du germyne se fait par photolyse d'un diazogermylène :



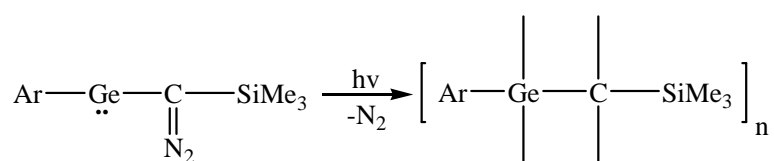
[60] T. C. Smith, H. Li, D. J. Clouthier, C. T. Kingston, A. J. Merer, *J. Chem. Phys.*, **2000**, *112*, 8417.

[61] C. Bibal, S. Mazières, H. Gornitzka, C. Couret, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *41*, 952.

Le mécanisme postulé est une double addition d'alcool transformant le germyne en germène puis en germane. C'est un mécanisme que N. Tokitoh [24] pour son Tbt-Ge≡Ge-Tbt et A. Sekiguchi [45] pour sa triple liaison –Si≡Si- ont également formulé :



Le germylène-carbène généré par photolyse est une forme mésomère du germyne. Les voies (1) (réaction initiale du carbène) et (2) (réaction initiale du germylène) peuvent être exclues car il est connu que les carbènes ne réagissent pas ou très mal avec les alcools tertiaires [62] et il en est de même pour ce type de germylène. Ainsi, le germylène-carbène évolue vers la forme germyne qui réagit sur une molécule d'alcool pour donner le germène. Celui-ci réagit à son tour sur une seconde molécule d'alcool pour donner le dialcoxygermane. En l'absence de piège, le germyne conduit à la formation de polymères de haut poids moléculaire [63].



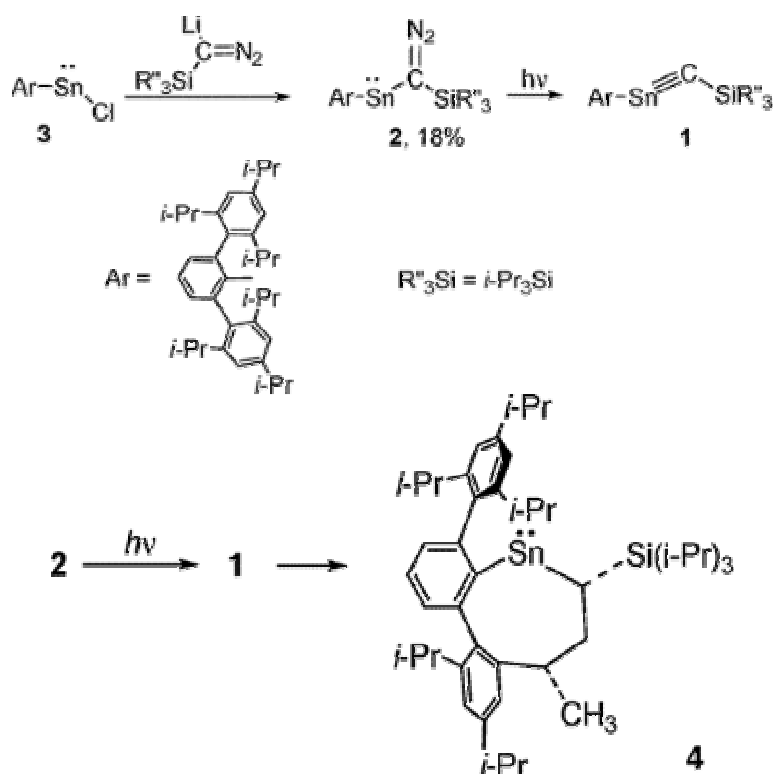
A ce jour, c'est le seul exemple publié pour ce type de liaison.

[62] D. Bethell, R. D. Howard, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 745.

[63] C. Bibal, «Vers la triple liaison germanium-carbone: les germynes », **2002**, Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse.

II.3. Cas de la liaison -Sn≡C-

En 2004, M. Kira [64] reproduit la même méthode de synthèse que précédemment évoquée pour le germanium et caractérise chimiquement le premier analogue d'un stannyne à partir d'un diazostannylène. Pour cela, l'auteur utilise le ligand Ar = 2,6-Trip₂-C₆H₃ déjà employé par P. P. Power pour le diplombyne [5] et par G. H. Robinson pour la triple liaison gallium-gallium [6]. La photolyse conduit au stanna-acétylène présentant un mode de réaction comparable à un carbène singulet.



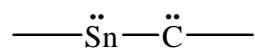
La photoréaction est hautement stéréosélective et conduit uniquement au stannylène cyclique **4** dans une configuration *cis*, si on regarde la position relative des groupements méthyle et triisopropylsilyle sur le stannacyclooctadiène. L'isomère *trans* n'a pas été détecté, ce qui peut s'expliquer par la forte répulsion stérique mise en jeu au cours de sa formation, entre les groupes triisopropylsilyle et triisopropylphényle.

Par ailleurs, la photolyse de ce diazostannylène sur matrice à 77 K, conduit à un spectre d'absorption qui présente deux maxima à 350 nm (intense) et à 453 nm (faible), qui peuvent être attribués à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$.

Aucun signal RPE n'a été détecté au cours de la photolyse sur matrice à basse température. En accord avec ces résultats expérimentaux, des calculs préliminaires [64] de

[64] W. Setaka, K. Hirai, H. Tomioka, K. Sakamoto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 2696.

type QCISD/3-21G* ont montré que l'état singulet du carbène dans H-Sn≡C-H est 4.9 kcal.mol⁻¹ plus stable que l'état triplet, conférant au composé -Sn≡C- un certain caractère de type stannylène-carbène :



Ce travail est en accord avec des premiers résultats concernant les états singulets de carbènes obtenus photochimiquement par décomposition de diaryldiazométhanes.

A ce jour, seuls les analogues du germyne et du stannyne ont été caractérisés chimiquement. La stabilisation cinétique jouant sur l'encombrement stérique semble être le meilleur moyen de stabiliser un composé triplement lié en vue de le caractériser par une étude de diffraction des rayons X.

En 1981, R. West caractérisait la première double liaison Si=Si et il aura fallu attendre plus de vingt ans pour que A. Sekiguchi isole et caractérise une triple liaison silicium-silicium. Nous espérons ne pas devoir attendre encore vingt ans pour obtenir la première structure RX pour un composé de type -M₁₄≡C-.

III. Dérivés triplement liés du type -M₁₄≡M_T-

(M_T = Cr, Mo, W ; M₁₄ = Si, Ge, Sn, Pb)

Ce paragraphe est consacré essentiellement aux complexes germylyne-métal de transition connus dans la littérature.

En 1981, trois complexes du germanium avec un métal de transition ont été synthétisés: il s'agit des dimétallahétérocumulènes [Cp'(CO)₂Mn=Ge=Mn(CO)₂Cp'] (Cp' = C₅H₅, C₅H₄Me, C₅Me₅) [65], dont la structure linéaire a été établie et présente deux centres métalliques liés au germanium. Peu après en 1982, des calculs appuyés par des études plus approfondies des données spectroscopiques IR (présence de quatre vibrations CO) ont mis en évidence un caractère partiel de triple liaison pour les liaisons Mn-Ge dans l'enchaînement Mn-Ge-Mn linéaire [66] :

[65] a) W. Gäde, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 213, 451; b) D. Melzer, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 263, 67; c) J. D. Korb, I. Bernal, R. Hörlein, R. Serrano, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.*, **1985**, 118, 340.

[66] a) N. M. Kostić, R. F. Fenske, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 233, 337; b) F. Bottomley, S-K. Goh, *Polyhedron* **1996**, 15, 3045.



La cohérence entre l'analyse structurale et l'étude IR indique bien qu'il ne peut y avoir de liaisons doubles Mn=Ge dans ce composé et donc qu'il ne s'apparente pas à un véritable allène. Par ailleurs, un caractère partiel de triple liaison qui indiquerait un système électronique π localisé dans un environnement cylindrique est plausible.

Mais le premier véritable complexe germylyne-métal de transition dans lequel une triple liaison métal 14-élément de transition est présente, a été décrit par P. P. Power en 1996: il s'agit du complexe $[2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Ge}\equiv\text{MoCp}(\text{CO})_2]$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) avec une triple liaison germanium-molybdène [67].

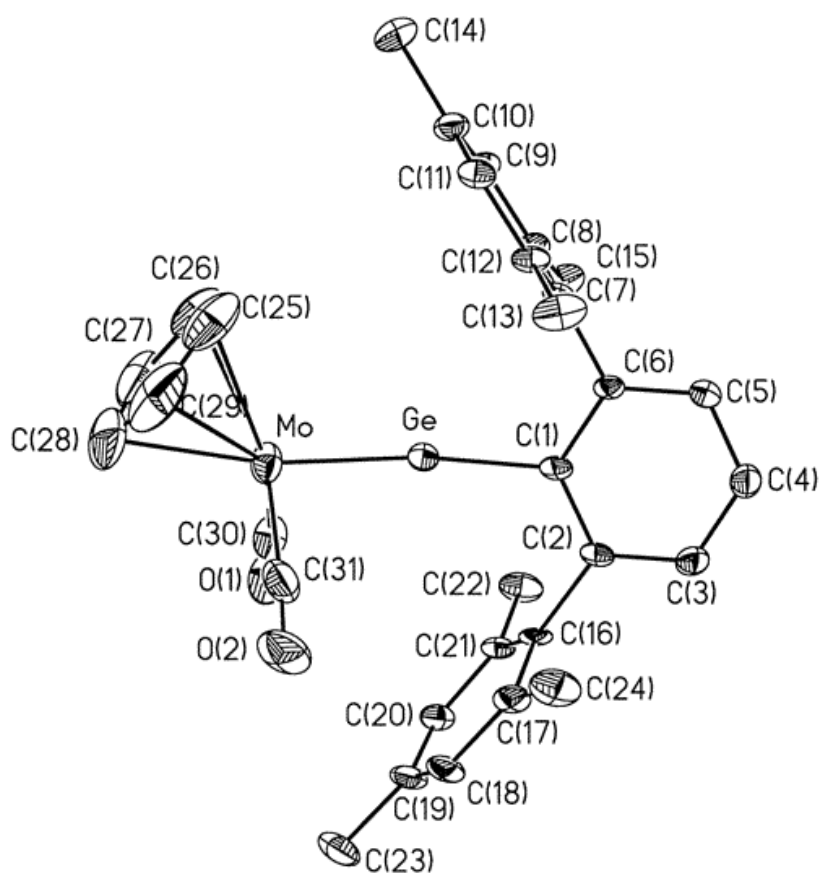


Figure 8: le complexe germylyne-molybdène de P. P. Power

La structure révèle un enchaînement Mo-Ge-C presque linéaire ($172,2(2)^\circ$) et une longueur de liaison Mo-Ge relativement courte ($2,271(1) \text{ \AA}$) comparée à celle d'une liaison simple ($2,62 \text{ \AA}$) estimée à partir de la somme des rayons de covalence [68] de Mo ($1,4 \text{ \AA}$) et

[67] R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 11966.

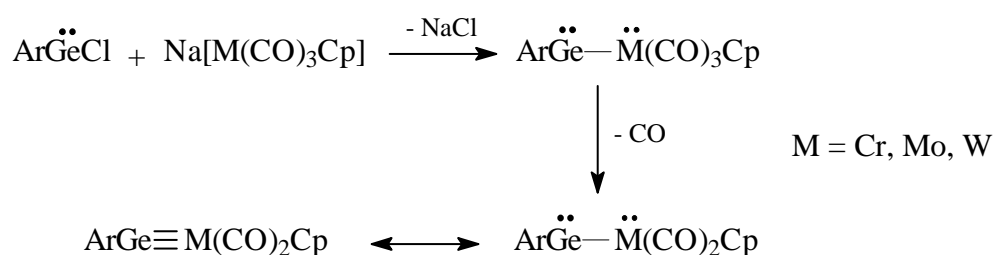
[68] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, **1984**, 5^{ème} ed, Clarendon Oxford, pp. 1279 et 1288.

de Ge (1,22 Å) ou encore à la liaison simple Mo-Ge dans $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{-Mo}(\text{GePh}_3)\{\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}\}$ de 2,658(2) Å [69], ou dans $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_{11})(\text{NO})\text{MoGePh}_3$ de 2,604(2) Å [70].

La stratégie de synthèse pour la préparation de ce complexe est la suivante: créer deux centres voisins possédant chacun une paire libre d'électrons et un site de coordination libre; ces interactions électroniques permettent la formation d'une triple liaison:



Par la suite, toute une série de complexes similaires a été publiée par le même groupe [71]. La condensation d'un chlorogermylène et du dérivé sodé d'un complexe tricarbonylcyclopentadiényle métallé aboutit à un métallogermylène qui ensuite par perte d'un carbonyle conduit au complexe germylyne correspondant:



Ces complexes germylynes-métaux de transition ont été parfaitement caractérisés par toutes les méthodes physico-chimiques et notamment par diffraction des rayons X sauf pour le composé $[2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Ge}\equiv\text{WCp}(\text{CO})_2]$ dont seule la structure n'a pas été déterminée; les principales données sont rassemblées dans le tableau 4:

[69] L. Y. Y. Chan, W. K. Dean, W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 1067.

[70] F. Carré, E. Colomer, R. J. P. Corriu, A. Vioux, *Organometallics* **1984**, *3*, 970.

[71] L. Pu, B. Twamley, S. T. Haubrich, M. M. Olmstead, B. V. Mork, R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 650.

M	Ar	d(Ge-M) [Å]	M-Ge-C(ipso) [°]
Mo	2,6-Mes ₂ C ₆ H ₃	2,271(1)	172,2(2)
W	2,6-Mes ₂ C ₆ H ₃	2,276(7)	170,9(3)
Cr	2,6-Trip ₂ C ₆ H ₃	2,166(6)	175,9(9)
Mo	2,6-Trip ₂ C ₆ H ₃	2,272(8)	174,2(5)
W	2,6-Trip ₂ C ₆ H ₃	–	–

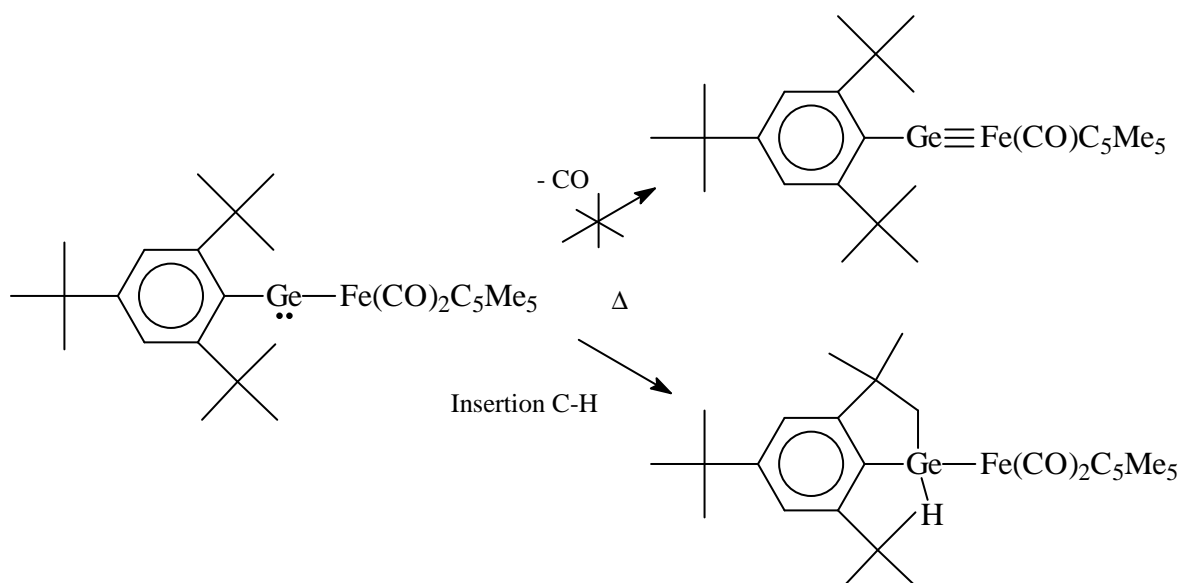
Tableau 4: les complexes germylènes-chrome, -molybdène, -tungstène isolés par P. P. Power

Dans le cas de trois complexes ([2,6-Mes₂C₆H₃Ge≡MCp(CO)₂] avec M = Mo, W et [2,6-Trip₂C₆H₃Ge≡MoCp(CO)₂]), la perte de carbonyle est spontanée et conduit directement aux germylènes tandis que dans le cas des deux autres complexes ([2,6-Trip₂C₆H₃Ge≡CrCp(CO)₂] et [2,6-Trip₂C₆H₃Ge≡WCp(CO)₂]), il est possible d'isoler, dans la préparation, les métallogermylènes en tant qu'intermédiaires stables; la perte de carbonyle est ensuite induite par voie photochimique ou thermique.

Les liaisons Ge≡M des complexes germylènes-métaux de transition sont environ 0,4 Å plus courtes que les simples liaisons Ge-M correspondantes dans les métallogermylènes. Comme attendu, l'enchaînement Ge≡M-C(ipso) (170,9(3) - 175,9(9)°) est presque linéaire alors que dans les métallogermylènes, les angles correspondants (114,7(6)–117,8(2)°) sont caractéristiques de la présence de la paire libre d'électrons sur le germanium.

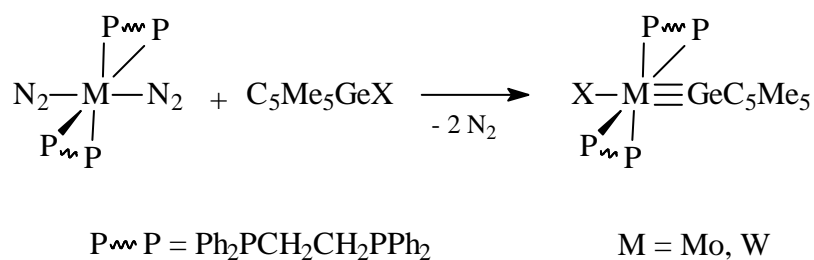
Le choix des ligands aryles 2,6-Mes₂C₆H₃-, et 2,6-Trip₂C₆H₃- s'avère particulièrement adapté pour la synthèse de la triple liaison dans ces complexes germylènes. En 1994, P. Jutzi avait déjà essayé une réaction de décarbonylation sur le supermésitylferriogermylène [(2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)GeFe(CO)₂C₅Me₅] mais il a observé en fait l'insertion du germylène dans l'une des liaisons C-H d'un méthyle en ortho du ligand supermésityle au lieu de la perte du CO [72] :

[72] P. Jutzi, C. Leue, *Organometallics* **1994**, *13*, 2898.



Cet exemple illustre bien le rôle essentiel du substituant encombrant aryle dans la stabilisation de la triple liaison.

Une approche complètement différente d'obtention de complexes germylènes stables a été plus récemment présentée par le groupe de A. C. Filippou [73]. La stratégie de synthèse exploite l'élimination thermique d'azote à partir d'un complexe $\text{trans-[M(dppe)}_2(\text{N}_2)_2]$. L'addition oxydante de l'halogermylène $\text{C}_5\text{Me}_5\text{GeX}$ sur ce centre métallique suivie de la réorganisation concertée du système électronique conduit à la formation de la triple liaison:



Expérimentalement, la réaction entre un mélange équimolaire de $\text{trans-[Mo(dppe)}_2(\text{N}_2)_2]$ ou de $\text{trans-[W(dppe)}_2(\text{N}_2)_2]$ et des halogermylènes $\text{C}_5\text{Me}_5\text{GeX}$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) au reflux du toluène, aboutit aux complexes molybdène- ou tungstène-germylènes correspondants avec une sélectivité plus grande dans le cas du tungstène.

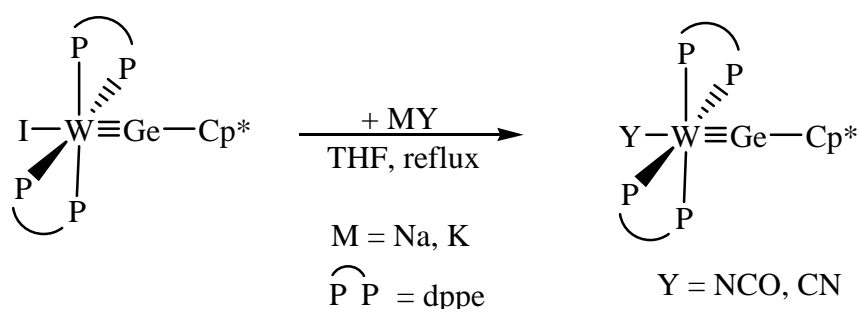
[73] a) A. C. Filippou, A. I. Philippopoulos, P. Portius, D. U. Neumann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 2778 ;
 b) A. C. Filippou, P. Portius, A. I. Philippopoulos, *Organometallics* **2002**, *21*, 653.

Les structures RX d'une partie de ces composés ont été résolues et mettent en évidence une configuration trans de l'halogène et du ligand germylyne. De plus, dans les complexes molybdène-germylynes, les liaisons Mo-Ge sont particulièrement courtes et la séquence M-Ge-C(ipso)Cp* (Cp* = C₅Me₅) est presque linéaire avec une coordination η^1 du substituant Cp* sur l'atome de germanium qui indique la présence d'une triple liaison Mo≡Ge (Tableau 5). De même, les paramètres structuraux des complexes tungstène-germylynes révèlent une hybridation sp de l'atome de germanium avec une coordination η^1 du substituant Cp* similaire à celle des germanes η^1 -Cp*GeI₃ et $(\eta^1$ -Cp*)₂GeCl₂.

M	X	d(Ge-M) [Å]	M-Ge-C(ipso) [°]
W	Cl	2,302(1)	172,2(2)
W	Br	2,293(1)	172,4(2)
W	I	2,306(1)	172,6(2)
Mo	Cl	2,318(6)	172,0(1)
Mo	Br	2,310(4)	171,6(2)

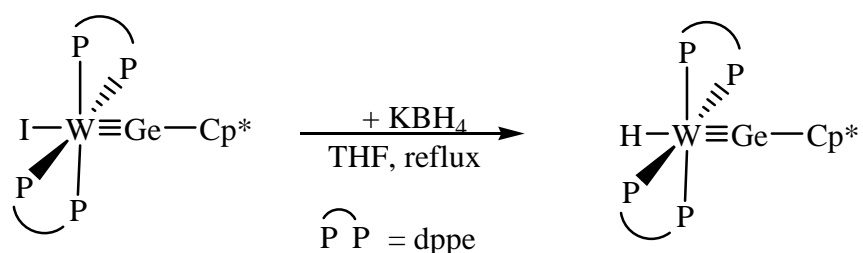
Tableau 5: les complexes germylynes-molybdène, -tungstène stables, isolés par A. C. Filippou

Les calculs de densités électroniques montrent que la triple liaison est composée selon le modèle classique, d'une liaison σ et de deux liaisons π . Cependant, la liaison σ est polarisée vers le ligand germylyne tandis que les liaisons π sont polarisées vers le métal de transition. La réactivité de ces germylidynes a été étudiée [74], ce sont essentiellement des réactions de substitutions nucléophiles de l'atome d'iode :

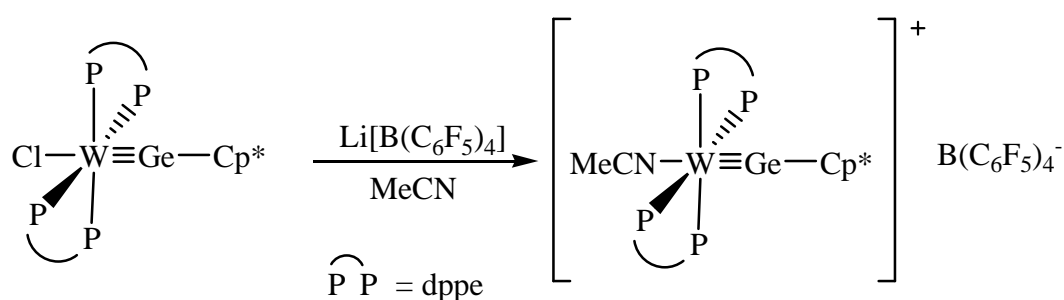


De plus, la réduction de l'iodogermylidyne par KBH₄ a permis d'obtenir l'hydrido-germylidyne :

[74] A.C. Filippou, A. I. Philippopoulos, P. Portius, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2004**, 23, 4503.



Ces trois produits issus de la réactivité des complexes germylidyne-tungstène ont des longueurs de liaisons et des angles comparables aux complexes halogénés. Il en est de même pour le complexe germylidyne-tungstène cationique.



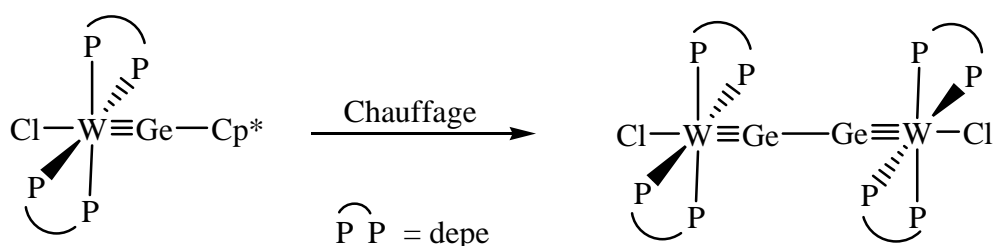
M	Y	d(Ge-M) [Å]	M-Ge-C(ipso) [°]
W	NCO	2,2991(9)	172,0(1)
W	CN	2,3184(6)	172,2(1)
W	H	2,310(1)	176,8(1)
W	NCMe	2,3030(8)	174,31(7)

Tableau 6: les complexes germylynes-tungstène et cationique, isolés par A. C. Filippou

Tous ces composés possèdent une géométrie linéaire avec un angle W-Ge-C(ipso) proche de 180°. La triple liaison -Ge≡W- est toujours du même ordre avec une valeur de 2,30 Å.

Par la suite, A. C. Filippou [75] a diminué l'encombrement stérique sur le métal en remplaçant le groupement dppe (Ph₂PCH₂CH₂PPh₂) par le ligand depe (Et₂PCH₂CH₂PEt₂). Il a ainsi obtenu le bromo-germylidyne avec le molybdène. Mais aussi, un produit de thermolyse issu du radical formé qui se dimérise : un « dicomplexe » germylidyne-tungstène

[75] A. C. Filippou, G. Schnakenburg, A. I. Philippopoulos, N. Weidemann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 5979.

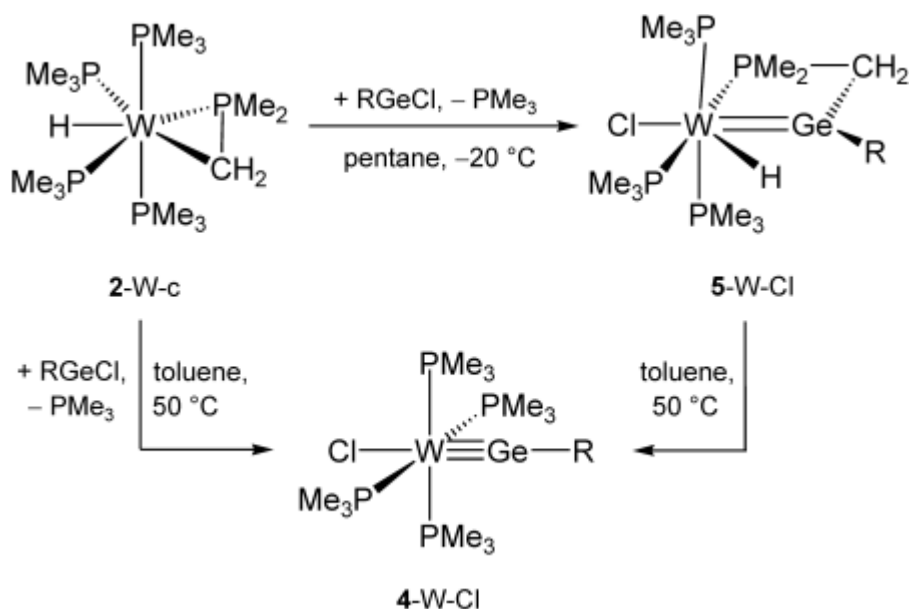


M	Y	d(Ge-M) [Å]	M-Ge-C(ipso) [°]
Mo	Br	2,2798(5)	177,46(8)
W	Cl	2,3087(5)	175,13(3)

Tableau 7: les complexes isolés par A. C. Filippou

Comme pour tous les autres complexes caractérisés par A. C. Filippou, la géométrie autour de l'atome de germanium est plane. Dans le cas du produit de thermolyse, la distance Ge-Ge (2,362(1) Å) est la plus courte connue car la distance standard [9] d'une simple liaison Ge-Ge est de 2,44 Å.

En 2006, A. C. Filippou [76] a remplacé le ligand depe (Et₂PCH₂CH₂PEt₂) cyclique par deux groupements triméthylphosphine (PMe₃) sur le métal de transition (tungstène). Le ligand Cp* lié au germanium dans ces autres complexes a été remplacé par le ligand 2,6-Trip₂-C₆H₃ déjà employé par P. P. Power pour la stabilisation de ces composés triplement liés.



[76] A. C. Filippou, N. Weidemann, A. I. Philippopoulos, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 5987.

L'obtention de la triple liaison $-\text{Ge}\equiv\text{W}-$ passe par la formation du complexe hydrido-germylidène tungstène (**2**) qui se réarrange par chauffage dans le toluène à 50°C. Ce germylidène possède une des plus courtes distance $\text{Ge}=\text{W}$ (2,4543(4) Å) [77] concernant les doubles liaisons $\text{Ge}=\text{W}$.

Le tableau 8 montre les composés caractérisés par une étude de rayons X :

M	Y	d(Ge-M) [Å]	M-Ge-C(ipso) [°]
W	Cl	2,338(1)	177,9(3)
W	I	2,3206(4)	175,79(7)
W	H	2,324(1)	178,9(2)
W	germylidène	2,4543(4)	159,8(1)

Tableau 8: les complexes isolés par A. C. Filippou

L'ensemble des complexes obtenu par A. C. Filippou et ses collaborateurs montre une grande homogénéité concernant à la fois la longueur de la triple liaison $-\text{Ge}\equiv\text{M}_T-$ et la géométrie autour de l'atome de germanium. En effet, dans tous les cas, l'atome de germanium est hybridé sp avec un angle proche de 180°C.

La plupart des travaux de A. C. Filippou concernent l'atome de germanium, mais il a aussi travaillé sur des complexes avec un atome d'étain [78, 79] ou de plomb [80, 81].

[77] The W-Ge bond length of **5-W-Cl** compares well with that of the germylidene complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{W}(\text{CO})_2(=\text{GeMe}_2)\text{GeMe}_3]$ (W-Ge 2,459(2) Å: K. Ueno, K. Yamaguchi, H. Ogino, *Organometallics* **1999**, *18*, 4468), but is smaller than those of other tungsten germylidene complexes (W-Ge 2,505(2) – 2,632(2) Å): a) G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, H. Lang, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, *282*, 331; b) P. Jutzi, B. Hampel, K. Stroppel, C. KrLger, K. Angermund, P. Hofmann, *Chem. Ber.*, **1985**, *118*, 2789; c) P. Jutzi, B. Hampel, M. B. Hursthouse, A. J. Howes, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *299*, 19; d) W.-W. du Mont, L. Lange, S. Pohl, W. Saak, *Organometallics* **1990**, *9*, 1395; e) N. Tokitoh, K. Manmaru, R. Okazaki, *Organometallics* **1994**, *13*, 167.

[78] A. C. Filippou, P. Portius, A. I. Philippopoulos, H. Rohde, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 445.

[79] A. C. Filippou, A. I. Philippopoulos, G. Schnakenburg, *Organometallic* **2003**, *22*, 3339.

[80] A. C. Filippou, H. Rohde, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2243.

[81] A. C. Filippou, N. Weidemann, G. Schnakenburg, H. Rohde, A. I. Philippopoulos, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 6512.

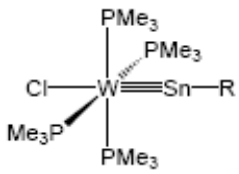
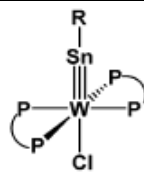
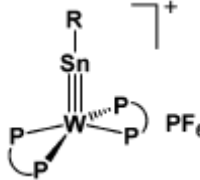
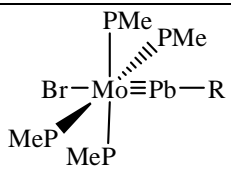
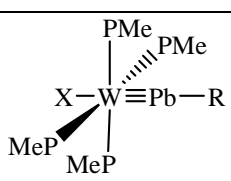
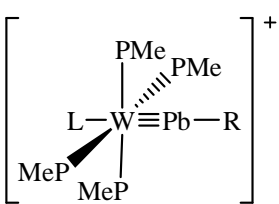
X		d(Ge-M) [Å]	M-Ge-C(ipso) [°]
Cl	 <p>R = C₆H₃-2,6-Mes₂</p>	2,4901(7)	178,229(1)
Cl	 <p>R = C₆H₃-2,6-Mes₂</p>	2,504(1)	175,88(8)
	 <p>PF₆⁻</p>	2,4641(17)	178,77(9)
Br	 <p>R = C₆H₃-2,6-Trip₂</p>	2,5495(8)	177,8(2)
I	 <p>R = C₆H₃-2,6-Trip₂</p>	2,5477(3)	175,79(8)
Br		2,5464(5)	177,5(2)
L = PhCN Ar _F = 3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃		2,5520(6)	171,7(1)
L = PMe ₃ Ar _F = C ₆ F ₅		2,5744(2)	177,5(1)

Tableau 9: les complexes isolés par A. C. Filippou

Le tableau 9 montre que, comme pour l'atome de germanium, les atomes d'étain et de plomb sont hybridés sp avec une géométrie linéaire.

On peut enfin remarquer que, logiquement, la longueur de la liaison $-M_{14}\equiv M_T-$ augmente avec la taille de l'atome. Ainsi, la liaison $Sn\equiv W$ mesure 0,10 Å de plus que la liaison $Ge\equiv W$ et la liaison $Pb\equiv W$ mesure 0,15 Å de plus que la liaison $Ge\equiv W$.

IV. Conclusion

Ce chapitre bibliographique montre le grand intérêt porté par de nombreux chercheurs aux triples liaisons impliquant un élément du groupe 14; il situe également le contexte dans lequel ont débuté nos travaux qui concernent les alcynes organométalliques de type $-M_{14}\equiv C-$ et plus particulièrement, celui qui impliquait un atome de germanium.

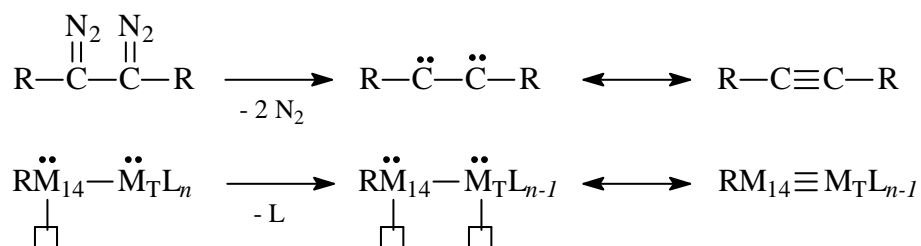
Cette nouvelle classe de composés présente un intérêt tout particulier, notamment celui de comporter une nouvelle liaison du carbone et de se situer de ce fait à la frontière entre la chimie organique et la chimie organométallique.

Outre les applications potentielles que l'on peut en attendre (précurseurs de polymères organométalliques, nouveaux ligands en chimie des métaux de transition, catalyse...), leur étude fondamentale constitue un challenge séduisant.

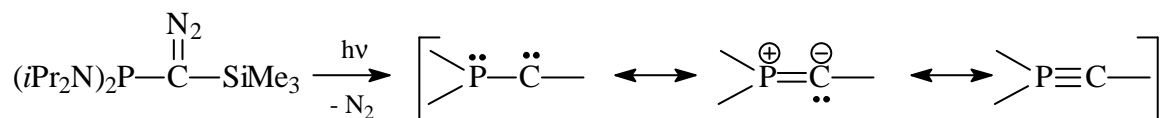
Stratégie de Synthèse

Comme pour toute synthèse d'une structure inédite de la chimie, le principal obstacle dans l'obtention d'un germyne réside dans la difficulté à trouver la méthode de préparation convenable.

Nous avons vu que le schéma de synthèse utilisé par T. Curtius [82], à la fin du 19^{ème} siècle pour la formation de la triple liaison C≡C a inspiré les équipes de P. P. Power et A. C. Filippou pour l'obtention de complexes stables germylènes-métaux de transition Ge≡M_T [68, 73-75].



Ce principe a été appliqué avec succès dans la chimie du phosphore par le groupe de recherche de G. Bertrand dans la synthèse de la triple liaison P≡C [83]. En 1985, ce même auteur présente la synthèse des premières α-diazo phosphines, précurseurs de phosphinocarbenes et de leurs isomères phospho-alcynes [84] :



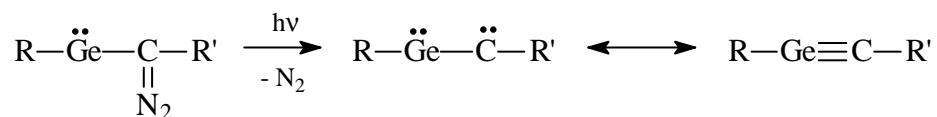
La triple liaison a été mise en évidence grâce à plusieurs réactions de piégeage montrant qu'après le départ d'azote par voie photochimique, la présence d'un atome de phosphore riche en électron adjacent à un atome de carbone déficient en électron conduit à la délocalisation de la paire d'électrons de la phosphine vers le carbone et à la formation d'une espèce dipolaire. Le retour du doublet libre du carbone vers le phosphore contribue alors à diminuer la séparation de charge et aboutit à la triple liaison P≡C.

[82] a) T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1889**, 22, 2161; b) V. Jäger, *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl) Band V/2a* (Ed.: E. Müller), Thieme, Stuttgart, **1977**.

[83] G. Bertrand, R. Reed, *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, 137, 323.

[84] A. Baceiredo, G. Bertrand, G. Sicard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 4781.

Nous avons pensé adapter cette stratégie à la synthèse des germynes $\text{RGe}\equiv\text{CR}'$ à partir d'une structure germylène-carbène dans laquelle l'espèce carbène côtoie un germylène; un germylène, analogue organométallique d'un carbène, est un composé bivalent du germanium possédant une paire libre d'électrons et une orbitale p vacante. Le précurseur convenable d'un germa-alcyne devrait donc être un diazogermylène dont les premiers exemples ont été synthétisés au sein de notre équipe [63]:



La stratégie germylène-carbène est la méthode d'accès aux germa-alcynes qui nous paraît la plus prometteuse.

Chapitre II : Germylènes monomères oxygénés

I. Introduction

Toutes les liaisons multiples $-M_{14}-M_{14}-$ ($M = Si$ [45], Ge [12], Sn [25], Pb [5]), structurellement caractérisées, sont stabilisées cinétiquement grâce à des effets stériques. En effet, l'utilisation de ligands volumineux permet d'éviter l'oligomérisation de ces espèces insaturées.

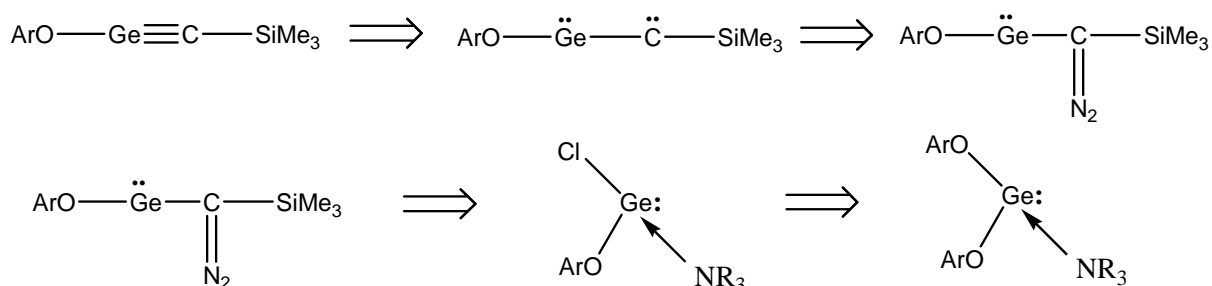
La stabilisation de telles molécules par les effets électroniques n'a encore jamais été réalisée malgré plusieurs études théoriques prédisant l'efficacité d'une telle approche.

Nous avons essayé, quant à nous, d'associer les deux modes de stabilisation, stérique et électronique, en utilisant le ligand mésityloxy (2,4,6-triméthylphényloxy), qui avec la présence d'un atome d'oxygène lié au métal est susceptible d'atteindre le but recherché.

Notre stratégie générale pour créer une triple liaison germanium-carbone est la décomposition d'un diazogermylène. Nous avons donc été amenés à envisager de synthétiser le mésityloxydiazogermylène ayant pour précurseurs le dimésityloxygermylène et le chloromésityloxygermylène.

Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse de ces germylènes qui ont été obtenus sous la forme de monomères en les complexant par des amines.

La séquence réactionnelle envisagée est la suivante :



La photolyse du diazogermylène pourrait permettre d'engendrer la triple liaison germanium-carbone après le départ d'une molécule de diazote.

Nous présenterons aussi dans ce chapitre l'étonnante réactivité de ces complexes germylènes-amines, qui met à profit leur fort caractère nucléophile.

II. Choix du ligand

Le choix d'un ligand oxygéné a pour origine les travaux théoriques de Y. Apeloig et M. Karni [52].

Leurs calculs ont en effet montré que la présence d'un atome d'oxygène directement lié à un atome de silicium devrait stabiliser la triple liaison $\text{Si}\equiv\text{C}$ notamment par rapport à la structure de l'isomère silylidène.

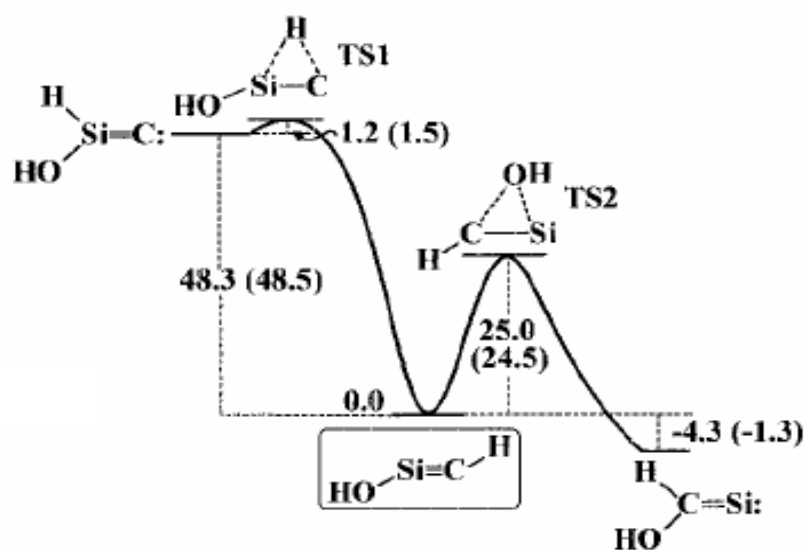


Figure 9 : Diagramme énergétique

Rappelons que notre choix s'est porté sur le ligand 2,4,6-triméthylphényloxy (mésityloxy) qui allie à la fois les effets électroniques et stériques.

III. Synthèse et réactivité des complexes dimésityloxygermylène-amine

III.1. Mise au point bibliographique

De nombreux germylènes oxygénés cycliques [85] et non cycliques [86] sont connus depuis plus de trente ans et résultent, entre autres, de travaux issus de notre laboratoire. Ces espèces sont soit des structures dioxygénées soit monoxygénées telles que RO-Ge-Y avec Y = halogènes [85a, 86a, 86b, 86h, 87].

La plupart de ces composés sont surtout caractérisés par des réactions d'insertion et de cycloaddition. Seules quelques études de diffraction des rayons X ont été décrites: Acac-Ge-I (acac = acétylacétone) [87], :Ge(OCH₂CH₂NMe₂)₂ [86g], :Ge(OCH₂CH₂NMe₂)Cl [86h], :Ge(OCH₂CH₂NMe₂)OCOCH₃ [86h]. Dans toutes ces structures une coordination supplémentaire d'un atome d'oxygène ou d'un atome d'azote du ligand avec le germanium a été mise en évidence à l'état solide.

Dans le cas des germylènes non coordonnés, seul le composé Ge[OC(*t*-Bu)₃]₂ (**A**) a été décrit [86d], stabilisé par un fort encombrement stérique. Le composé (**A**) est le seul germylène, non coordonné et monomère à l'état solide [86d]. Pour les aryloxygermylènes, les

[85] a) J. Satgé, G. Dousse, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 61, C 26; b) G. Dousse, J. Satgé, *Helv. Chim. Acta*, **1977**, 4, 1381; c) L.D. Silverman, M. Zeldin, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 272; d) P. Rivière, A. Castel, J. Satgé, D. Guyot, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 315, 157; e) M. Rivière-Baudet, M. Dahrouch, H. Gornitzka, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 595, 153 ; f) S. Mazières, H. Lavayssière, G. Dousse, J. Satgé, *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, 252, 25.

[86] a) A. Rodgers, S.R. Stobart, *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, **1976**, 52; b) L.D. Silverman, M. Zeldin, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 270 and *Inorg. Chim. Acta*, **1979**, 37, L489; c) B. Cetinkaya, I. Gümrükçü, M.F. Lappert, J.L. Atwood, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 2088; d) T. Fjeldberg, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, S.J. Smith, A.J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 939; e) J. Barrau, G. Rima, T. El Amraoui, *Organometallics*, **1998**, 17, 607 et *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 570, 163; f) M.H. Castany, H. Lavayssière, G. Dousse, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **1998**, 28, 781; g) N.N. Zemlyansky, I.V. Borisova, M.G. Kuznetsova, V.N. Khrustalev, Y.A. Ustynyuk, M.S. Nechaev, V.V. Lunin, J. Barrau, G. Rima, *Organometallics*, **2003**, 22, 1675; h) N.N. Zemlyansky, I.V. Borisova, V.N. Khrustalev, M.Yu. Antipin, Y.A. Ustynyuk, M.S. Nechaev, V.V. Lunin, *Organometallics* **2003**, 22, 5441; i) V.N. Khrustalev, I.A. Portnyagin, N.N. Zemlyansky, I.V. Borisova, Y.A. Ustynyuk, M.Yu. Antipin, M.S. Nechaev, R. West, *Appl. Organometal. Chem.*, **2005**, 19, 774; j) C.S. Weinert, A.E. Fenwick,, P.E. Fanwick, I.P. Rothwell, *Dalton Trans.*, 2003, 532; k) C. Stanciu, A.F. Richards, M. Stender, M.M. Olmstead, P.P. Power, *Polyhedron*, **2006**, 25, 477.

[87] S.R. Stobart, *J. Chem. Soc. Chem., Commun.*, **1979**, 911.

structures de plusieurs composés ont été rapportées (4-Me-2,6-*t*-Bu₂C₆H₂-O)₂Ge: (**B**) synthétisé par M. F. Lappert et al. [86c], (2,6-Ph₂C₆H₃-O)₂Ge: (**C**) [86j] et (2,3,5,6-Ph₄C₆H-O)₂Ge: (**D**) décrits par C. S. Weinert et al. [86j], (C₆H₃-2,6(C₆H₃-2,6-*i*-Pr₃)₂)₂Ge: (**E**) récemment isolé par P. P. Power et al. [86k]. Dans tous ces cas, ils apparaissent dimères à l'état solide.

La comparaison de la longueur de la liaison Ge-O entre l'alkyloxygermylène **A** [Ge-O: 1,896(6); 1,832(1) Å] et les aryloxygermylènes **B** (1,802(8); 1,812(7) Å); **C** (1,817(1); 1,822(1) Å); **D** (1,826(1); 1,827(1) Å) et **E** (1,8296(14) Å) donne des informations sur l'apport électronique de l'atome d'oxygène et l'environnement de l'atome de germanium dans ces germylènes.

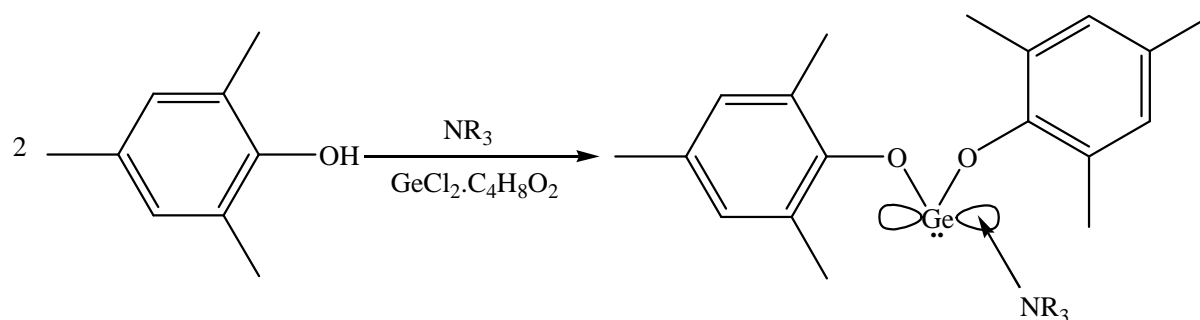
Les liaisons Ge-O dans les aryloxygermylènes **B**, **C**, **D** et **E** sont sensiblement plus courtes que dans l'alkyloxygermylène **A**, indiquant une rétro-donation de l'atome d'oxygène sur le germanium. Ce phénomène doit augmenter le caractère nucléophile du germanium. De plus, les liaisons Ge-O plus courtes accroissent la répulsion stérique ligand-ligand, ce qui explique que l'angle O-Ge-O soit nettement plus grand dans **B** [92,0(4)°], **C** [92,10(5)°], **D** [91,09(7)°] et **E** [92,54(6)°] que dans **A** [85,9(4)°], induisant un caractère sp² de l'atome de germanium plus accentué dans ces aryloxygermylènes.

III.2. Synthèses des complexes dimésityloxygermylène-amine

Ces germylènes oxygénés ont une forte tendance à se dimériser. Pour essayer de stabiliser l'espèce monomère nous avons tenté de la complexer par des bases de Lewis que sont les amines. Ceci est en accord avec les travaux de J. Oláh et al [88] qui ont démontré que les germylènes grâce à leur caractère électrophile peuvent avoir des interactions fortes avec les bases fortes de Lewis telles que les amines.

Pour la synthèse des complexes dimésityloxygermylène-amine, deux équivalents de 2,4,6-triméthylphénol (Mésitol : MesOH) sont ajoutés à une solution de GeCl₂-dioxane en présence d'un excès d'amine. L'amine joue le rôle de base pour déprotonner MesOH, puis facilite ensuite la substitution sur le germanium, en formant l'ammonium correspondant, qui précipite dans le milieu. Après élimination du sel d'ammonium par filtration, nous obtenons le germylène attendu avec un bon rendement.

[88] J. Oláh, F. De Proft, T. Veszprémi, P. Geerlings, *J. Phys. Chem.*, **2005**, *109*, 1608.



Cette synthèse a été réalisée avec différentes amines :

Amines secondaires	Amines Tertiaires
Et ₂ NH	Et ₃ N
(iPr) ₂ NH	TMEDA
(C ₆ H ₁₁) ₂ NH	DABCO
	Pyridine

Tableau 10 : différentes amines utilisées

Deux des amines tertiaires sont des diamines : TMEDA (tétraméthyléthylène diamine) et le DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane).

L'originalité de cette synthèse est l'obtention de germylènes sous la forme monomère souhaitée grâce à la complexation par l'amine. Récemment, C. S. Weinert et al. ont tenté de synthétiser le dimésityloxygermylène par réaction du germylène de M. F. Lappert :Ge[(N(SiMe₃)₂)₂]₂ avec le mésitol (MesOH) mais ont obtenu en fait le dimère tête-queue [(MesO)₂Ge]₂ qui a été caractérisé par une étude de diffraction des rayons X [86j].

Dans notre synthèse, l'amine grâce à son doublet non liant, se coordonne dans l'orbitale vacante du germanium. De ce fait, le germylène joue le rôle d'accepteur d'électrons (acide de Lewis) tandis que l'amine joue le rôle de donneur d'électrons (base de Lewis).

Bien que ces deux propriétés ne soient pas fondamentalement semblables, il apparait qu'il existe une assez bonne corrélation entre le caractère nucléophile observé et la basicité pour les amines sélectionnées ci-dessous (Tableau 11).

Amines	pKa
(iPr) ₂ NH	11,13
Et ₂ NH	11,09
Et ₃ N	11,01
(C ₆ H ₁₁) ₂ NH	10,4
TMEDA	9,95
DABCO	8,82
Pyridine	5,29

Tableau 11 : pKa des différentes amines employées

En effet, ces deux aspects de l'amine interviennent dans la synthèse de nos complexes germylènes-amines. Le premier, la basicité de l'amine, lui permet d'arracher le proton du mésitol plus ou moins facilement. Le second aspect, le caractère nucléophile de l'amine, lui permet de stabiliser plus ou moins fortement le complexe germylène-amine. Nous verrons par la suite si ces deux aspects peuvent être associés au pKa de l'amine.

Parmi les valeurs des pKa du tableau 11, la pyridine, avec un pKa de 5,29, est la moins basique et paraîtrait la moins complexante. Tandis que la diéthylamine avec un pKa de 11,09 semble être la plus efficace pour stabiliser le complexe germylène-amine.

Une amine fortement nucléophile interagit plus facilement avec l'orbitale vacante du germanium et la formation du complexe dimésityloxygermylène-amine doit en être favorisée.

Amines utilisées	Dimésityloxygermylènes-amines	Rendement (%)
Et ₃ N	(MesO) ₂ Ge-Et ₃ N (1)	57
Et ₂ NH	(MesO) ₂ Ge-Et ₂ NH (2)	97
(iPr) ₂ NH	((MesO) ₂ Ge) ₂ (3)	50
TMEDA	(MesO) ₂ Ge-TMEDA (4)	92
DABCO	(MesO) ₂ Ge-DABCO (5)	51
(C ₆ H ₁₁) ₂ NH	(MesO) ₂ Ge-(C ₆ H ₁₁) ₂ NH (6)	49
Pyridine	(MesO) ₂ Ge-Pyridine	0

Tableau 12 : Rendement en dimésityloxygermylène-amine

A la vue des résultats rassemblés dans le tableau 12, il apparaît que la diéthylamine produit les meilleurs résultats avec un rendement presque quantitatif (97%). La TMEDA, qui est une diamine, offre également de bonnes perspectives avec un rendement supérieur à 90%. Les autres amines ont ensuite des rendements similaires, autour de 50%.

Une exception apparaît dans le cas de la diisopropylamine. En effet, le complexe n'est pas obtenu et seul le dimère du germylène décrit par C. S. Weinert [86j] est isolé avec un rendement de 50%. Le faible pouvoir complexant de cette amine semble être lié à des raisons stériques dues aux deux groupements volumineux que sont les isopropyles.

Cependant, des premiers essais de réactivité sur ces complexes ont montré la gêne occasionnée, dans le cas de la complexation par une amine secondaire, par la présence d'un hydrogène très réactif sur l'atome d'azote. Il en résulte que le meilleur choix, pour la suite, passe par une complexation avec une amine tertiaire. La TMEDA sera l'amine utilisée pour la suite de notre étude.

L'obtention de ces complexes dimésityloxygermylène-amine est caractéristique en RMN du proton. En effet, la complexation de l'amine entraîne un blindage des signaux du germylène, les signaux se déplacent en moyenne de 0,1 à 0,3 ppm vers les champs forts quand l'amine est complexée au germanium.

Remarquons que la TMEDA et le DABCO malgré leur fonction diamine ne complexent qu'une seule molécule de germylène, comme l'indique l'intégration des signaux en RMN ^1H .

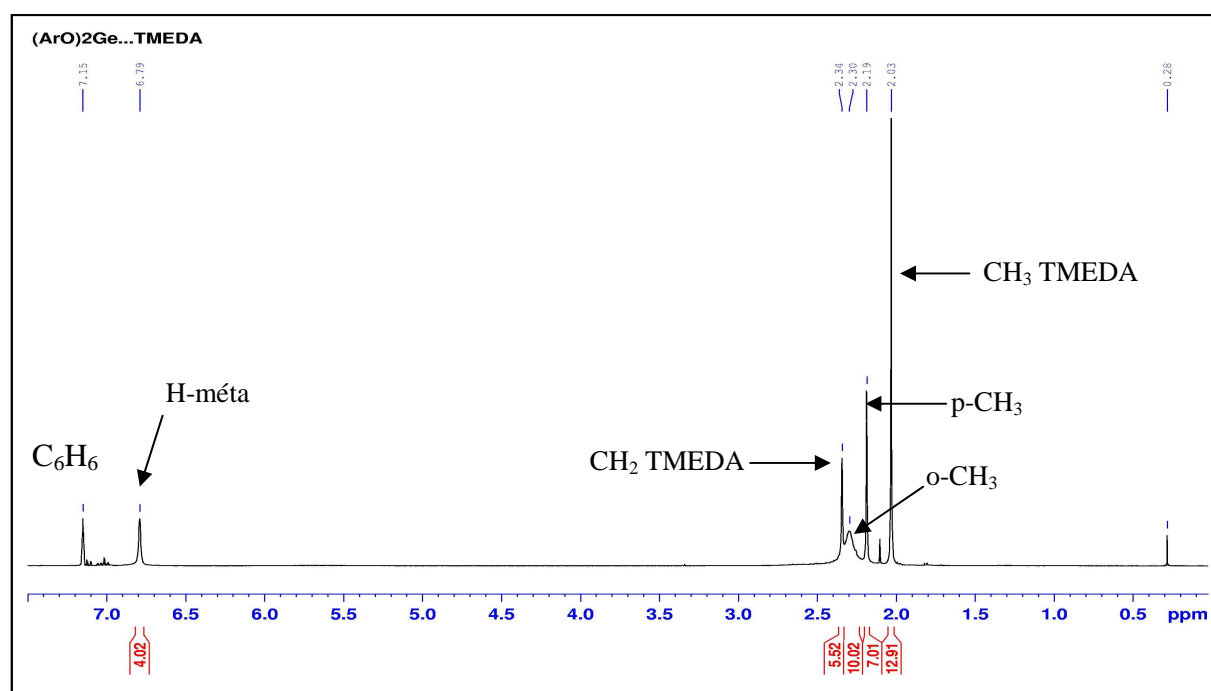


Figure 10 : Spectre RMN ^1H du complexe mésityloxygermylène-TMEDA 4

La RMN ^{15}N du complexe **4** indique toutefois que les deux atomes d'azote de l'amine sont équivalents (présence d'un pic unique à 30,99 ppm). L'explication réside naturellement dans l'existence d'un échange rapide de l'atome d'azote complexant à la température ambiante. Seule une analyse RMN ^{15}N à basse température, pourrait nous permettre de distinguer les deux atomes d'azote, mais cette analyse est rendue difficile par le manque de sensibilité de cette technique.

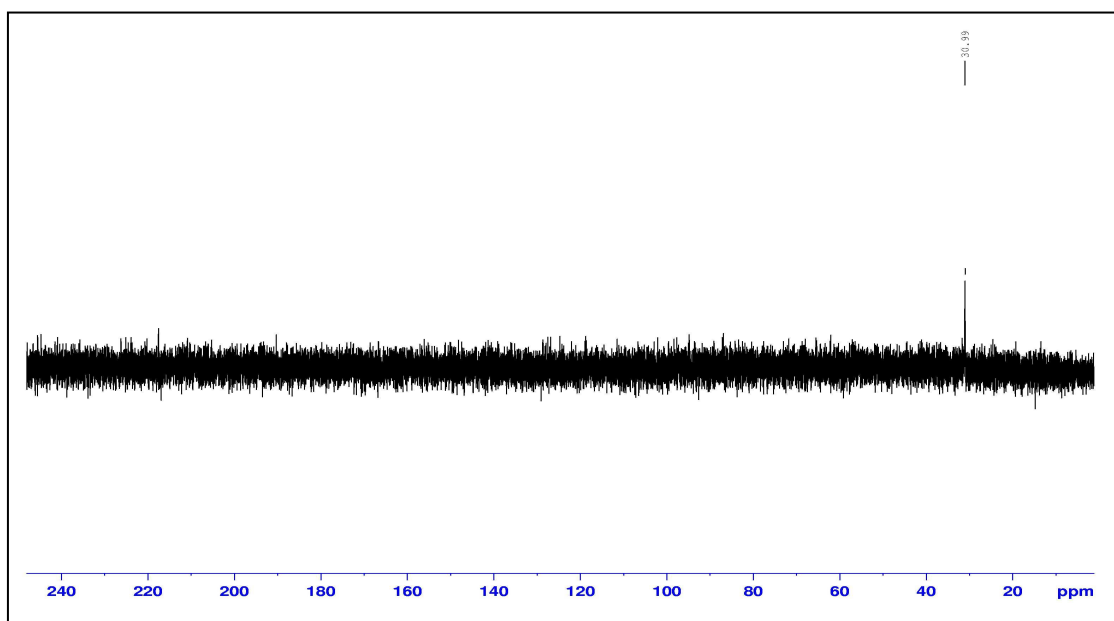
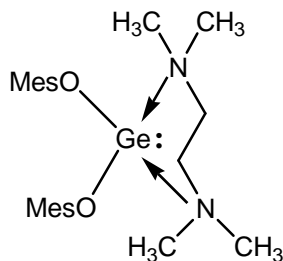


Figure 11 : Spectre RMN ^{15}N du composé **4**

A la température ambiante, il existe donc un système dynamique au niveau de la complexation :



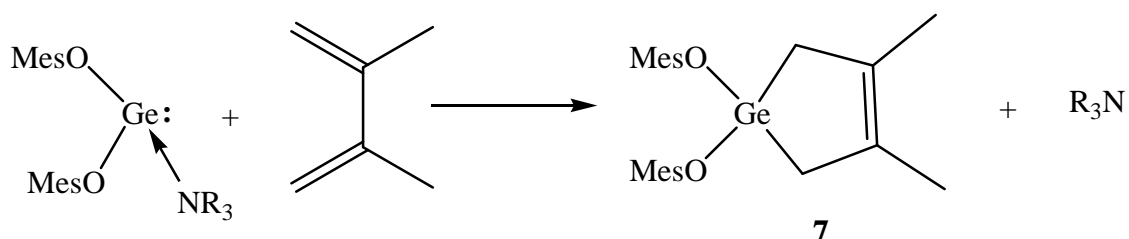
III.3. Réactivité des complexes dimésityloxygermylène-amine

Les germylènes sont des espèces à basse valence analogues des carbènes. Ce sont des espèces hautement réactives, sensibles et donc parfois difficiles à caractériser par les techniques d'analyses classiques (RMN, spectrométrie de masse, RX). C'est pourquoi, ces germylènes sont, par ailleurs, souvent caractérisés chimiquement. Dans notre cas, ils se présentent toujours sous la forme d'une « gomme » impossible à cristalliser. Il ne nous a donc pas été possible de les caractériser structuralement par une étude par diffraction des RX.

Dans ce paragraphe, nous présentons plusieurs réactions illustrant la réactivité variée de la fonction germylène de nos complexes dimésityloxygermylène-amine.

III.3.1. Réactivité vis à vis d'un diène

Une réaction caractéristique des germylènes est la cycloaddition avec un diène [85f]; nous avons choisi d'utiliser le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène (DMB). Il s'agit d'une réaction de cycloaddition de type Diels-Alder entre un diène riche en électron, le DMB, et un diénophile, le germylène. Le composé **7** obtenu est un germacyclopentène.



La particularité de cette réaction est qu'elle se déroule à la température ambiante sans aucune activation thermique ou photochimique. Or, pour la plupart des germylènes, ce type de réaction nécessite souvent des conditions sévères de température et de pression.

Dans notre cas, l'attaque du diène provoque le départ de l'amine permettant ainsi la formation du cycle à cinq chaînons **7** attendu.

Dimésityloxygermylènes-amines	Rendement (%)
(MesO) ₂ Ge-Et ₃ N (1)	60*
(MesO) ₂ Ge-Et ₂ NH (2)	70
(MesO) ₂ Ge-TMEDA (4)	17
(MesO) ₂ Ge-DABCO (5)	non réalisé
(MesO) ₂ Ge-(C ₆ H ₁₁) ₂ NH (6)	non réalisé

* chauffage pendant 10h

Tableau 13 : rendement de la réaction de cycloaddition avec le DMB

Nous avons observé que le rendement variait suivant le type de complexe mis en jeu. Les interactions orbitales conditionnent cette réaction, mais le facteur stérique s'avère aussi important.

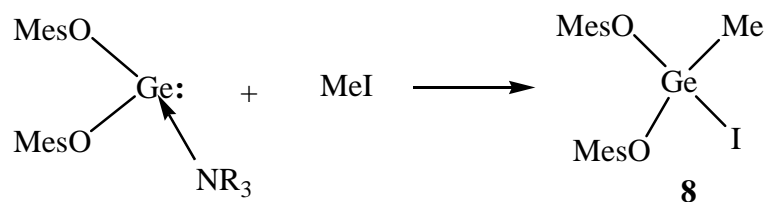
III.3.2. Réactions d'insertion

Nous avons également étudié plusieurs réactions d'insertion du dimésityloxygermylène dans diverses liaisons comportant des hétéroatomes : soufre (disulfure), oxygène (peroxyde) et iode (iodométhane).

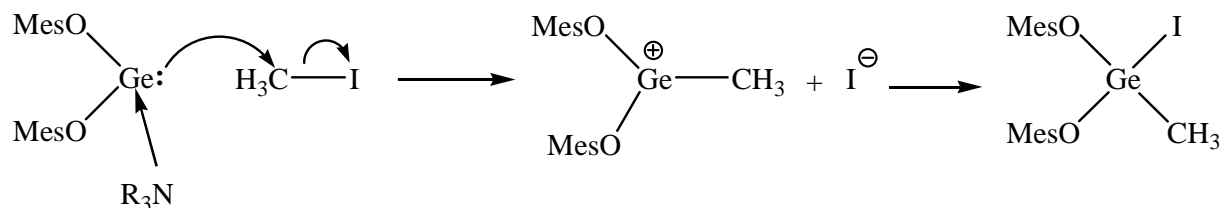
En raison de la complexation, c'est à dire de la liaison dative entre l'amine et le germanium, on peut difficilement envisager que le germyle joue un rôle d'électrophile dans le mécanisme de ces réactions. Il est vraisemblable par contre, que la première étape est l'attaque nucléophile du germanium sur le réactif. Ce caractère nucléophile marqué de nos germylènes, exalté par la complexation de l'amine, constitue leur principale originalité.

III.3.2.1. Insertion dans la liaison carbone-iode de l'iodométhane

Nous avons étudié la réactivité du germyle vis à vis d'un halogénure: l'iodure de méthyle. Comme attendu nous avons observé à la température ambiante l'insertion du dimésityloxygermylène dans la liaison carbone-iode et obtenu l'iodogermane **8**.



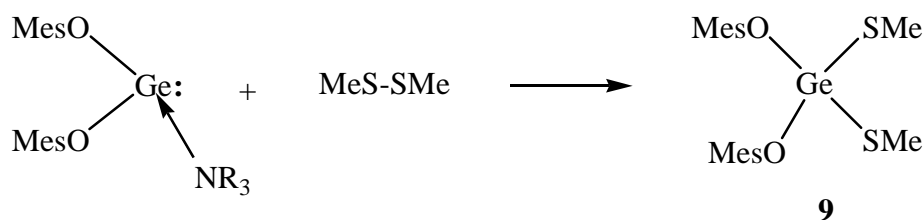
Un mécanisme vraisemblable passe par l'attaque nucléophile du germylène sur le carbone de l'iodométhane.



III.3.2.2. Insertion dans une liaison soufre-soufre d'un disulfure

Nous avons utilisé plusieurs complexes dimésityloxygermylène-amine pour cette réaction, et les rendements sont similaires.

Le complexe dimésityloxygermylène-amine réagit avec le diméthyldisulfure pour donner le dimésityloxydiméthylthio-germane **9**, composé à germanium (IV). La réaction se déroule à la température ambiante sans aucune activation thermique :



A la différence de l'exemple précédent, le mécanisme de cette réaction est plus aléatoire à proposer. En effet, les composés soufrés sont connus pour donner des réactions de type radicalaire, notamment les disulfures.

Le produit **9** a été caractérisé par une étude de diffraction des rayons X.

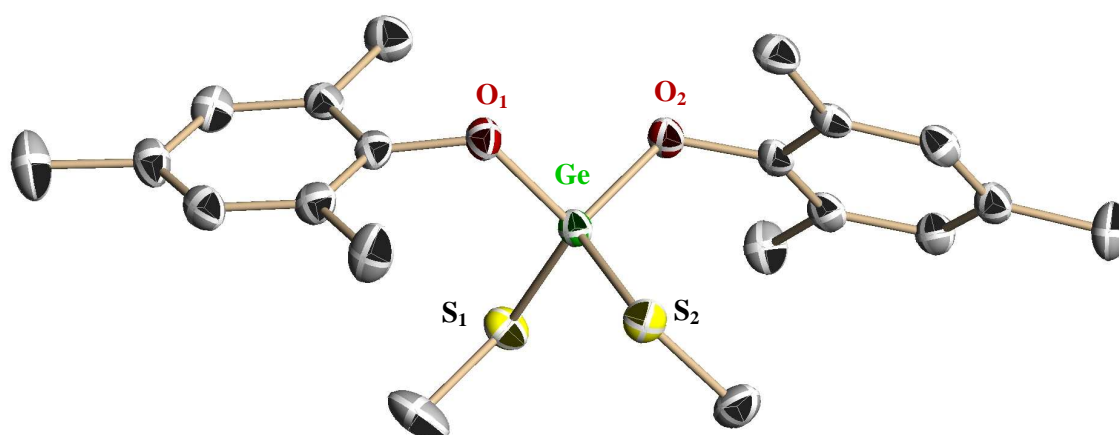


Figure 12 : structure à l'état solide de **9**

Ge-O ₁	1,760 Å	Ge-O ₂	1,766 Å
Ge-S ₁	2,193 Å	Ge-S ₂	2,160 Å
O ₁ -Ge-O ₂	101,82°	S ₁ -Ge-S ₂	113,34°

Tableau 14 : longueurs et angles de liaison caractéristique de **9**

Nous pouvons noter que les liaisons Ge-O sont relativement courtes comparées aux valeurs standards [9] alors que les liaisons Ge-S sont plutôt dans la fourchette haute. Ceci peut être dû dans le cas des liaisons Ge-O à une forte donation de l'atome d'oxygène du groupe aryloxy sur le germanium.

Comme précédemment avec le DMB, le rendement de la réaction d'insertion dépend de la force de la complexation amine-germylène et de l'encombrement stérique autour du germanium :

Dimésityloxygermylènes-amines	Rendement (%)
(MesO) ₂ Ge-Et ₃ N (1)	non réalisé
(MesO) ₂ Ge-Et ₂ NH (2)	100
(MesO) ₂ Ge-TMEDA (4)	32
(MesO) ₂ Ge-DABCO (5)	75
(MesO) ₂ Ge-(C ₆ H ₁₁) ₂ NH (6)	62

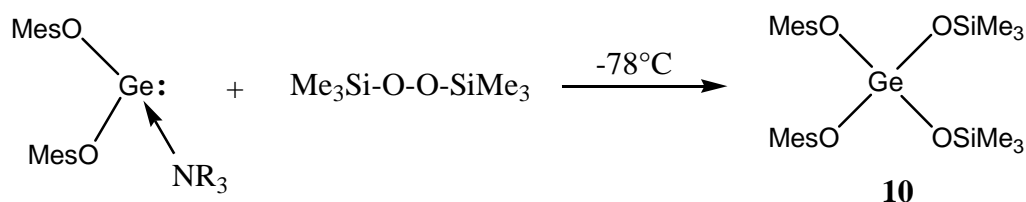
Tableau 15 : rendement de la réaction d'insertion dans le diméthylsulfure

Les valeurs du tableau 15, montrent que c'est pour le germylène **4** lié à la TMEDA que nous avons le plus faible rendement (32 %) alors que pour le composé **2** lié à la diéthylamine le rendement est quasi-quantitatif. Les complexes dimésityloxygermylène-amine avec le DABCO et la dicyclohexylamine conduisent par ailleurs à de bons rendements (75 % et 62 %).

III.3.2.3. Insertion dans une liaison oxygène-oxygène d'un peroxyde

Le germylène s'insère dans la liaison oxygène-oxygène d'un peroxyde : le bis(triméthylsilyl)peroxyde. Le produit **10** formé est un tétragermoxane.

Comme dans le cas du diulfure, on ne peut exclure un mécanisme radicalaire.



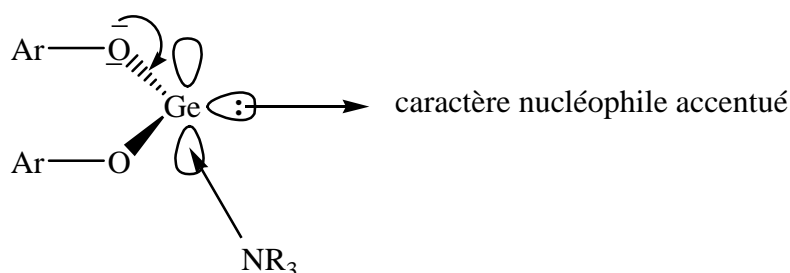
La réaction étant fortement exothermique, nous l'avons réalisée à basse température (-78°C) afin de mieux la contrôler.

Etonnamment nos germylènes ne donnent aucune réaction avec un dialkylperoxyde tel que le ditert-butylperoxyde. L'une des raisons est peut-être stérique, la fonction peroxyde dans le deuxième cas étant plus protégée, les liaisons carbone-oxygène étant plus courtes que les liaisons silicium-oxygène. La liaison O-O doit par ailleurs être affaiblie dans le peroxyde silicié par le retour électronique de l'oxygène vers le silicium, propriété caractéristique d'une liaison silyloxy.

Conclusion :

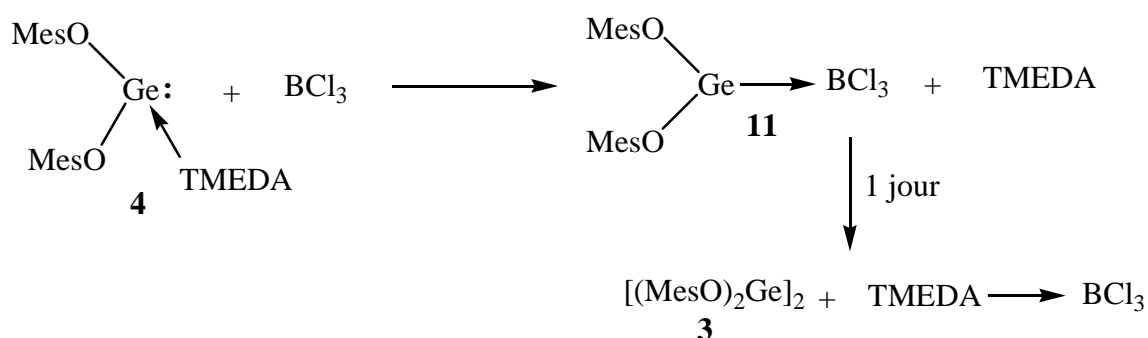
Les différentes réactions d'insertion réalisées à partir de nos germylènes oxygénés sont plus faciles qu'avec la plupart des dialkylgermylènes. Les germylènes oxygénés complexés par une amine présentent, un certain caractère nucléophile. Ce caractère apparaît en outre renforcé dans les aryloxygermylènes. En effet, la comparaison des longueurs de liaison germanium-oxygène, dans les structures connues, montre qu'elles sont plus courtes dans les aryloxygermylènes que dans les alkyloxygermylènes. Ceci peut s'expliquer par un retour

électronique des atomes d'oxygène vers le germanium qui contribue au renforcement du caractère nucléophile de ce dernier :



III.3.3. Réaction vis-à-vis d'un acide de Lewis

Dans nos germylènes, l'amine vient occuper l'orbitale vacante du germanium, mettant en jeu le caractère électrophile de ces espèces. Le doublet non liant, quant à lui, permet au germylène de manifester un caractère nucléophile prononcé comme l'ont montré les réactions précédentes. Nous avons voulu voir si de tels germylènes pourraient présenter simultanément les deux caractères : électrophile vis à vis de l'amine et nucléophile en se complexant à un acide de Lewis tel que le trichlorure de bore.



Lors de l'ajout du trichloroborane au complexe dimésityloxygermylène-TMEDA, il se forme instantanément un précipité blanc.

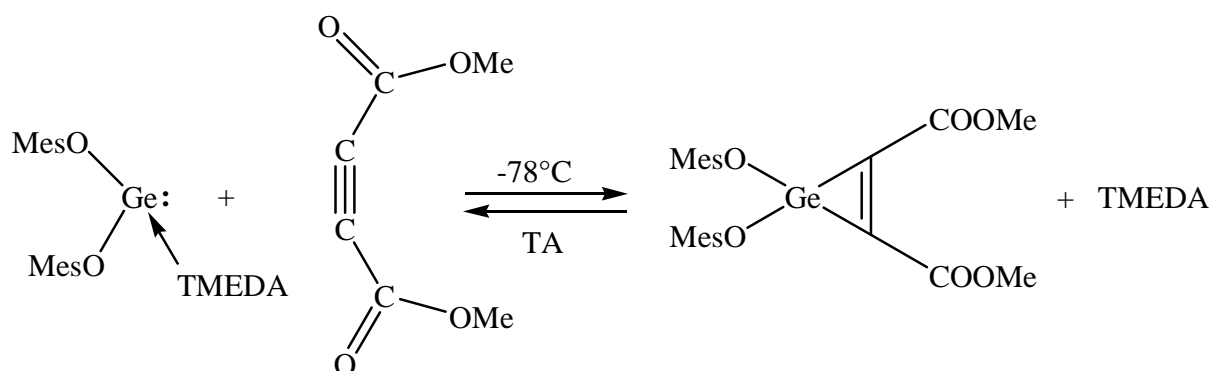
L'analyse par RMN du proton confirme la formation du complexe germylène-bore et l'apparition de TMEDA libre indiquant la décomplexation de l'amine; les signaux du système mésityloxy se sont déplacés. Cependant, en solution, le complexe **11** évolue rapidement pour donner le dimère **3** et la formation du complexe TMEDA-BCl₃.

Cette réaction met en évidence que la TMEDA libre est un nucléophile plus fort que le germylène **4**; le complexe TMEDA-BCl₃ se forme préférentiellement, entraînant dans **11** la décomplexation du germylène, qui se dimérise.

III.3.4. Réaction vis-à-vis d'un alcyne

Les germylènes donnent habituellement d'intéressantes réactions de cycloaddition avec divers systèmes insaturés tels que les alcènes, les alcynes, les diènes...

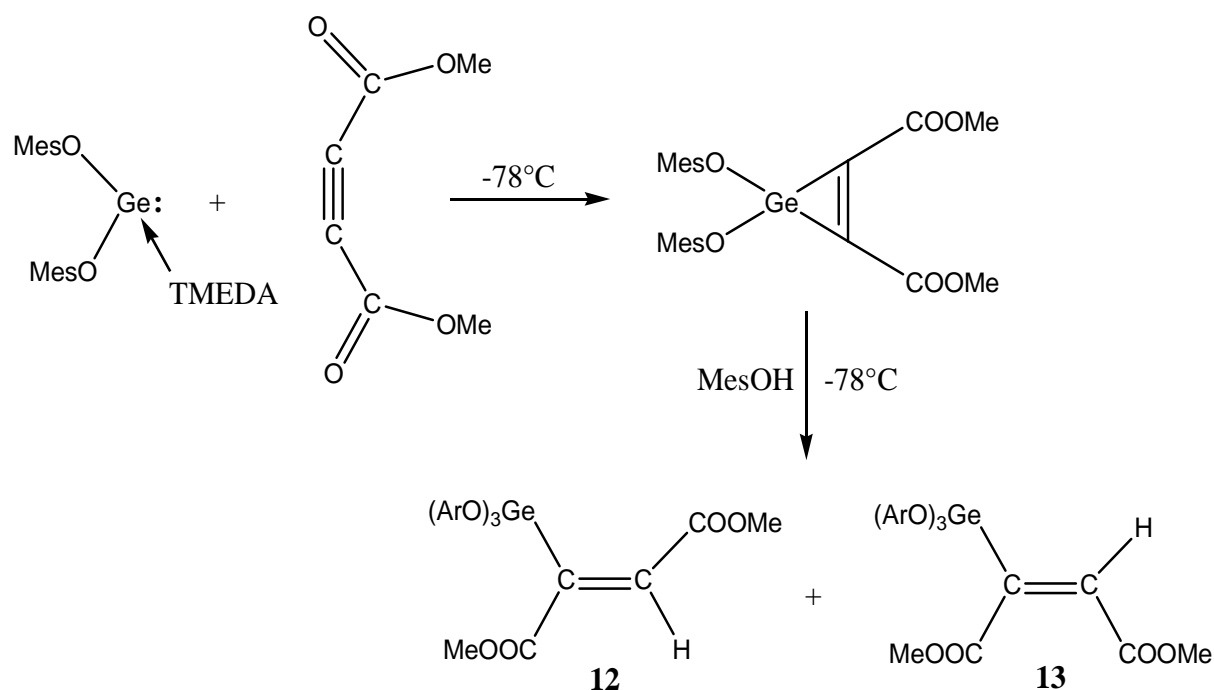
Nous avons vu précédemment que nos complexes dimésityloxygermylène-amines étaient des systèmes présentant un site riche en électrons (le germanium). Nous avons, de ce fait, confronté le complexe dimésityloxygermylène-TMEDA **4** à un alcyne pauvre en électrons, le diméthylacétylènedicarboxylate, dans le but d'accéder à des hétérocycles germaniés de structures inédites :



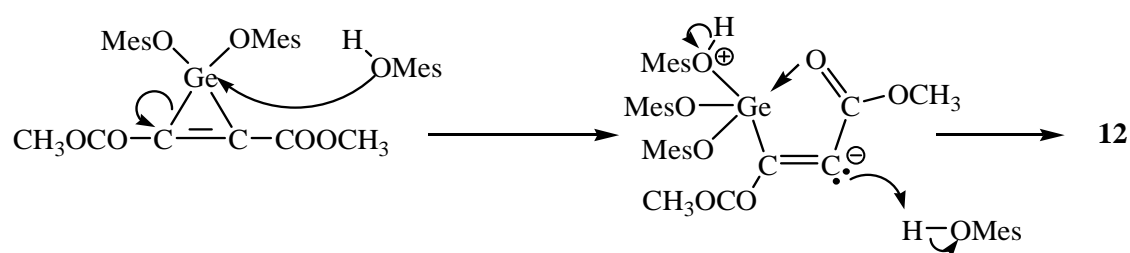
Etonnamment le germirène attendu, qui se forme dans la réaction du diméthylacétylènedicarboxylate avec le composé **4** à basse température, n'est pas stable à la température ambiante. Il redonne les deux réactifs de départ par une réaction de cycloréversion bien connue dans la chimie des germirènes [89].

La faible stabilité thermique du germirène est probablement accrue par la forte stabilité du complexe **4**. Nous avons caractérisé chimiquement le germirène par addition à -60°C d'un équivalent de mésitol. Le mésitol provoque l'ouverture du cycle à trois chaînons pour donner les alcènes germaniés stéréoisomères **12** et **13** :

[89] N. Tokitoh, K. Kishikawa, T. Matsumoto, R. Okazaki. *Chem. Lett.*, **1995**, 827.



Après plusieurs recristallisations, nous avons réussi à isoler des monocristaux et à obtenir la structure du stéréoisomère Z (**12**). L'étude de diffraction des rayons X montre qu'il existe une forte interaction entre l'oxygène de la fonction carbonyle du groupe ester en β (Figure 13) et l'atome de germanium. Cette coordination oxygène-germanium, doit exister aussi au niveau de l'intermédiaire carbanionique intervenant dans la réaction et favorise la formation majoritaire du stéréoisomère Z de **12** pendant l'ouverture nucléophile du germyrène par le mésitol :



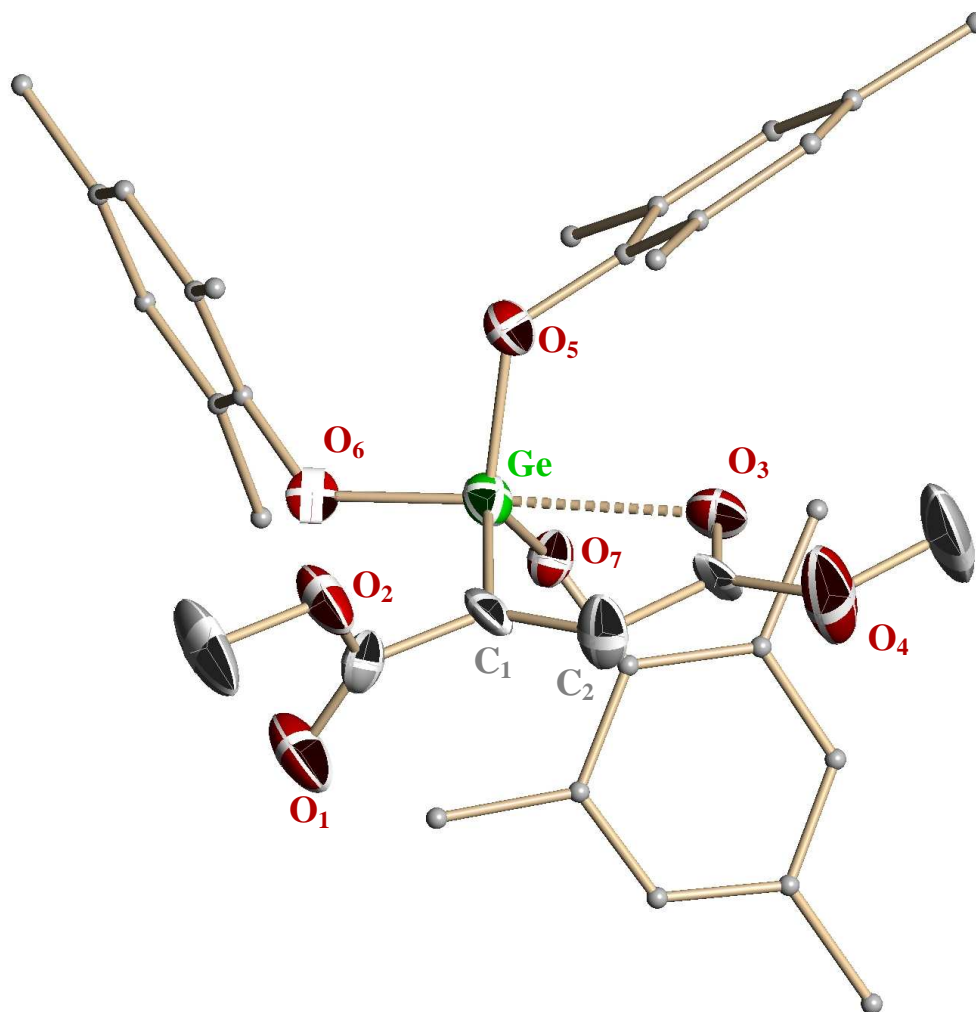


Figure 13 : structure à l'état solide du composé 12

Ge-O ₃	2,403 Å	Ge-O ₅	1,767(7) Å
Ge-O ₆	1,797(6) Å	Ge-O ₇	1,762(7) Å
Ge-C ₁	1,938(11) Å	C ₁ =C ₂	1,355(12) Å
O ₃ -Ge-O ₆	173°	Ge-O ₅ , Ge-O ₇ , Ge-C ₁	352°

Tableau 16 : longueurs et angles de liaison caractéristique pour 12

Outre la coordination oxygène-germanium, dans la structure RX de l'isomère de Z, nous pouvons observer que trois liaisons autour de l'atome de germanium (Ge-O₅, Ge-O₇, Ge-C₁) sont en position équatoriale avec une somme des angles de 352°. L'angle entre les liaisons Ge-O₃ et Ge-O₆ (173°) est conforme à une position presque apicale dans une structure de bipyramide trigonale. L'existence d'une forte coordination se traduit par une

distance Ge-O3 (2.403 Å), beaucoup plus courte que la somme des rayons de Van der Waals des atomes de germanium et d'oxygène qui sont respectivement de 2,15 et 1,50 Å [90].

Remarque : L'existence d'une forte coordination $\text{Ge} \leftarrow \text{O}$ confère à la molécule une structure pseudo-cyclique. Ce phénomène, qui rend les deux groupements esters inéquivalents, est confirmé par l'existence de deux signaux distincts pour les groupements méthoxy aussi bien en RMN ^{13}C du solide ou en solution (Figure 14 et 15).

[90] R. Chauvin, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 9194.

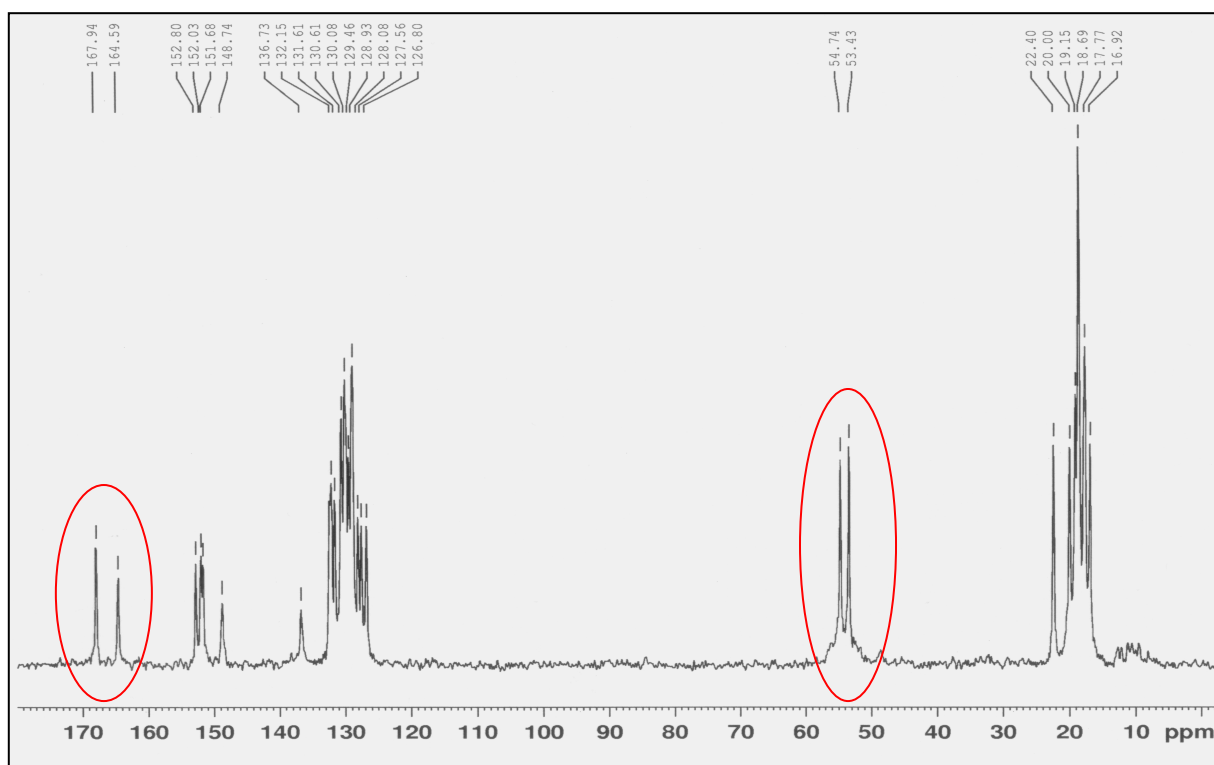


Figure 14 : RMN ^{13}C (CP-MAS) du solide de **12**

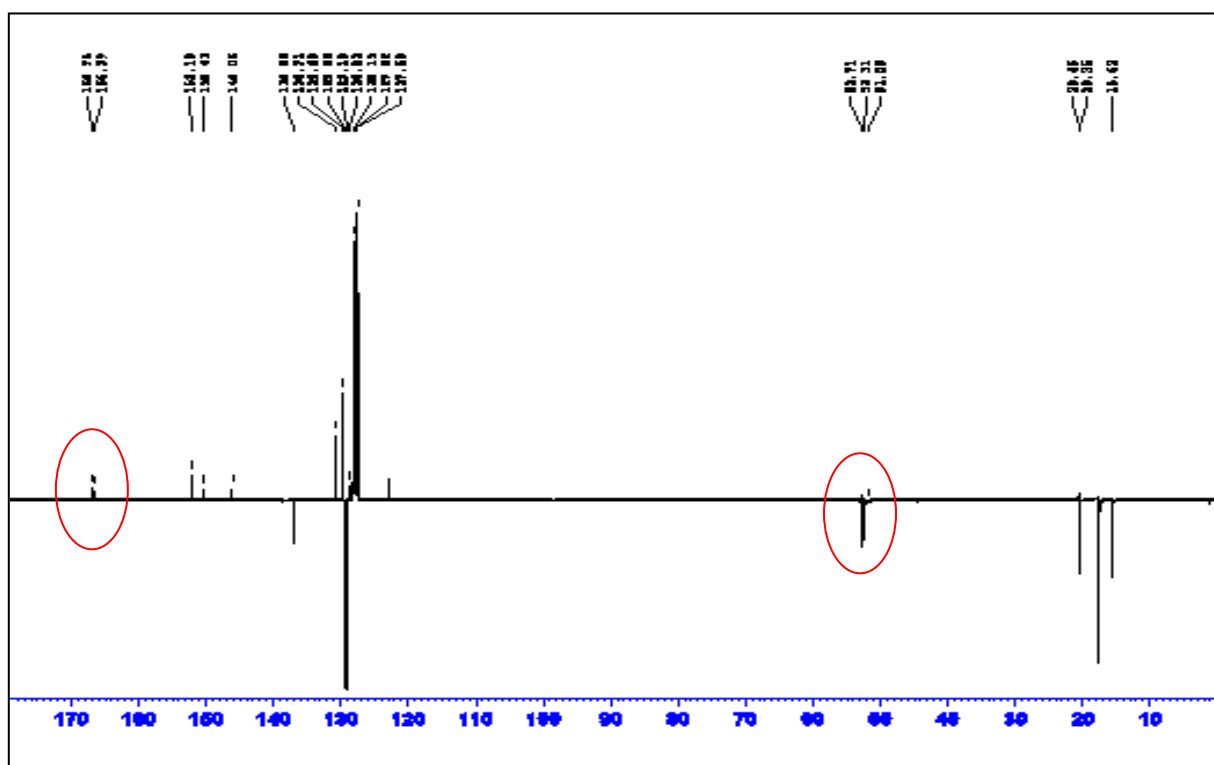
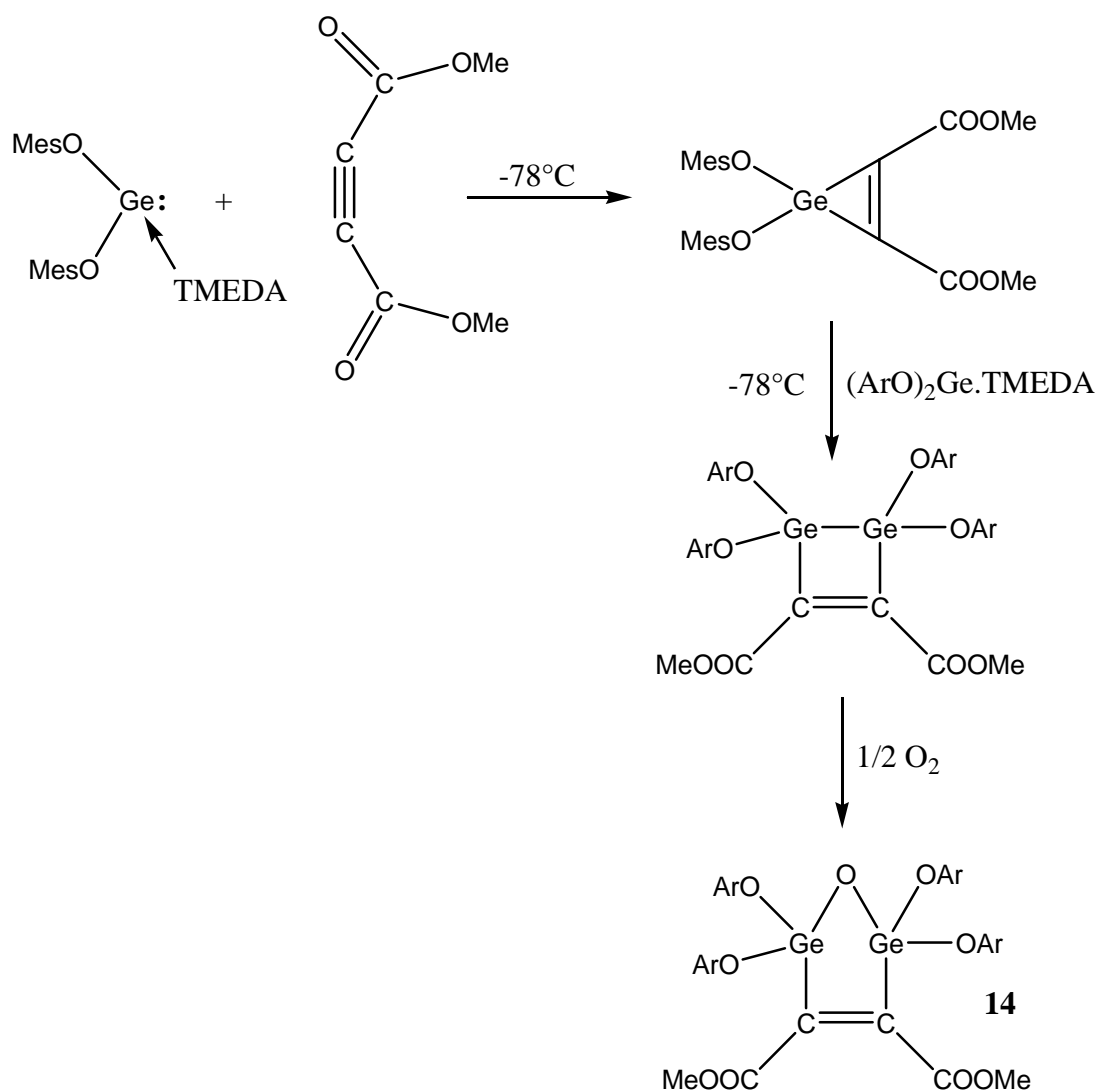


Figure 15 : RMN ^{13}C (JMod) de la solution de **12**

Au cours de nombreuses cristallisations, à côté des composés **12** et **13**, nous avons isolé un produit très minoritaire (< 5 %) qui est le cycle à cinq chaînons **14**. Sa formation peut s'expliquer par l'insertion d'une seconde molécule de germylène dans une liaison germanium-carbone du germirène pour donner un digermacyclobutène.



En accord avec la chimie des cycles à quatre chaînons α -dimetallés [91], la liaison germanium-germanium de ce type de dérivés présente une hyperréactivité et s'oxyde très facilement pour conduire au 1,3-digermaoxolène **14** qui a été caractérisé par une étude de diffraction des rayons X:

[91] M. Ishikawa, H. Sakamoto, T. Tabuchi, *Organometallics*, **1991**, 10, 3173.

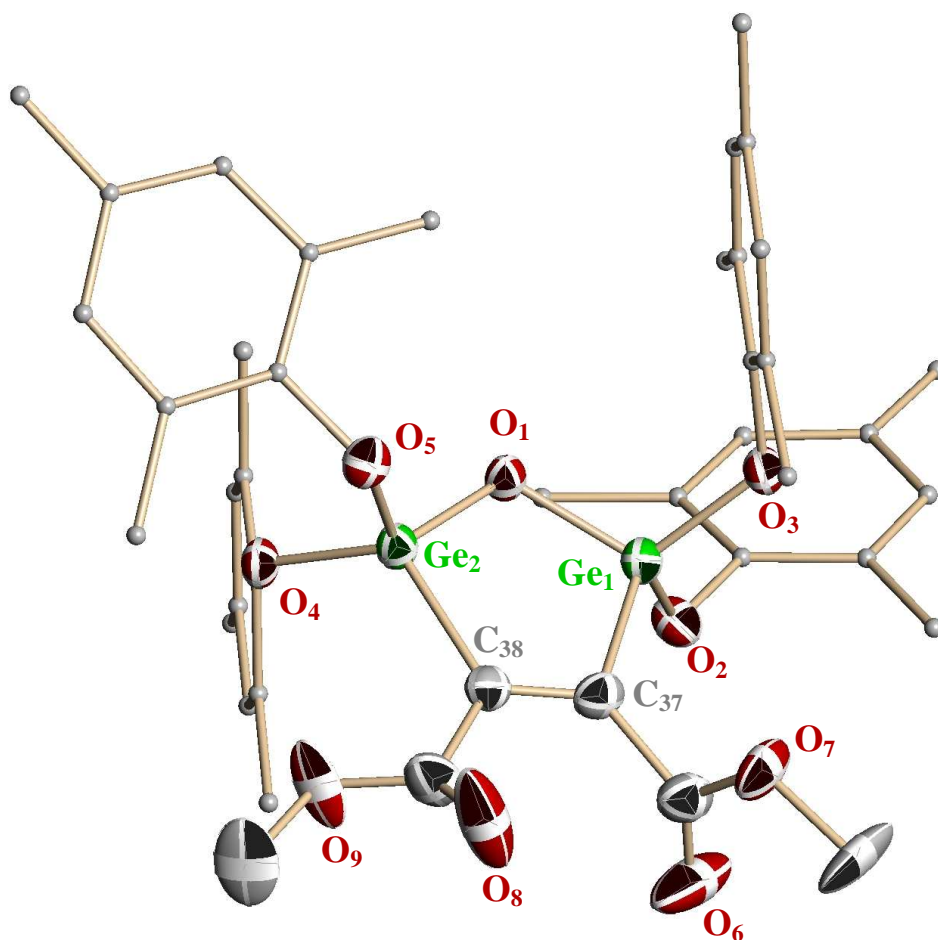


Figure 16 : structure à l'état solide du composé **14**

Ge ₂ -O ₁ intracyclique	1,765(2) Å	Ge ₁ -O ₁ intracyclique	1,772(2) Å
Ge ₁ -O ₂ extracyclique	1,745(3) Å	Ge ₁ -O ₃ extracyclique	1,746(3) Å
Ge ₂ -O ₄ extracyclique	1,748(3) Å	Ge ₂ -O ₅ extracyclique	1,752(3) Å
Ge ₂ -C ₃₈	1,956(4) Å	Ge ₁ -C ₃₇	1,948(4) Å
C ₃₇ =C ₃₈	1,326(5) Å		
C ₃₇ -C ₃₈ -Ge ₂ -O ₁	-1,3°	C ₃₈ -C ₃₇ -Ge ₁ -O ₁	1,0°

Tableau 17 : longueurs et angles de liaison caractéristique pour **14**

Dans la structure RX, nous constatons une fois encore que les liaisons germanium-oxygène intracycliques (1,756(2) et 1,772(2) Å) sont légèrement plus longues que les liaisons exocycliques germanium-oxygène aryloxy (1,745(3), 1,746(3), 1,748(3), 1,752(3) Å), une différence déjà observée dans le cas de germylènes oxygénés. Nous avons attribué ce raccourcissement à une rétro-donation oxygène-germanium dans les groupements aryloxy

(vide supra). La double liaison C=C intracyclique présente une longueur classique de 1,326(5) Å. Le cycle est presque plan, en effet les angles dièdres C37-C38-Ge2-O1 et C38-C37-Ge1-O1 sont respectivement de $-1,3^\circ$ et de $1,0^\circ$.

III.4. Conclusion

Nous avons synthétisé plusieurs complexes dimésityloxygermylène-amine. Nous avons montré que le rendement de ces réactions, était en particulier lié au caractère nucléophile de l'amine employée.

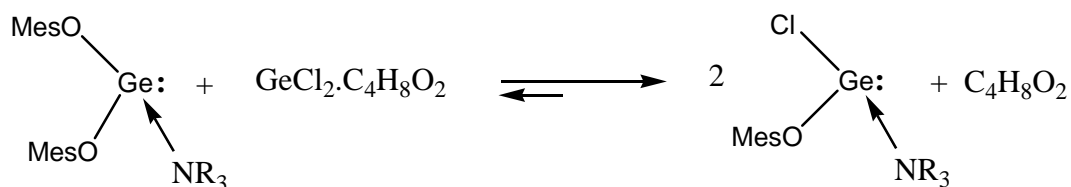
Ces complexes ont facilement réagi au cours de réactions classiques des germylènes telles que des cycloadditions et diverses réactions d'insertion. Le caractère nucléophile du germylène est exalté par la donation du doublet non liant de l'amine et la rétro-donation de l'atome d'oxygène sur le métal.

Cette bonne réactivité de type germylène est prometteuse pour la suite de notre stratégie de synthèse. La prochaine étape vers le diazgermylène est l'obtention du chloromésityloxygermylène.

IV. Synthèses et réactivité des complexes chloromésityloxygermylène-amine

IV.1. Synthèse des complexes chloromésityloxygermylène-amine

La meilleure méthode pour accéder au germylène chloré est une réaction de redistribution entre le dimésityloxygermylène et le dichlorogermylène. Nous avons obtenu de cette façon le chloromésityloxygermylène souhaité complexé à une molécule d'amine et cela de manière quantitative. Le dichlorogermylène $:\text{GeCl}_2$ est en fait déjà complexé par une molécule de dioxane. Sa synthèse figure dans le savoir-faire du laboratoire.



Comme pour les complexes dimésityloxygermylène-amine, les dérivés chlorés ont été obtenus complexés avec différentes amines.

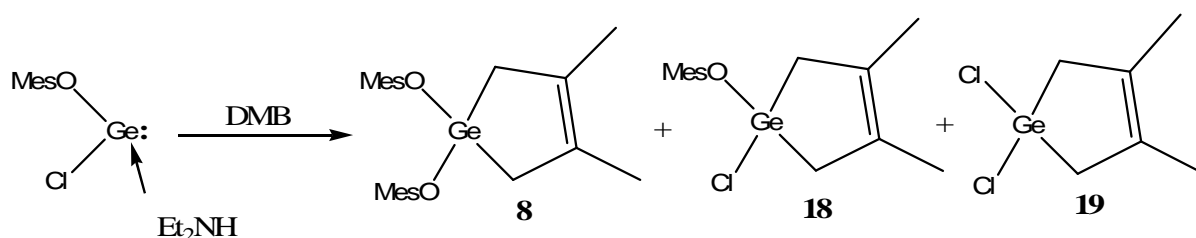
Amines	Rendement (%)
Et ₃ N (15)	68
Et ₂ NH (16)	80
TMEDA (17)	91

Tableau 18 : rendement en chloromésityloxygermylène-amine

Les rendements en germylène chloré sont corrects. De plus, le caractère nucléophile de l'amine conduit au même constat que pour les complexes dimésityloxygermylène-amines. La TMEDA, très complexante, donne le meilleur rendement et une seule mole de cette diamine peut suffire à complexer deux moles de chlorogermylène.

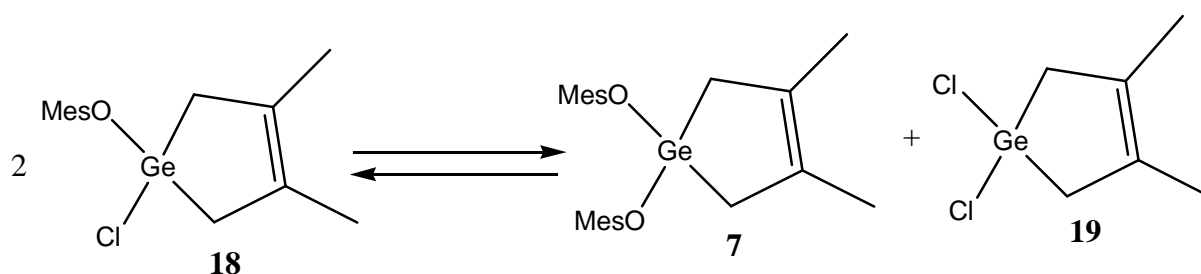
IV.2. Réactivité des complexes chloromésityloxygermylène-amine

De la même façon que pour les dimésityloxygermylène-amines nous avons réalisé des caractérisations chimiques de ces complexes telles que la réaction de cycloaddition avec le DMB :



Le composé **18** a été totalement caractérisé à la fois en RMN (¹H, ¹³C) et en spectrométrie de masse. Tandis que le produit **19** a été identifié uniquement en spectrométrie de masse.

Au cours de cette réaction, à côté du produit attendu **18** se forme aussi les produits symétriques **7** et **19** qui proviennent d'une réaction de redistribution du produit **18** :



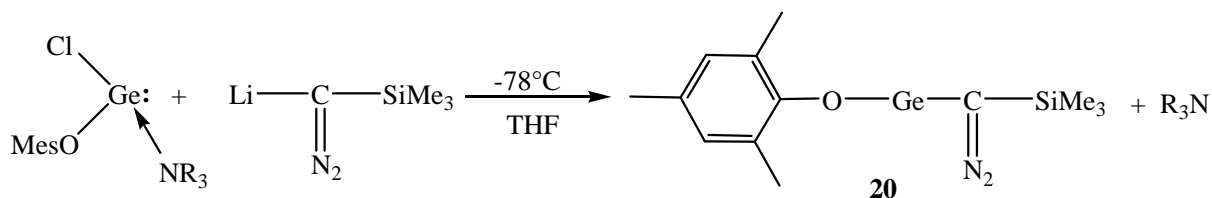
Ces réactions de symétrisation, courantes dans la chimie du germanium, sont en fait des équilibres qui peuvent se déplacer soit vers les systèmes symétriques comme dans le cas de ces adduits germacyclopentènes (on obtient en réalité les trois produits possibles), soit vers les systèmes dissymétriques comme dans le cas des chlorogermylènes précédents.

V. Essai d'obtention du mésityloxydiazogermylène

L'obtention du mésityloxydiazogermylène est la dernière étape de notre synthèse; il devrait constituer un précurseur potentiel d'une triple liaison germanium-carbone.

V.1. Synthèse du mésityloxydiazogermylène

Pour obtenir ce diazogermylène, nous synthétisons d'abord le lithien du triméthylsilyldiazométhane à -78°C au sein du THF. Ce lithien est ensuite lentement additionné à une solution de chloromésityloxygermylène-amine suivant :



Cette synthèse met en évidence la labilité de l'atome de chlore et l'aptitude marquée des germylènes halogénés à subir des réactions de substitutions nucléophiles. On peut remarquer également que le diazogermylène obtenu n'est pas complexé par l'amine ce qui indique que **20**, tout à fait logiquement, est un germylène moins électrophile que le chlorogermylène de départ.

V.2. Caractérisation du composé **20**

De nombreuses techniques physico-chimiques (RMN ^1H , ^{13}C et IR) ont été mises en œuvre pour caractériser cette nouvelle molécule.

V.2.1. RMN ^1H

Le spectre de RMN ^1H présente quatre singulets. Le déplacement chimique du groupement SiMe_3 est à 0,18 ppm. Le système mésityle est caractéristique : les protons para-Me à 2,15 ppm, les ortho-Me à 2,18 ppm et les méta à 6,75 ppm.

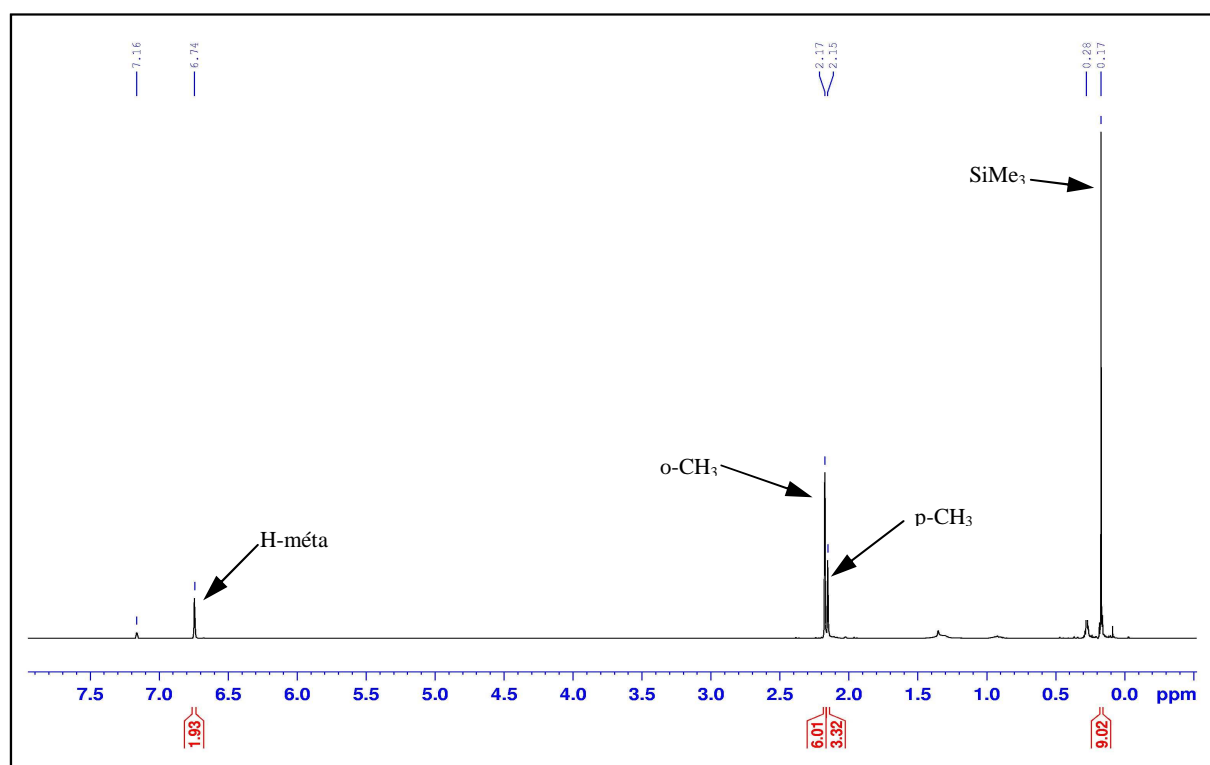


Figure 17 : Spectre RMN ^1H du composé **20**

V.2.2. Infra-rouge

Le spectre IR présente une forte bande d'absorption à 2045 cm^{-1} qui peut être caractéristique de la fonction diazoïque. En effet, les composés diazoïques présentent des bandes de vibration intenses vers 2000 cm^{-1} [92, 93, 94].

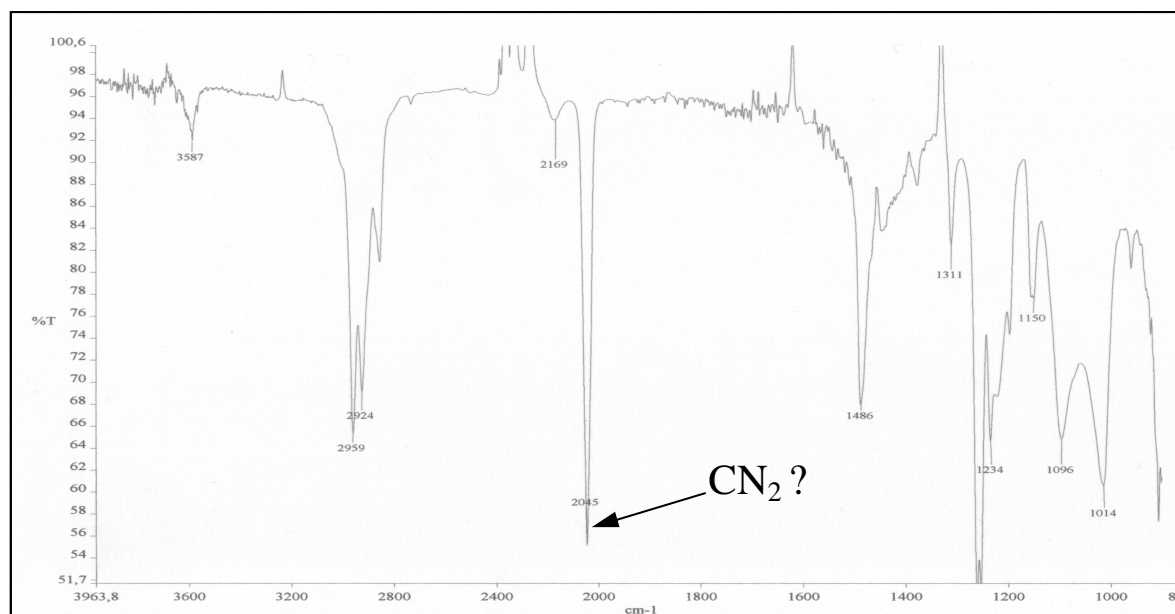


Figure 18 : Spectre Infra-Rouge du composé 20

V.2.3. UV-Vis

L'étude UV-Vis n'indique pas d'absorption dans la région $300\text{-}400\text{ nm}$, pourtant caractéristiques des dérivés diazoïques. Cependant, ces absorptions sont généralement faibles [61, 94].

[92] K. Horchler von Locquenghien, R. Réau, G. Bertrand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1991**, 1192.

[93] F. Castan, «*Utilisation de substituants silylés et phosphorés dans la chimie des dérivés diazoïques et de leurs isomères nitrilimines*» **1991**, thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse.

[94] M. Regitz, G. Maas, *Diazo Compounds: properties and synthesis*, **1986**, Academic Press, New York.

V.2.4. RMN ^{13}C

La RMN du carbone-13 présente un carbone quaternaire à 29,87 ppm compatible avec la présence d'une fonction diazo. En effet, les carbones diazoïques ont des déplacements chimiques inférieurs à 46 ppm [92].

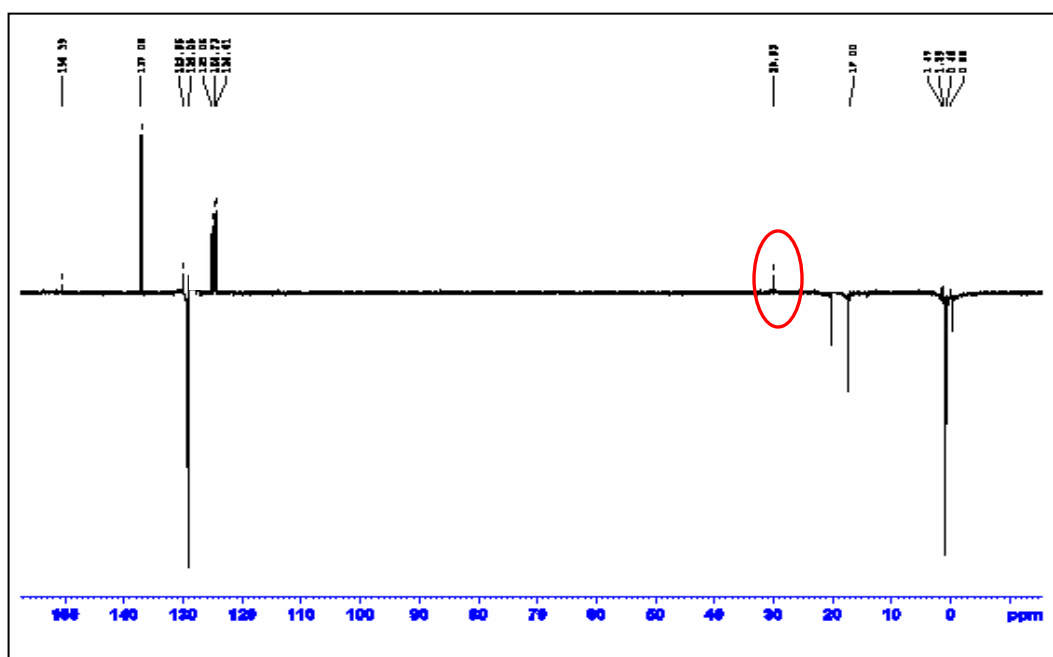


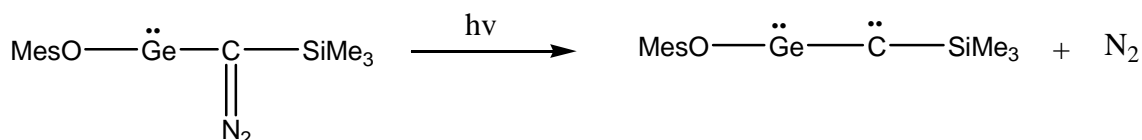
Figure 19: Spectre RMN ^{13}C (JMod) du composé **20**

Toutes les analyses pourraient être cohérentes avec une structure diazogermylène. Elle reste à confirmer par l'étude de sa décomposition photochimique ou thermique.

V.3. Etude de la décomposition du composé **20**

L'ensemble des données spectroscopiques évoquées précédemment semble donc compatible avec la présence d'une fonction diazo ; elles ne constituent cependant pas une preuve absolue, d'autres fonctions isomères pouvant présenter des paramètres voisins. La caractéristique chimique principale d'une fonction diazo est son aptitude à libérer une molécule de diazote. Nous avons donc tenté de réaliser cette décomposition, à partir de notre molécule, par photolyse.

La photolyse du mésityloxydiazogermylène est, par ailleurs, la dernière étape pour accéder au germyne.



La fonction diazométhane peut être décomposée soit par voie photochimique soit par voie thermique avec l'éventuelle assistance de complexes métalliques.

V.3.1. Tentative de décomposition photochimique du composé **20**

Nous avons mis en œuvre l'irradiation du composé **20** dans la région de l'ultraviolet pour provoquer le départ de N₂. La photolyse se fait à l'aide d'une lampe à basse pression de mercure (312 nm). Nous n'avons jamais constaté le départ du diazote même en augmentant la durée d'irradiation et la puissance de la lampe.

La fonction diazométhane de notre composé **20** ne se dégrade donc pas par voie photochimique, ce qui est étonnant au vu de la photosensibilité connue de ces dérivés, mais semble en accord avec le spectre UV-Vis apparemment transparent dans la région considérée.

V.3.2. Etude de la décomposition du diazogermylène catalysée par les métaux

Parmi les autres méthodes classiques de décomposition des composés diazoïques, la catalyse par des métaux (le cuivre ou le rhodium par exemple) est souvent utilisée [95].

Nous avons employé divers complexes métalliques présentés dans le tableau 19 :

Métaux	Départ de N ₂
CuCl	Non
Cu(OTf) ₂	Non
Co ₂ (CO) ₈	Non
Bi(OTf) ₃	Non
SmCl ₃	Non
Rh ₂ (OAc) ₄	Non

Tableau 19 : Métaux utilisés pour décomposer la fonction diazoïque

[95] a) N. Jiang, Z. Ma, Z. Qu, X. Xing, L. Xie, J. Wang, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 893; M.P. Doyle, J.H. Griffin, V. Bagheri, R.L. Dorow, *Organometallics*, **1984**, 3, 53; M.P. Doyle, *Chem. Rev.*, **1986**, 86, 919.

Malgré la mise en œuvre de conditions expérimentales variées (température, solvants, temps d'irradiation) l'action de tous ces complexes métalliques n'a pas permis de provoquer le départ d'une molécule de diazote. La réaction suivie en RMN du proton, montre que la molécule reste inchangée quelles que soient les conditions expérimentales.

Conclusion :

La raison de l'inertie de notre molécule vis à vis de la photolyse, réside vraisemblablement dans la structure électronique particulière de la fonction qui n'est pas forcément une fonction diazogermylène. Une étude de diffraction des rayons X aurait permis de vérifier cette hypothèse.

Malheureusement le composé **20** se présente sous une forme pateuse impossible à cristalliser et cette étude de diffraction des rayons X n'a pas pu être possible. Nous avons alors utilisé la RMN 2D (COSY, HSQC, HMBC) pour identifier la nature de cette nouvelle fonction et éventuellement ses particularités.

V.4. RMN 2D

Nous avons utilisé la technique HMBC permettant de visualiser une corrélation 3J entre un proton et un carbone. Par cette technique, nous devrions observer une tâche de corrélation entre les protons du groupement triméthylsilyl et le carbone quaternaire de la fonction diazogermylène.

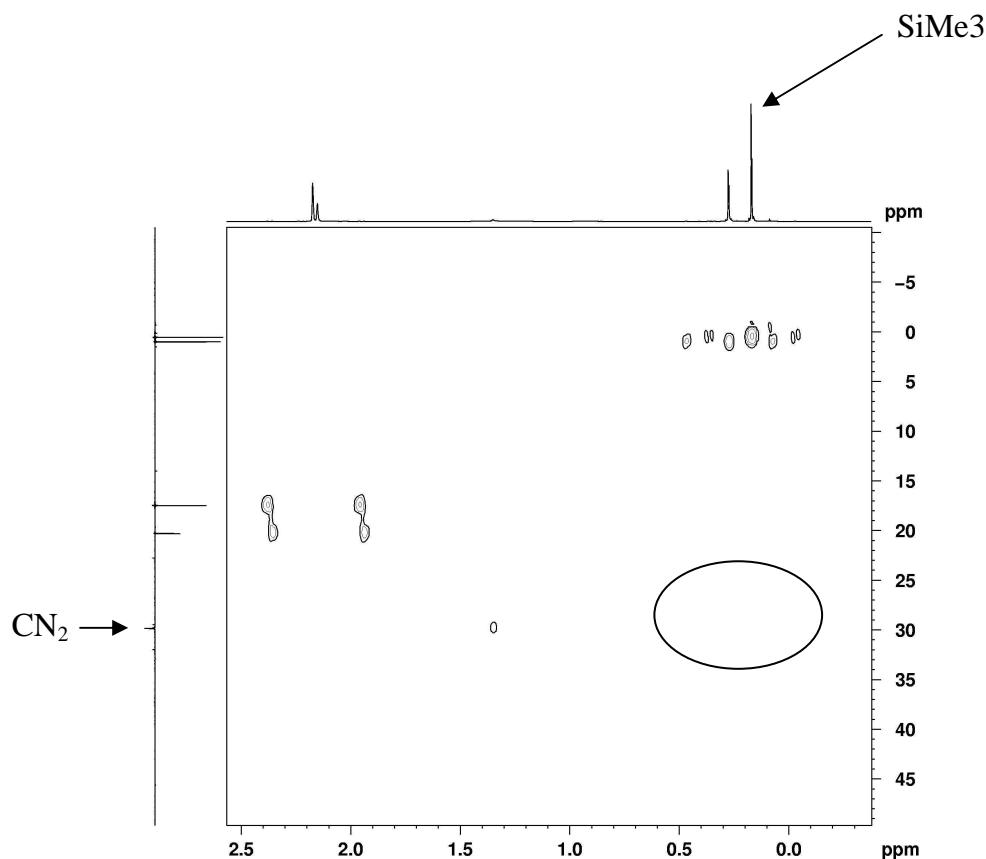


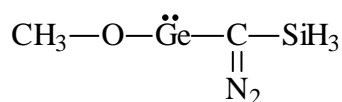
Figure 20 : Spectre HMBC du composé **20**

Malheureusement, l'absence de tâche de corrélation nous informe sur le fait que le groupement triméthylsilyle n'est pas porté par un carbone (Figure 20). Il semble donc que le composé **20** ne soit pas le mésityloxydiazogermylène attendu mais peut être l'un de ses isomères.

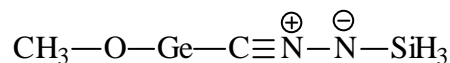
Le composé obtenu doit être issu d'un réarrangement conduisant à un dérivé dans lequel le carbone ne porte pas le groupement triméthylsilyle. Plusieurs structures sont alors possibles.

Afin de nous aider à apporter une réponse à cette question, nous avons effectué des calculs théoriques (DFT : B3LYP/6-31G**) [96] pour trouver la forme la plus probable. Pour simplifier les premiers calculs, le groupement mésityloxy a été remplacé par le groupe méthoxy et SiMe₃ par SiH₃.

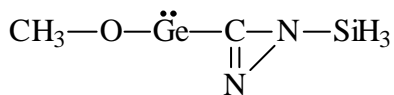
[96] Les calculs ont été effectués par Jean-Marc Sotiropoulos et Karinne Miqueu de l'Université de Pau.



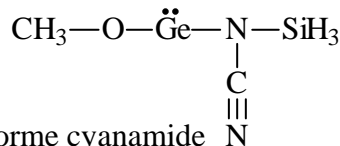
Forme diazoïque



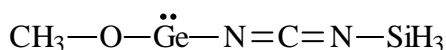
Forme nitrilimine 1



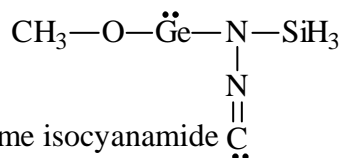
Forme isodiazirine



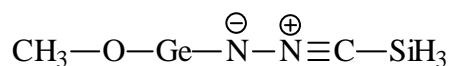
Forme cyanamide



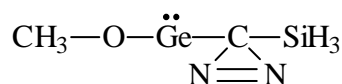
Forme carbodiimide



Forme isocyanamide

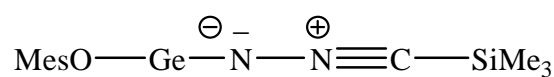


Forme nitrilimine 2



Forme diazirine

En alliant les données physico-chimiques et les calculs simplifiés, nous pouvons éliminer toutes les formes dans lesquelles un atome de carbone porte le groupement triméthylsilyle car en HMBC il n'existe pas de tache de corrélation entre les protons et le carbone. Par ailleurs, le déplacement chimique en RMN ^{13}C (29,93 ppm) montre que nous n'avons pas une fonction nitrilimine car les déplacements pour de tels composés sont plus déblindés et compris entre 46 et 70 ppm [92]:



Les premiers calculs avec des formes simplifiées sont présentés dans le tableau 20:

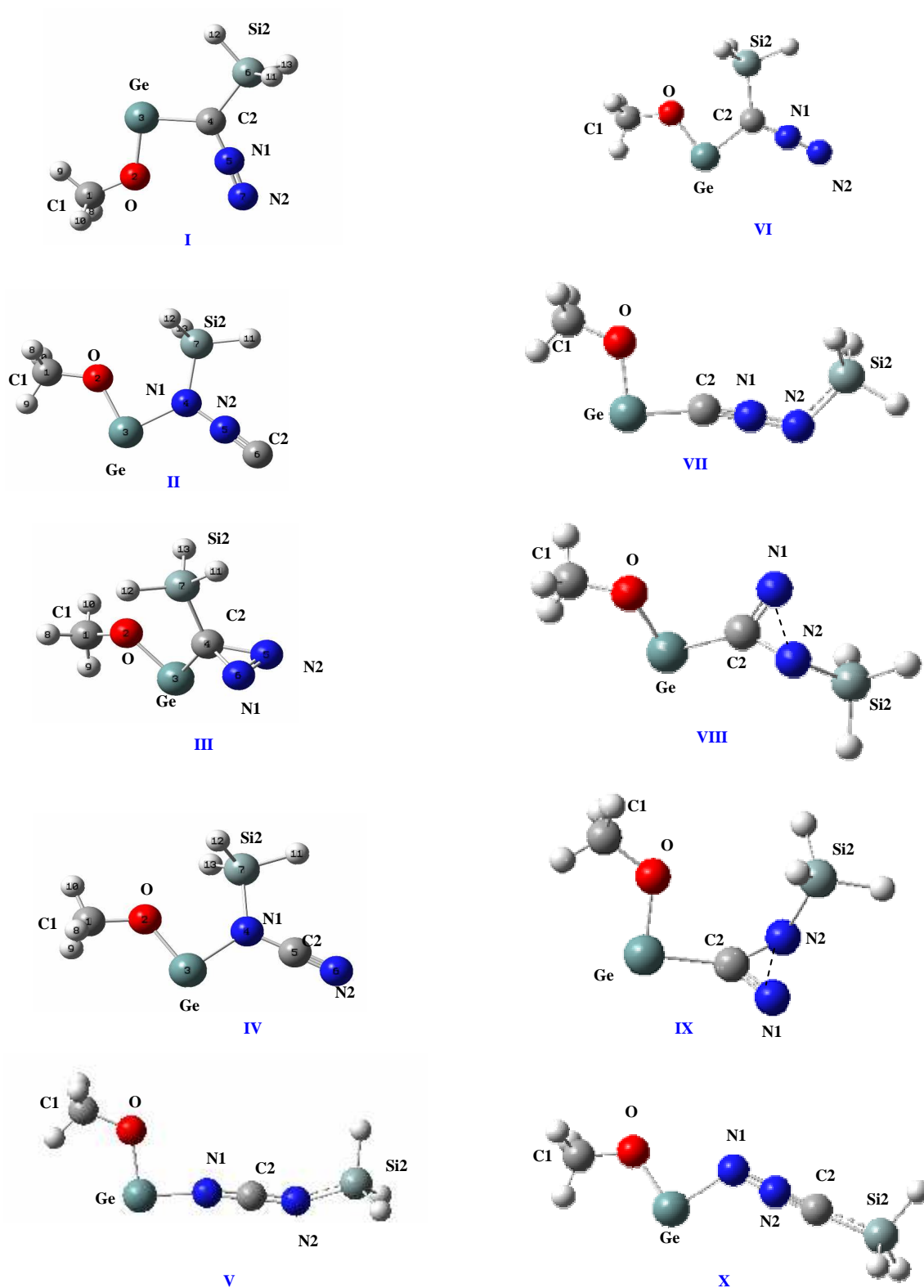


Figure 21 : représentations des différentes formes

Les énergies des différents isomères sont présentées dans le tableau 20 :

Forme	Energie (kcal/mol)
I	45,99
II	53,99
III	80,15
IV	8,33
V	0,00
VI	45,68
VII	59,93
VIII	92,18
IX	90,23
X	57,79

Tableau 20 : énergie de différents isomères

La forme **V** possède l'énergie la plus basse et devient notre référence. La forme diazoïque attendue (**I** et **VI**), respectivement 45,99 et 45,68 kcal/mol, est plus haute en énergie que la forme carbodiimide **V**. Et cela malgré deux conformations envisagées. La forme **VII**, résultant de la migration du groupe SiMe_3 sur l'azote terminal, est encore plus haute en énergie avec 59,93 kcal/mol de plus que la forme **V**. La forme cyanamide **IV** est légèrement plus haute en énergie avec une valeur de 8,33 kcal/mol.

Ainsi, il reste comme structures les plus probables :

- la forme carbodiimide **V**
- la forme cyanamide **IV**

La simplification des calculs a permis d'éliminer certaines structures mais ces calculs ne tiennent pas compte des effets électroniques entre le groupement mésoxy et le doublet du germanium. De plus, SiH_3 et SiMe_3 n'ont pas la même position de l'orbitale σ^* .

De ce fait, des calculs sur ces deux formes ont été effectués avec le groupement phényloxy sur l'atome de germanium et le groupement triméthylsilyle.

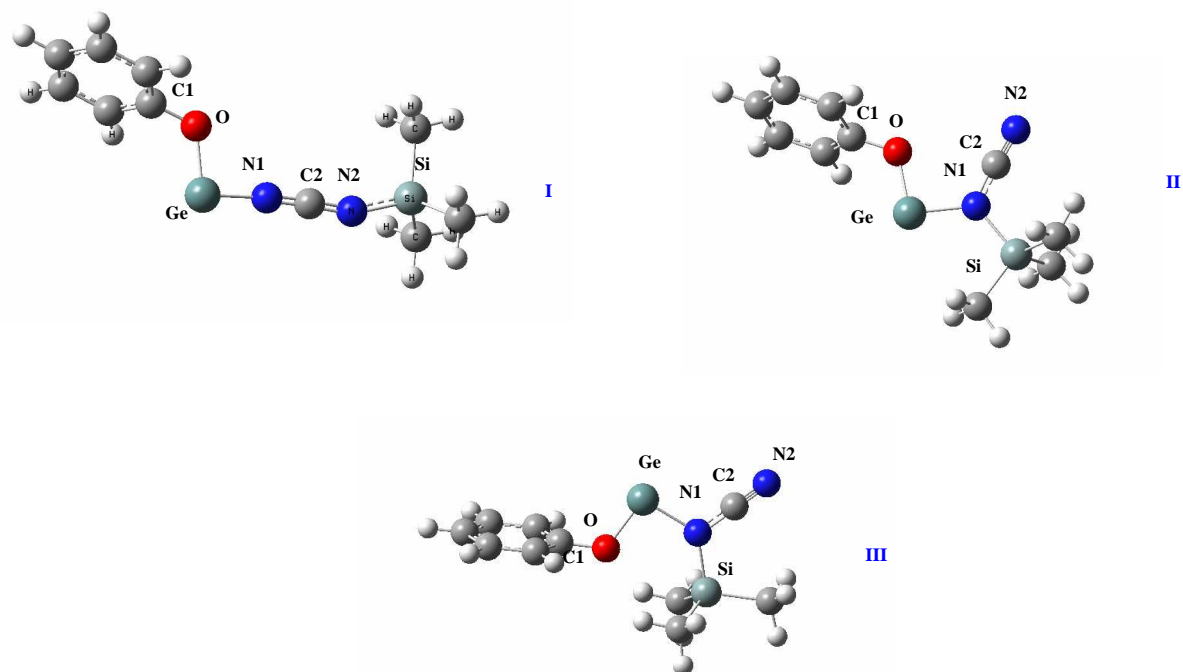


Figure 22 : Minimisation des trois composés les plus probables

Forme	Energie (kcal/mol)
I	0,00
II	9,8
III	8,1

Tableau 21 : énergie des trois isomères les plus probables

Il apparaît que la forme carbodiimide **I** possède encore le minima d'énergie de tous les isomères possibles. En ce qui concerne la forme cyanamide (**II** et **III**), les deux conformations sont moins stables que la forme carbodiimide.

Les calculs montrent que la forme la plus probable dans notre cas pourrait être la forme carbodiimide $\text{MesO-Ge-N=C=N-SiMe}_3$, bien qu'ils ne soient pas en accord avec les expériences. En effet, le composé **20** ne réagit pas comme un germylène classique, nous n'avons pas notamment observé de réaction avec le DMB, le diméthyldisulfure et l'iodure de méthyle. De plus, il est stable thermiquement et photochimiquement.

Il est raisonnable de penser que le composé **20** possède une structure complexe que seule une étude de diffraction des rayons X pourrait mettre à jour. Nous avons arrêté à ce stade nos travaux sur ce ligand. Même si nous n'avons pas la satisfaction d'avoir élucidé cette structure, nous pensons qu'il ne s'agit pas du diazogermylène souhaité.

VI. Conclusion

Nous avons synthétisé plusieurs complexes du dimésityloxygermylène stabilisés par diverses amines. L'un des principaux intérêts de ces composés est leur fort caractère nucléophile. Ce caractère nucléophile marqué a deux origines principales : la première étant la rétro-donation de l'atome d'oxygène sur le germanium qui augmente la densité électronique sur cet atome. Ce phénomène semble particulièrement sensible dans les aryloxygermylènes dans lesquels les liaisons Ge-O sont sensiblement plus courtes que dans les alkoxygermylènes. La seconde raison est la donation de l'amine par l'intermédiaire de son doublet non liant dans l'orbitale vacante de l'atome de germanium ce qui accentue encore la densité électronique sur le métal.

Il en résulte que nos complexes présentent une forte activité nucléophile; ils réagissent, par exemple, à la température ambiante dans diverses réactions de cycloaddition. Ce caractère nucléophile accentué confère à ces germylènes un intérêt tout particulier en synthèse organométallique ; les réactions qu'ils donnent sont généralement beaucoup plus faciles qu'avec les autres types de germylènes et ont lieu le plus souvent, sans aucune activation thermique, photochimique ou catalytique.

Cependant l'utilisation du ligand mésityloxy n'a pas permis d'obtenir le mésityloxydiazogermylène souhaité. Nous avons donc entrepris l'étude d'un nouveau ligand alliant à la fois effets électroniques et stériques : le ligand [2-(diisopropylamino-méthyl)-4,6-ditertbutyl]phényl.

Chapitre III : Etude d'un diazogermylène

I. Introduction

La synthèse des diazogermylènes $RGeC(N_2)R'$ qui doivent nous permettre d'accéder à la triple liaison germanium-carbone, nécessite au préalable l'obtention des germylènes halogénés correspondant $RGeX$. La synthèse de chlorogermylènes stables, mais aussi porteurs de substituants capables de stabiliser le potentiel germyne, est notre premier objectif.

Dans ce chapitre, nous allons décrire successivement la synthèse du chlorogermylène puis du diazogermylène correspondant. Nous avons utilisé le ligand Ar (Ar = 2-(diisopropylamino)méthyl-4,6-di-tert-butylbenzène) porteur d'une chaîne latérale en position ortho avec un atome d'azote susceptible de se coordonner au métal.

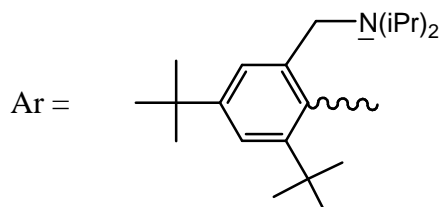
Nous allons présenter ensuite la réactivité photochimique du diazogermylène.

II. Synthèse du chlorogermylène

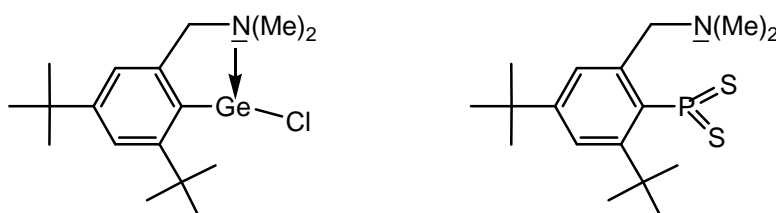
La synthèse du chlorogermylène est une étape importante vers la triple liaison germanium-carbone. En effet, ce dérivé de départ pour la synthèse du diazogermylène est une espèce hautement réactive. Les halogénogermylènes sont souvent stabilisés thermodynamiquement par complexation intra ou extramoléculaire. Le dichlorogermylène de départ est l'exemple le plus simple, il est stabilisé par une molécule de dioxane.

II.1. Choix du ligand

Dans le but de synthétiser un chlorogermylène stable, nous avons utilisé le groupement 2-(diisopropylamino)méthyl-4,6-di-tert-butylphényl (Ar).



Un tel ligand procure d'une part de l'encombrement stérique grâce au groupement tertibutyle en ortho et au bras chélatant $\text{CH}_2\text{N}(\text{iPr})_2$. D'autre part il apporte un effet stabilisant dû à la coordination intramoléculaire de la paire libre de l'azote dans l'orbitale vacante du métal. Ce type de substituants a déjà montré son efficacité dans la stabilisation, entre autres, de germylènes [97] et de dithioxophosphorane [98].



Nous avons modifié pour notre part, le bras azoté, en y substituant les groupements méthyles par des isopropyles plus encombrants et accentuant la coordination.

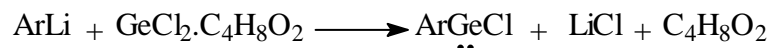
[97] a) H. Schmidt, S. Keitemeyer, B. Neumann, H-G. Stammler, W. W. Schoeller, P. Jutzi, *Organometallics*, **1998**, 17, 2149; b) P. Jutzi, S. Keitemeyer, B. Neumann, H-G. Stammler, *Organometallics*, **1999**, 18, 4778.

[98] M. Yoshifuji, K. Kamijo, K. Toyota, *Tetrahedron Letters*, **1994**, 35, 3971.

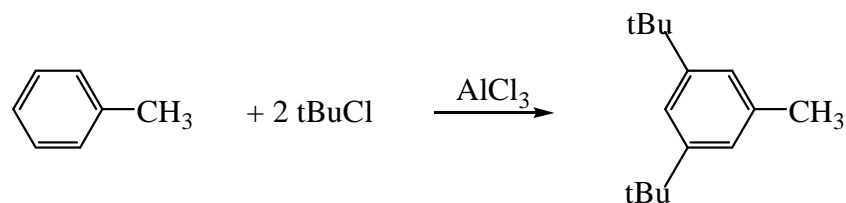
II.2. Synthèse et caractérisation du chlorogermylène 21

II.2.1. Synthèse du chlorogermylène 21

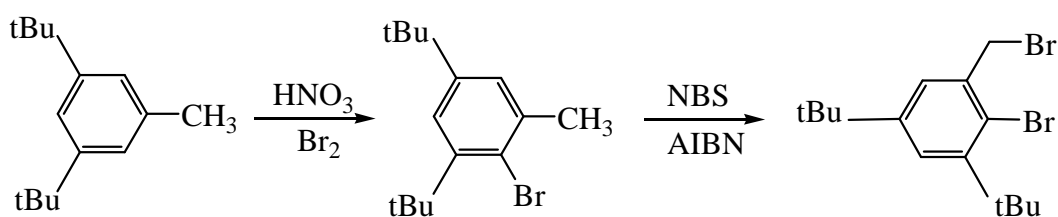
Le chlorogermylène est obtenu par addition du lithien ArLi, préparé à partir du dérivé bromé ArBr et du n-butyllithium, au complexe dichlorogermylène-dioxane.



Au préalable, la synthèse du ligand bromé ArBr nécessite plusieurs étapes. La première est une substitution électrophile aromatique sur le toluène [99] avec branchement de deux groupements tertiobutyles en position méta.



Les deux étapes suivantes sont des réactions de bromation. Il s'agit tout d'abord d'une substitution électrophile aromatique permettant la bromation du noyau aromatique [100] suivie de la bromation du méthyle [101] selon un mécanisme radicalaire.

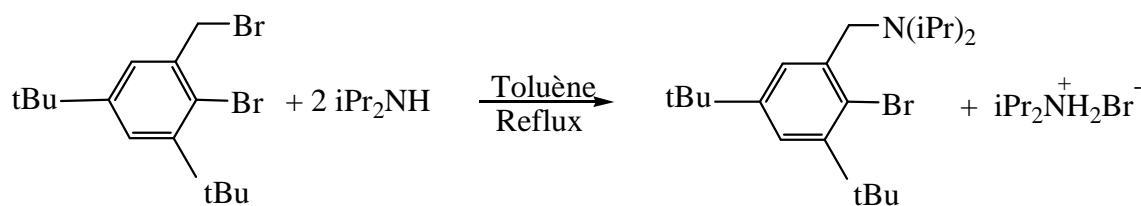


[99] M. J. Plater, S. Aiken, G. Bourhill, *Tetrahedron*, **2002**, 58, 2405.

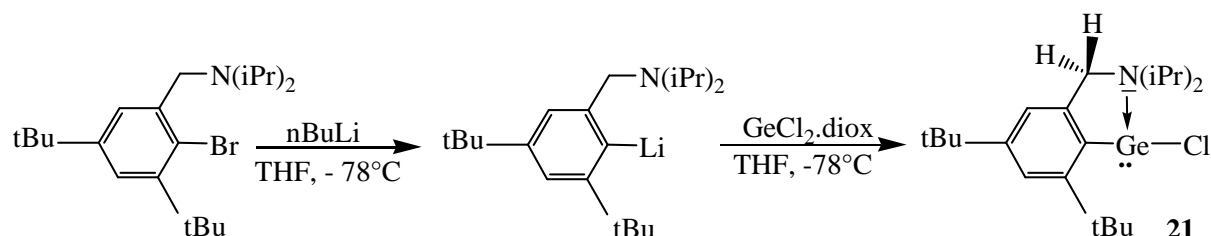
[100] L.R.C. Barclay, N.D. Hall, G.A. Cooke, *Can. J. Chem.*, **1962**, 40, 1981.

[101] M. Yoshifuji, K. Kamijo, K. Toyota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1993**, 66, 3440.

La dernière étape est la substitution nucléophile de l'atome de brome de la chaîne latérale par la diisopropylamine [102] :



Deux équivalents d'amine sont nécessaires afin de former l'ammonium. L'action d'un équivalent de *n*-butyllithium sur le dérivé bromé ArBr conduit ensuite, à basse température, au lithien ArLi qui réagit à son tour sur le complexe dichlorogermylène-dioxane donnant le chlorogermylène attendu avec un bon rendement.



La caractérisation physico-chimique complète du chlorogermylène **21** a précédé l'étude de sa réactivité chimique.

II.2.2. Caractérisation du chlorogermylène **21**

II.2.2.1. RMN du proton

Le spectre ^1H du composé **21** montre qu'en solution et à la température ambiante, les deux hydrogènes du CH_2 benzylique sont diastéréotopes et apparaissent sous la forme d'un système AX caractéristique. Ceci est dû à la chiralité de l'atome de germanium confortée par la donation du doublet non liant de l'atome d'azote dans l'orbitale vacante du germanium. L'atome de germanium possède ainsi quatre substituants différents.

[102] J. A. M. van Beck, G. van. Koten, G. P. C. M. Dekker, E. Wissing, M. C. Zoutberg, C. H. Stam, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 394, 659.

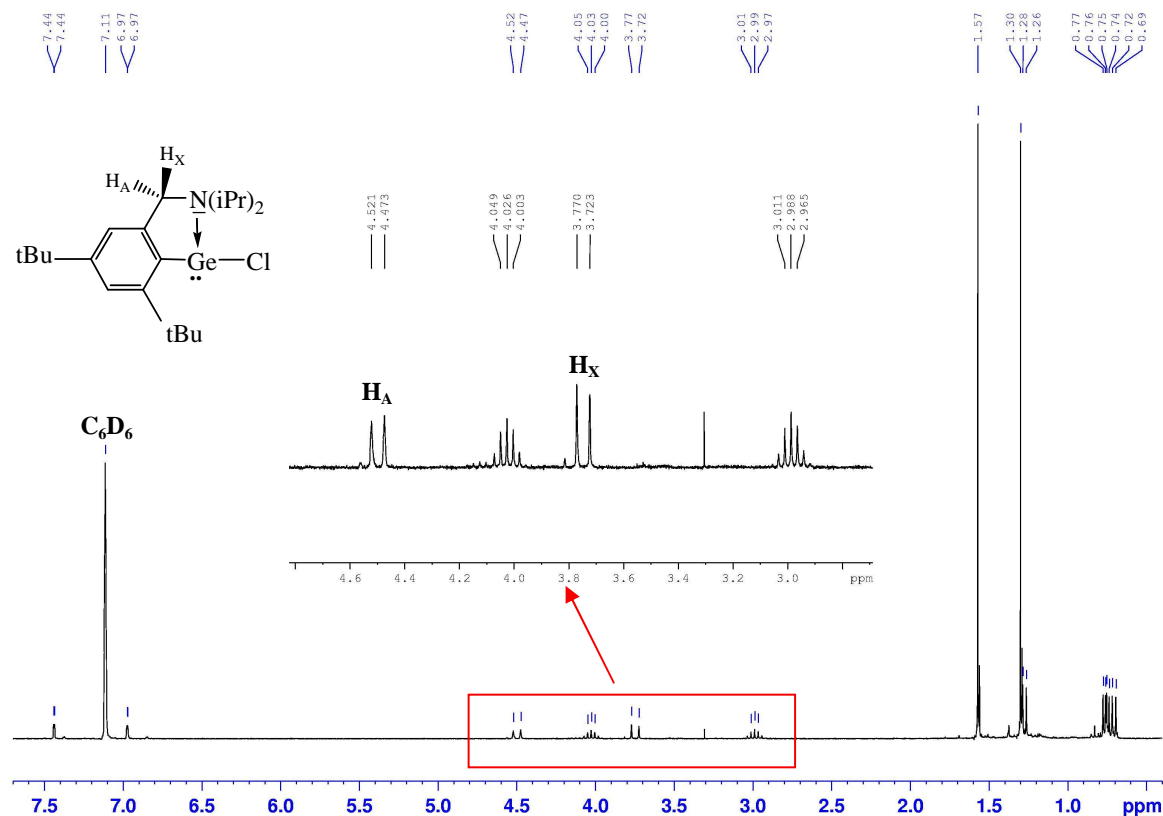


Figure 23 : Spectre RMN ^1H de **21**

La diastéréotopie apparaît aussi au niveau des protons des méthyles des groupements isopropyles qui résonnent sous la forme de quatre doublets et des protons CH des groupements isopropyles qui résonnent sous la forme de deux septuplets distincts. La coordination de l'atome d'azote sur l'atome de germanium impose à la molécule une géométrie particulière qui se traduit au niveau du spectre RMN proton par une inéquivalence de tous les substituants. Cette inéquivalence est aussi présente en RMN ^{13}C , où tous les atomes de carbone ont des déplacements chimiques différents.

II.2.2.2. Etude de **21** par diffraction des rayons X

Nous avons obtenu des monocristaux du composé **21**, mais la difficulté à éliminer totalement le chlorure de lithium formé n'a pas permis d'obtenir les caractéristiques du cristal avec une bonne résolution. L'important désordre dans la maille du cristal empêche de passer en anisotropie et de remplacer dans la schématisation des atomes les sphères par des ellipses. Néanmoins, tous les paramètres, les distances et les angles, sont exploitables.

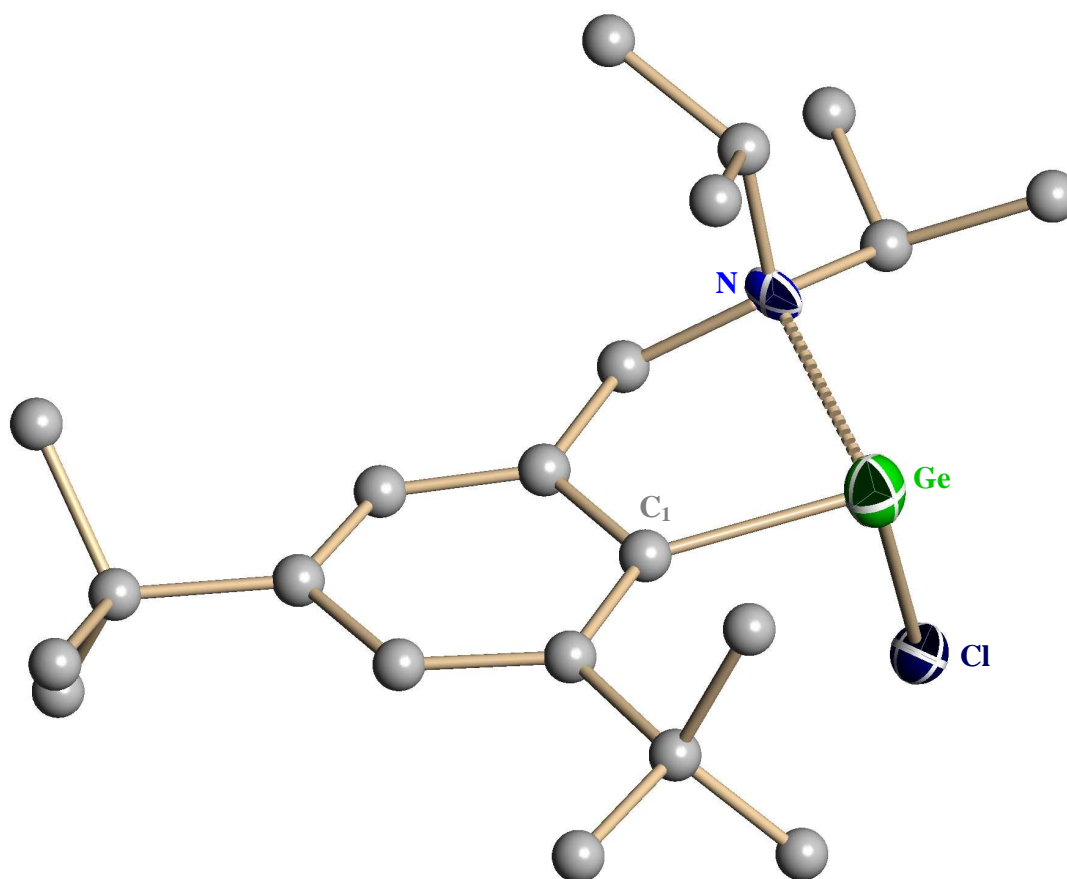


Figure 24 : structure à l'état solide du chlorogermylène **21**

Ge-N	2,153(14) Å	C(1)-Ge-Cl	93,99(53)°
Ge-Cl	2,338(6) Å	N-Ge-Cl	94,61(44)°
Ge-C(1)	1,988(18) Å	C(1)-Ge-N	82,98(65)°

Tableau 22: longueurs et angles de liaison caractéristique pour **21**

L'analyse de la structure montre que **21** est monomère à l'état solide, avec une coordination marquée de l'atome d'azote sur le germanium. Comme attendu la distance Ge-N (2,153(14) Å) est supérieure à une liaison Ge-N standard (1,84 Å) [103] mais inférieure à la somme des rayons de Van der Waals (3,74 Å) [9].

Il est intéressant de comparer les caractéristiques du chlorogermylène **21** à celles des chlorogermylènes du même type possédant un ou plusieurs bras chélatant azoté, décrits dans

[103] M. F. Lappert, A. R. Sanger, P. P. Power, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, Wiley, Chichester, **1980**.

la littérature. Ces germylènes structurellement décrits sont répertoriés dans le tableau 23 [104]. D'autres stabilisations ont été répertoriées avec des sphères impliquant un autre hétéroatome comme un oxygène [87,105] ou un phosphore ou bien un duo azote-oxygène [106]. Mais il apparaît au vu de la littérature, que les systèmes chélatants par les azotes sont les plus efficaces.

(a) R-Ge-Cl	d Ge-Cl (Å) d Ge-N (Å)	(b) R-Ge-Cl	d Ge-Cl (Å) d Ge-N (Å)
<p>104a</p>	<p>2,374(1) Ge-N: 1,894(3) Ge-N coord: 2,096(3)</p>	<p>104b</p>	<p>2,369(1) Ge-N coord: 2,286(3)</p>
<p>104c</p>	<p>2,563(4) Ge-N₁: 1,892(9) Ge-N₂ coord: 2,022(7)</p>	<p>104d</p> <p>R = Me</p>	<p>2,377(4) Ge-N: 1,937(3)- 1,938(3)</p> <p>2,368(2) Ge-N: 1,956(4)</p> <p>R = <i>i</i>Pr</p>

[104] a) M. Veith, P. Hobein, R. Rösler, *Z. Naturforsch.*, **1989** 44b, 1067; b) P. Jutzi, H. Schmidt, B. Neumann, H.-G. Stammler, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 499, 7; c) M. Veith, M. Zimmer, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1996**, 622, 1471; d) H. V. R. Dias, Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 4650; e) S. Benet, C. J. Cardin, D. J. Cardin, S. P. Constantine, P. Heath, H. Rashid, S. Teixeira, J. H. Thorpe, A. K. Todd, *Organometallics* **1999**, 18, 389; f) S. S. Al-Juaid, A. G. Avent, C. Eaborn, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, D. J. Patel, J. D. Smith, *Organometallics* **2001**, 20, 1223; g) Y. Ding, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, 20, 1190; h) A. E. Ayers, T. M. Klapötke, H. V. Rasika Dias, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 1000; i) Y. Ding, H. Hao, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **2001**, 20, 4806; j) C. Bibal, S. Mazières, H. Gornitzka, C. Couret, *Polyhedron*, **2002**, 21, 2827; k) W-P. Leung, C-W. So, Y-S. Wu, H-W. Li, T.C.W. Mak, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 513.

[105] P. Jutzi, S. Keitemeyer, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler, *Organometallics* **2001**, 20, 42.

[106] M. Driess, N. Dona, K. Merz, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 5971.

<p>97a</p>	<p>2,328(3) <i>Ge-N coord: 2,093(6)</i></p>	<p>104e</p>	<p>2,294(8) <i>Ge-N coord: 2,082(4)</i></p>
<p>104f</p>	<p>2,321(7) <i>Ge-N coord: 2,081(4)</i></p>	<p>104g</p> <p>Ar = 2,6-<i>i</i>Pr₂C₆H₃</p>	<p>2,295(1) <i>Ge-N: 1,988(2)</i> <i>Ge-N coord: 1,997(3)</i></p>
<p>104h</p> <p>(Mes = mesityl)</p>	<p>2,328(1) <i>Ge-N: 1,958(2)-</i> <i>1,980(2)</i></p>	<p>104i</p> <p>X = F Ar = 2,6-<i>i</i>Pr₂C₆H₃</p>	<p>1,805(2) <i>Ge-N: 1,977(2)-</i> <i>1,978(2)</i></p>
<p>104j</p> <p>R = Et</p>	<p>2,309(4) <i>Ge-N coord: 2,337(1)-</i> <i>2,570(10)</i></p>	<p>104 k</p>	<p>2,283(9) <i>Ge-N coord: 2,021(2)</i></p>

Tableau 23: Revue des germylènes halogénés stables et isolés

Le germylène de P. Jutzi [97a] de structure très proche de celle que nous avons choisie (méthyles au lieu d'isopropyles) présente un intérêt particulier : la distance Ge-N est légèrement plus courte avec une valeur de 2,093 Å au lieu de 2,153 Å pour le nôtre. Cette plus forte coordination a sans doute pour origine le faible encombrement stérique du groupement méthyle par rapport au groupement isopropyle.

On peut aussi noter que paradoxalement, il n'y a pas de corrélation entre les distances N→Ge de la coordination et la longueur de la liaison germanium-chlore, comme on aurait pu l'attendre. C'est flagrant si on compare notre composé au dérivé [97a] qui possède à la fois une Ge..N et une Ge-Cl plus courtes.

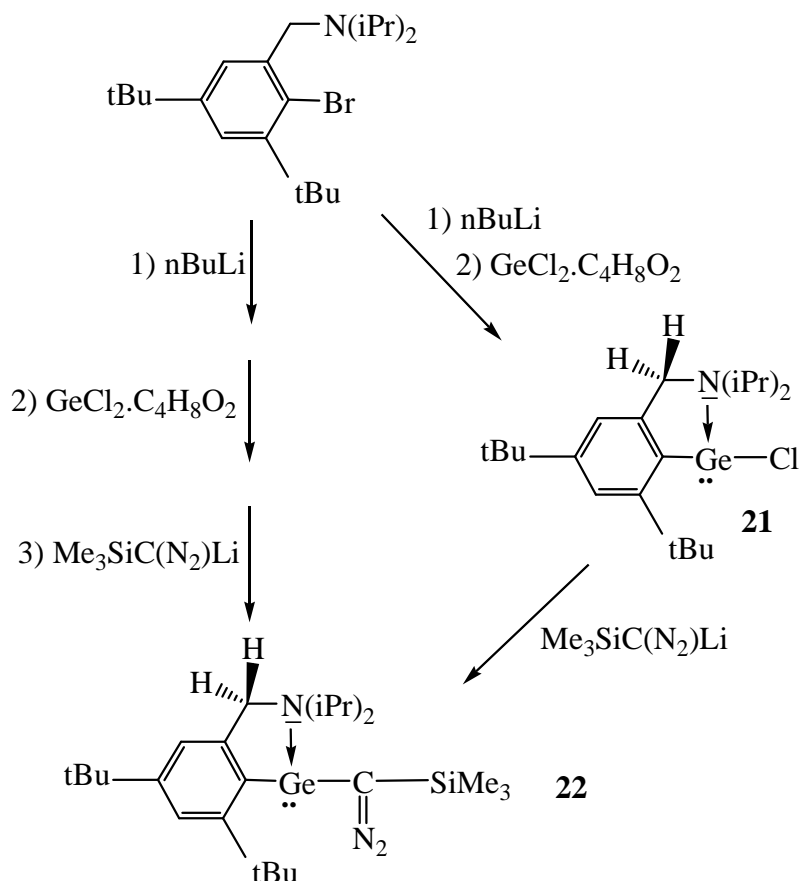
Après avoir synthétisé et caractérisé le chlorogermylène **21**, nous avons étudié sa réactivité chimique avec notamment la synthèse du diazogermylène. Il s'agit, dans ce cas, d'une substitution nucléophile de l'atome de chlore dans laquelle le germanium joue le rôle d'électrophile vis à vis du lithien du triméthylsilyldiazométhane.

III. Synthèse et caractérisation du diazogermylène **22**

Le chlorogermylène précédemment décrit est le précurseur du diazogermylène correspondant, lui-même précurseur potentiel du germyne. Sa synthèse met en jeu une réaction de substitution nucléophile facilitée par la labilité de l'atome de chlore.

III.1. Synthèse du diazogermylène **22**

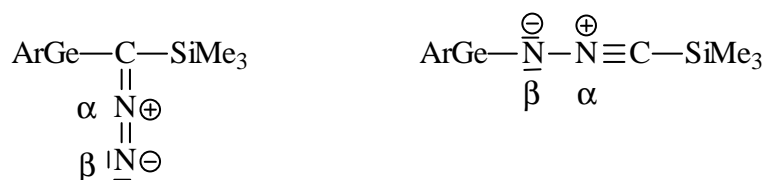
La synthèse peut se faire soit à partir du chlorogermylène **21** soit « one pot » à partir du ligand bromé ArBr suivant le schéma :



La synthèse « one pot » a l'avantage de s'affranchir de l'élimination du chlorure de lithium qui a tendance à s'associer au chlorogermylène **21**. On peut toutefois l'éliminer par filtrations répétées dans le pentane. La synthèse « one-pot » est plus rapide et le rendement meilleur, car il évite d'avoir à « manipuler » le chlorogermylène, qui est un composé assez sensible.

A l'issue de la synthèse, il restait à confirmer la structure du composé obtenu. En effet, les enseignements liés à nos premiers travaux (voir Chapitre II) nous ont appris à être prudents avant d'attribuer une structure.

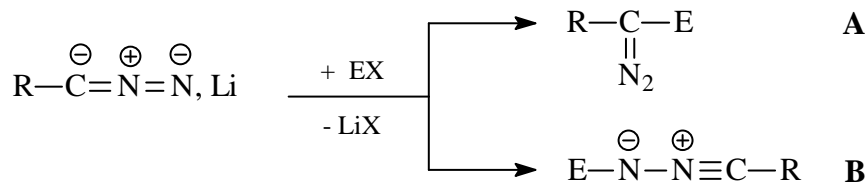
Dans un premier temps, on peut essayer de distinguer l'un des deux isomères les plus probables, le diazogermylène ou la nitrilimine :



A
Diazo

B
Nitrilimine

A partir d'une série de dérivés du bore, du phosphore et du silicium, G. Bertrand et ses collaborateurs ont montré que la RMN ^{13}C et la RMN de l'azote ^{14}N permettaient de distinguer la forme diazo et la forme nitrilimine [92]:



Toutefois, la RMN ^{13}C suffit généralement pour connaître la bonne structure. En effet, le déplacement chimique du carbone fonctionnel en RMN ^{13}C se situe:

- pour une structure diazo **A**: entre 15 et 41 ppm
- pour une structure nitrilimine **B**: entre 46 et 70 ppm.

Pour notre part, nous avons mis en œuvre plusieurs techniques physico-chimiques (RMN ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , IR et UV) pour trancher entre les deux isomères **A** et **B**.

III.2. Caractérisation du diazogermylène **22**

Plusieurs techniques analytiques ont été mises en œuvre pour confirmer la formation du diazogermylène. Des techniques de RMN (1D et 2D) ont notamment permis de valider la structure, complétées par des analyses de spectroscopies (UV, IR) et de spectrométrie de masse. Enfin, l'obtention de monocristaux nous a permis de réaliser une étude de diffraction des rayons X confirmant définitivement notre hypothèse de structure.

III.2.1. Etude de RMN

La caractérisation complète du composé **22** nécessite une étude RMN multi noyaux (^1H , ^{13}C et ^{29}Si). Certaines techniques particulières telles que la RMN 2D (COSY, HSQC, HMBC) permettent de confirmer l'enchaînement dans la molécule et de ce fait de valider la structure du composé **22**.

III.2.1.1. RMN ^1H

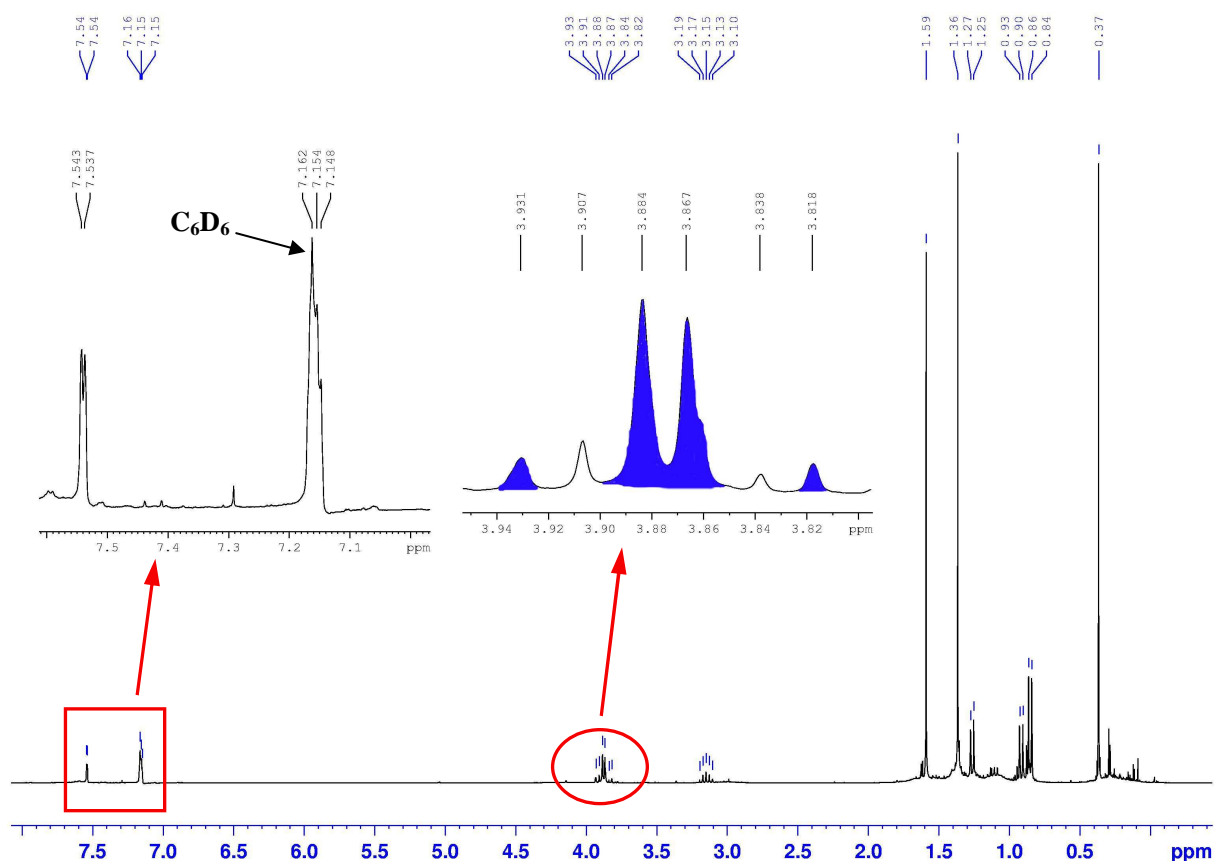


Figure 25 : spectre RMN ^1H du composé 22

La figure 25 représente le spectre ^1H ; nous observons la présence d'un système AB pour les deux hydrogènes benzyliques, caractéristique d'un atome de germanium chiral. Tous les méthyles des groupes isopropyles sont inéquivalents et résonnent sous la forme de quatre doublets. De plus, les deux CH isopropyles ne sont pas équivalents, nous avons deux septuplets dont l'un se situe sous le système AB. Le groupe triméthylsilyle résonne à 0,37 ppm. Les deux protons méta du cycle aromatique sont inéquivalents et résonnent sous la forme d'un système AX à 7,15 ppm et 7,54 ppm.

Le spectre de RMN ^1H est cohérent avec les deux formes isomères postulées.

III.2.1.2. RMN ^{13}C

Le spectre en RMN ^{13}C doit nous permettre de trancher pour l'une des deux formes : diazoïque ou nitrilimine.

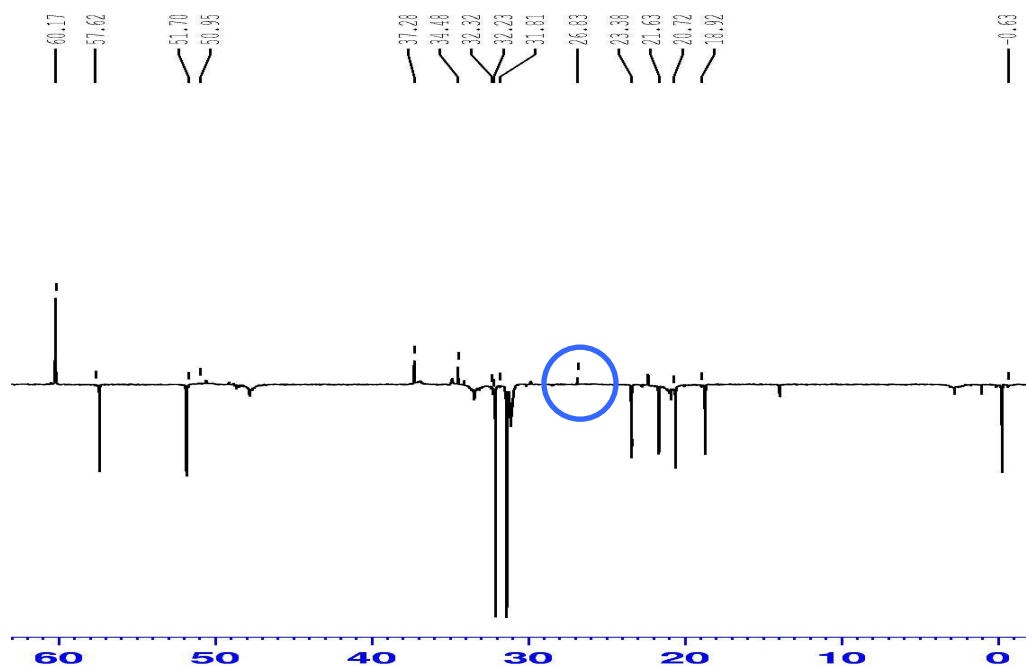


Figure 26 : spectre RMN ^{13}C du composé 22

La figure 26 montre que nous avons un déplacement chimique de 26,83 ppm pour le carbone de la fonction diazoïque. Cette valeur est en accord avec les déplacements chimiques des carbones diazoïques compris entre 15 et 41 ppm décrits par Bertrand [92], et est en faveur de la structure diazogermylène attendue. Une étude par RMN 2D (HSQC, HMBC) a été réalisée afin de compléter cette étude.

III.2.1.3. RMN 2D ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$)

Les techniques de RMN 2D mettent en évidence des couplages $^1\text{J}_{\text{CH}}$ pour la séquence HSQC (**H**eteronuclear **S**ingle **Q**uantum **C**orrelation) et des couplages $^3\text{J}_{\text{CH}}$ pour la séquence HMBC (**H**eteronuclear **M**ultiple **B**ond **C**orrelation).

Dans notre cas, il doit exister un couplage $^3\text{J}_{\text{CH}}$ entre les protons du groupement triméthylsilyle et le carbone de la fonction diazo. C'est la raison pour laquelle, nous avons effectué une étude HMBC.

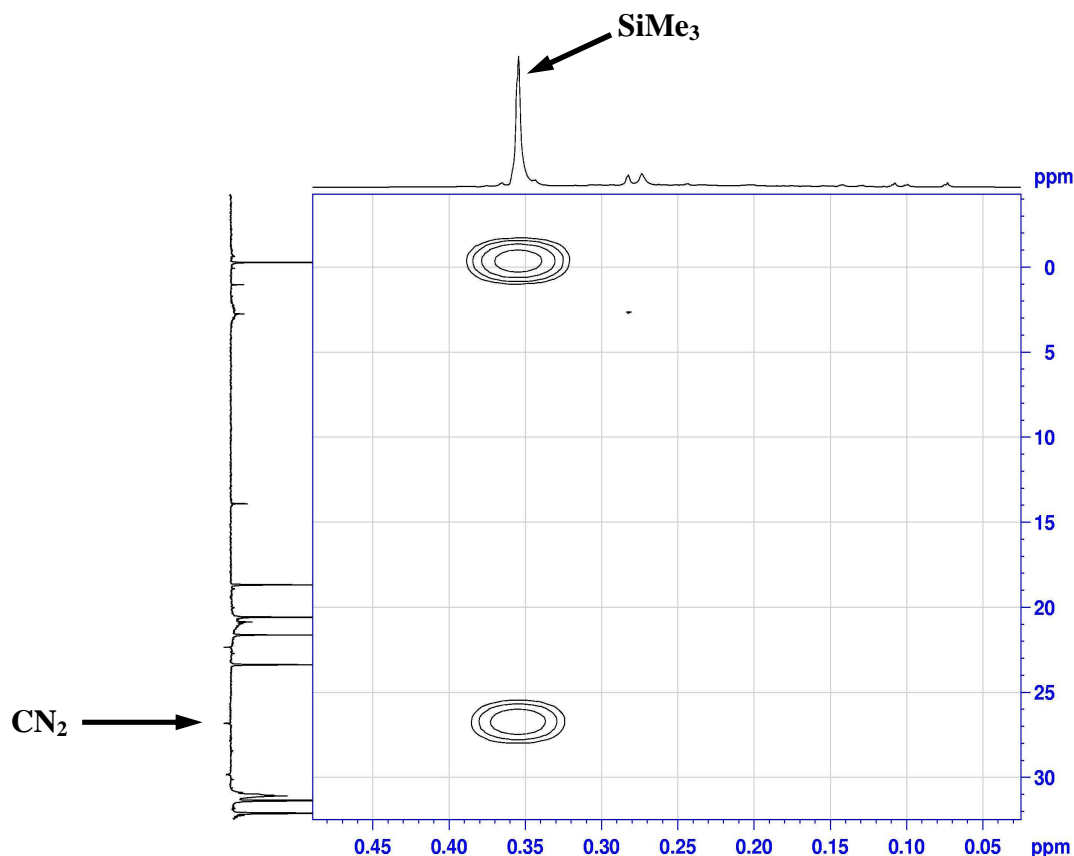


Figure 27 : Spectre HMBC de **22**

La tache de corrélation montre que ce couplage existe ce qui démontre que le groupement SiMe_3 est porté par un carbone qui possède un déplacement chimique de 26,83 ppm, signal que nous avons attribué au carbone de la fonction diazo.

Ce résultat semble confirmer la structure diazogermylène de **22**.

III.2.2. Etude IR

Dans les spectres IR les composés diazoïques donnent une bande fine caractéristique pour le vibreur $\text{C}(\text{N}_2)$ dans la région de 2000 cm^{-1} [93], comme les nitrilimines d'ailleurs.

Il s'avère donc que l'infra-rouge n'est pas la méthode analytique la mieux adaptée pour différencier ces isomères.

Dans notre cas, nous observons effectivement une bande fine à $2002,9 \text{ cm}^{-1}$, donc en accord avec la structure diazogermylène attendue.

III.2.3. Etude UV

Nous avons réalisé également une étude UV-Visible, afin d'avoir les paramètres d'absorption de cette nouvelle fonction diazogermylène [94]. Plusieurs absorptions ont été relevées, celle à 366 nm correspond à la fonction diazoïque. Cette absorption est attribuable à une transition $n \rightarrow \pi^*$. Notre diazogermylène possède un maximum d'absorption à 366 nm avec un coefficient d'extinction molaire $126 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Cette étude UV a été, préliminaire à la photolyse du diazogermylène **22** que nous allons réaliser à 365 nm à l'aide de lampes UV (ORIEL) à moyenne pression de mercure.

III.2.4. Etude de diffraction des rayons X

L'analyse de la structure montre que **22** est monomère à l'état solide, avec une forte interaction entre le germanium et l'atome d'azote de la chaîne latérale du ligand aryle.

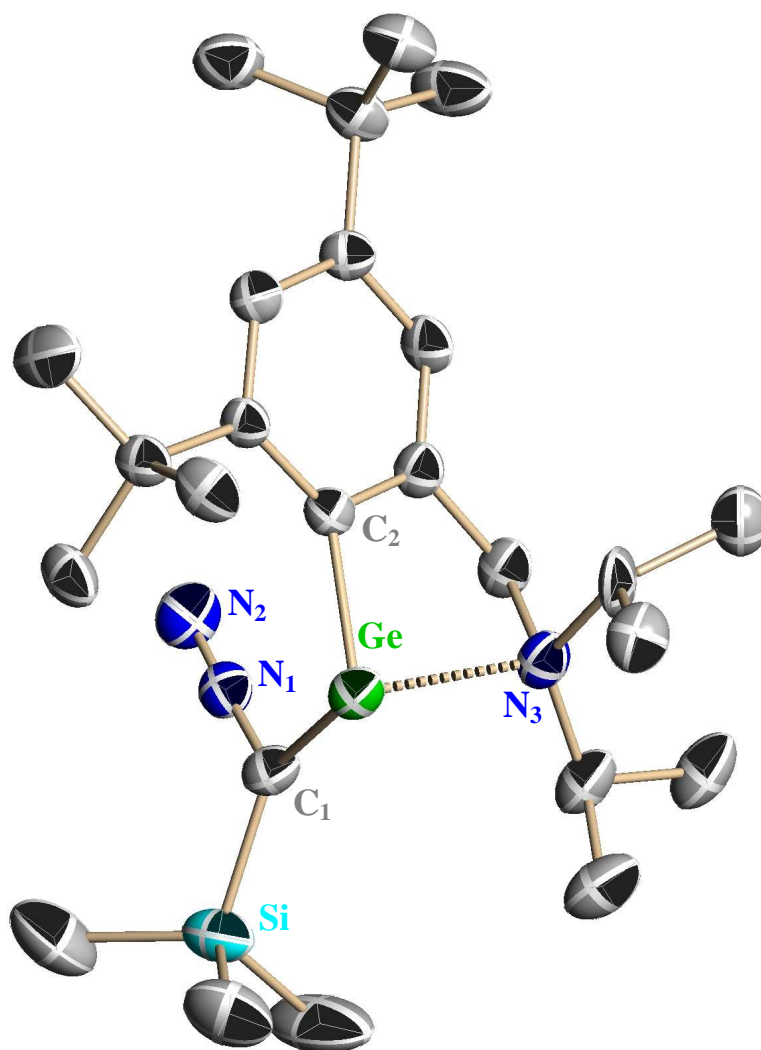


Figure 28 : structure à l'état solide du diazogermylène 22

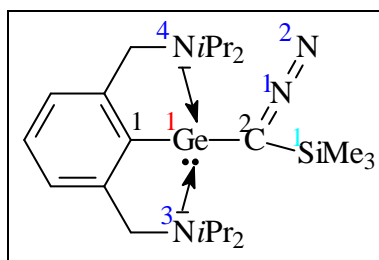
Ge-C(1)	2,031(4)Å	C(1)-Ge-C(2)	97,06(14) °
Ge-C(2)	2,011(3)Å	C(2)-Ge-N(3)	82,08(13) °
Si-C(1)	1,846(4) Å	N(1)-C(1)-Si	116,6(3) °
Ge-N(3)	2,252(3) Å	Ge-C(1)-Si	126,6(2) °
C(1)-N(1)	1,305(5)Å	Ge-C(1)-N(1)	115,1(3) °
N(1)-N(2)	1,134(4) Å	N(2)-N(1)-C(1)	177,2(4) °

Tableau 24: longueurs et angles de liaison caractéristique pour 22

Comme attendu, on retrouve la liaison de coordination Ge-N (2,252(3) Å) plus longue qu'une liaison σ germanium-azote standard (1,84 Å), mais beaucoup plus courte que la somme des rayons de Van der Waals (3,74 Å). La sphère de coordination du germanium est complétée par les liaisons Ge-C(1) et Ge-C(2) positionnées presque orthogonalement l'une par rapport à l'autre (97°). Quant aux longueurs de liaison Ge-C(1) (2,031(4)Å) et C(1)-Si (1,846(4) Å), elles sont proches des valeurs standards des liaisons σ correspondantes soit respectivement 1,99 Å et 1,94 Å [9, 107]. De plus, l'angle Ge-C(1)-Si de 126,6(2)° est en accord avec une hybridation de l'atome de carbone C(1) proche de sp^2 et avec un encombrement stérique répulsif autour de l'atome de germanium entre le bras et le groupement SiMe₃.

L'angle N(2)-N(1)-C(1) de 177,2(4)° est en accord avec un enchaînement sensiblement linéaire de deux doubles liaisons, l'atome d'azote N(1) étant hybridé sp .

Nous pouvons comparer l'interaction germanium-azote dans le diazogermylène **22** et dans celui synthétisé précédemment par notre équipe [61].



La différence entre les deux ligands réside pour **22** par la suppression du deuxième bras donneur et son remplacement par un groupement tertio-butyle.

La coordination est plus forte dans le cas du composé **22**, Ge-N (2,252(3) Å) contre Ge-N(3) (2,359(8) Å) et Ge-N(4) (3,05(3) Å). L'environnement autour du germanium est très similaire dans les deux diazogermylènes. La différence de 0,10 Å peut s'expliquer dans le cas du composé **22**, par l'existence d'une seule donation Ge-N et par la présence du substituant tertio-butyle qui augmente l'encombrement stérique autour de l'atome de germanium et rapproche le métal de l'atome d'azote. Ces deux effets combinés tendent à augmenter la coordination. Par ailleurs dans l'autre diazogermylène, la coordination par alternance des

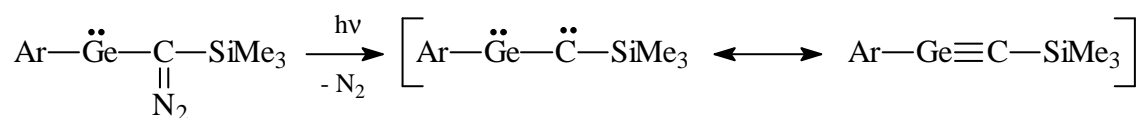
[107] En considérant les longueur de liaison proches de la somme des rayons de covalence des deux éléments concernés.

deux atomes d'azote rend cette interaction germanium-azote plus faible que lorsqu'elle est unique.

Cette différence de coordination Ge-N pourrait entraîner une différence de réactivité chimique entre ces deux diazogermylènes, à la fois d'un point de vue photochimique et thermique. Nous nous sommes proposés de l'étudier.

III.3. Réactivité photochimique du diazogermylène 22

Le principe de la méthode envisagée pour accéder aux germa-alcynes à partir des diazogermylènes réside dans le passage (après départ de l'azote) par une structure germylène-carbène, isomère structural du germyne. La fonction carbène peut être engendrée à partir du groupement diazo tandis que la fonction germylène est déjà présente dans le précurseur :



III.3.1. Décomposition photochimique sans agent de piégeage

La photolyse a été réalisée à l'aide d'une lampe UV ORIEL à moyenne pression de mercure dont la raie principale est à 365 nm. Le choix de la longueur d'onde d'irradiation a été bien sûr guidé par l'analyse des résultats de la spectrophotométrie UV-Vis.

La décomposition photochimique sans agent de piégeage conduit à la formation de polymères de formule $(\text{ArGeCSiMe}_3)_n$. Cette décomposition peut être suivie à l'échelle d'un tube RMN, visuellement par le dégagement gazeux relatif à la perte d'azote, et par la comparaison du spectre du diazogermylène avant la photolyse avec ceux effectués après chaque séquence d'irradiation. Dans le spectre proton du diazogermylène complètement photolysé, la disparition des signaux du diazogermylène est bien constatée ainsi que l'apparition de massifs très larges caractéristiques de structures polymères. Les intermédiaires germylène-carbène ou germa-alcyne n'ont pas pu être observés ce qui démontre leur très courte durée de vie.

Le temps moyen d'irradiation pour une solution contenant 50 mg de diazogermylène est d'environ une heure.

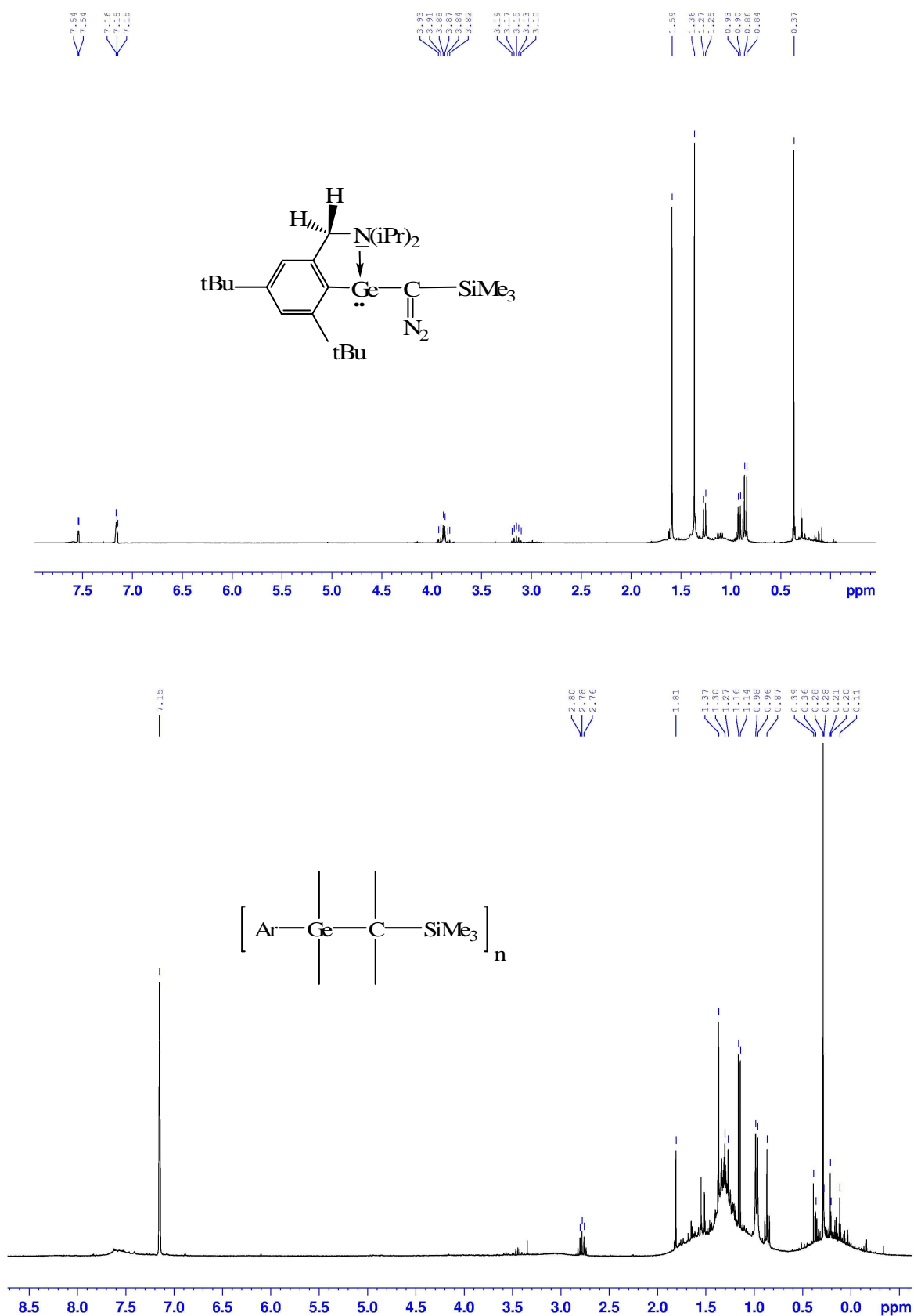


Figure 29 : Spectres RMN ^1H de **22** lors de sa synthèse puis après sa photolyse (C_6D_6)

La décomposition peut aussi être suivie par la comparaison des spectres IR avant et après la photolyse. Il y a disparition de la bande à $2002,9\text{ cm}^{-1}$ correspondante à la fonction diazoïque.

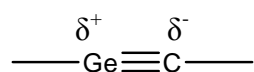
La photolyse de **22** conduisant à des polymères, nous avons tenté de piéger chimiquement le composé formé avant polymérisation.

III.3.2. Décomposition photochimique avec agent de piégeage : un alcool

Le choix d'un alcool tertiaire (tertio-butanol) est justifié par le fait qu'à l'inverse des alcools primaires et secondaires, il ne réagit pas avec le diazogermylène de départ. On peut donc mettre en présence les deux réactifs et vérifier par RMN ^1H la bonne stoechiométrie.

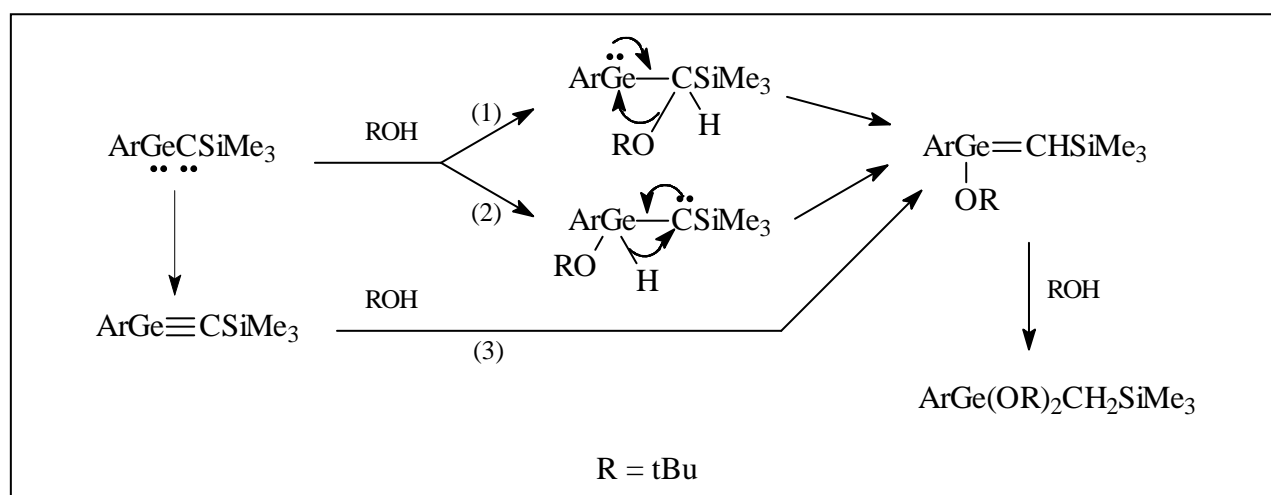
III.3.2.1. Piégeage de la triple liaison

Le piégeage du germa-alcyne par le tertio-butanol devrait conduire au dialcoxygermane $\text{ArGe}(\text{OtBu})_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$, résultant de l'addition de deux moles d'alcool sur la triple liaison en accord avec la polarité :



Cette réaction de caractérisation d'une structure germyne avait en effet été réalisée avec succès, au sein de notre équipe, à partir d'un autre diazogermylène $\text{ArGeC}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3$ avec $\text{Ar} = (\text{CH}_2\text{NiPr}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ [63].

Trois voies réactionnelles menant à ce dialcoxygermane avaient été envisagées à partir de l'intermédiaire germylène-carbène:

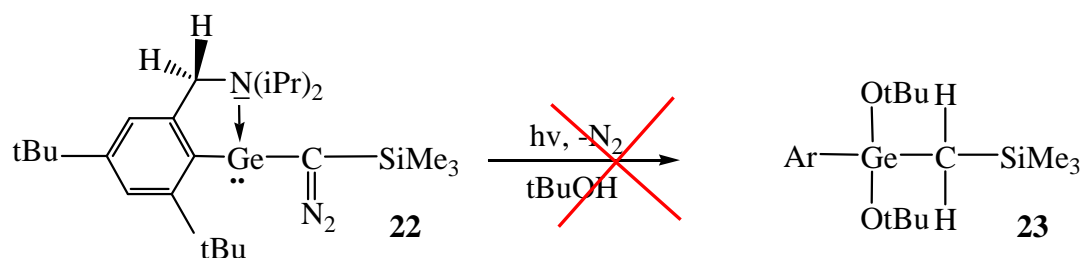


Dans la première voie (1), le germylène-carbène $\text{Ar}-\underset{\cdot\cdot}{\text{Ge}}-\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}-\text{SiMe}_3$ réagirait en tant que carbène et l'alcool ROH s'ajouterait sur le carbone; l'intermédiaire formé se réarrangerait ensuite par migration du groupement OR sur le germanium pour conduire à l'intermédiaire germène correspondant $\text{Ar}(\text{OR})\text{Ge}=\text{CHSiMe}_3$. Dans la deuxième possibilité (voie 2), le germylène-carbène se comporterait comme un germylène et c'est le germanium qui subirait l'attaque de l'alcool; l'adduit se transposerait ensuite par migration d'un hydrogène du germanium vers le carbone pour arriver au même intermédiaire germène. Enfin, dans le dernier cas (voie 3), le germylène-carbène évoluerait vers la forme germyne $\text{ArGe}\equiv\text{CSiMe}_3$ et l'alcool s'ajouterait sur la triple liaison germanium-carbone pour donner l'intermédiaire germène. Les trois mécanismes impliquent donc tous le passage par l'intermédiaire germène qui, dans une seconde étape, réagirait avec un deuxième équivalent d'alcool pour conduire au dialcoxygermane.

La première possibilité dans laquelle le germylène-carbène réagirait sous forme de carbène peut être exclue: en effet, nous avons vérifié qu'il ne possède pas de réactivité carbénique classique, notamment envers les diènes [108]; la même expérience de photolyse effectuée en présence de 2,3-diméthylbutadiène ne donne en effet aucun résultat. Par ailleurs, il est connu que les carbènes ne réagissent pas ou très mal avec les alcools tertiaires [62]. Nous avons également vérifié que ce type de germylène ne réagissait pas non plus avec le tertio-butanol à la température ambiante ce qui élimine la deuxième voie dans laquelle le germylène-carbène intermédiaire réagirait en tant que germylène vis à vis de l'alcool à basse température. Par conséquent, l'absence de réactivité propre à un carbène ou à un germylène permet de postuler le troisième mécanisme dans lequel le germyne est piégé par deux équivalents d'alcool.

Nous avons donc procédé à la photolyse du diazogermylène en présence de deux équivalents de tertio-butanol. La longueur d'onde d'irradiation (365 nm) de la lampe à moyenne pression de mercure est en parfaite adéquation avec l'absorption caractéristique du diazogermylène à 366 nm. Effectivement, nous observons visuellement la décomposition, avec le départ de N_2 mais l'analyse en RMN ^1H nous indique un milieu réactionnel de type polymérique où il est difficile de caractériser le produit de piégeage attendu.

[108] W. Kirmse, *Carbene Chemistry* (A. T. Blomquist Ed.), 1964, Academic Press, New York.

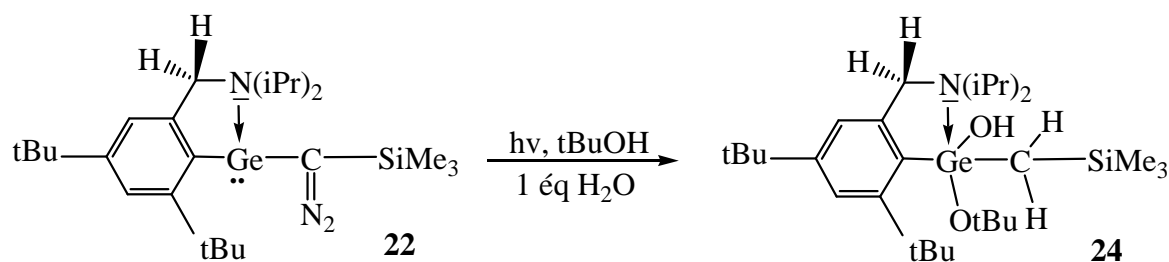


Nous avons renouvelé l'expérience au sein du tertio-butanol, afin de mieux piéger l'espèce triplement liée. Cette nouvelle expérience a conduit aux mêmes résultats. Le tertio-butanol n'est peut-être pas assez acide ou bien aussi trop encombré pour réagir facilement.

III.3.2.2. Etude mécanistique du piégeage du germyne

L'expérience précédente nous a démontré que le tertio-butanol seul ne réagissait pas sur le germa-alcyne. Toutefois, nous avons observé qu'en présence d'eau (1 équivalent) une réaction de piégeage avait lieu.

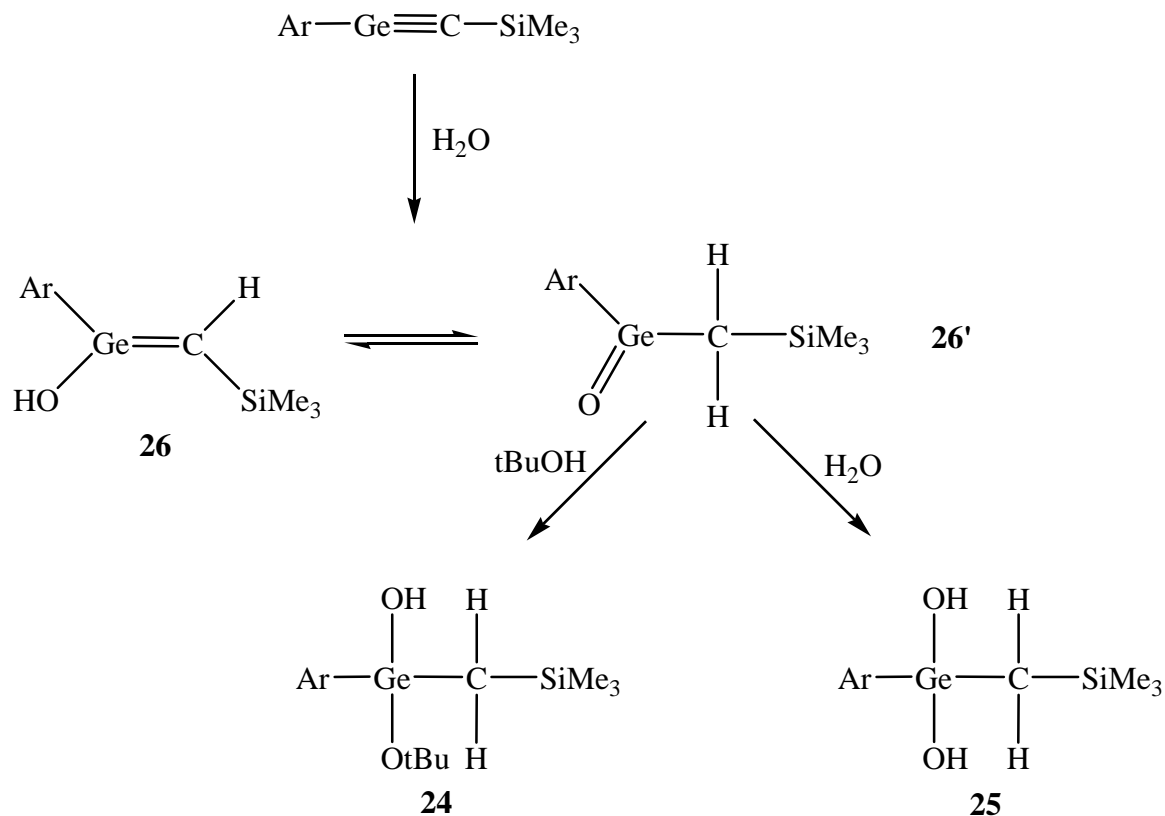
En effet, nous avons réalisé la photolyse du diazogermylène dans le tertio-butanol en introduisant un équivalent d'eau au début de l'irradiation. Dans ce cas, nous obtenons presque quantitativement le produit de piégeage mixte **24**:



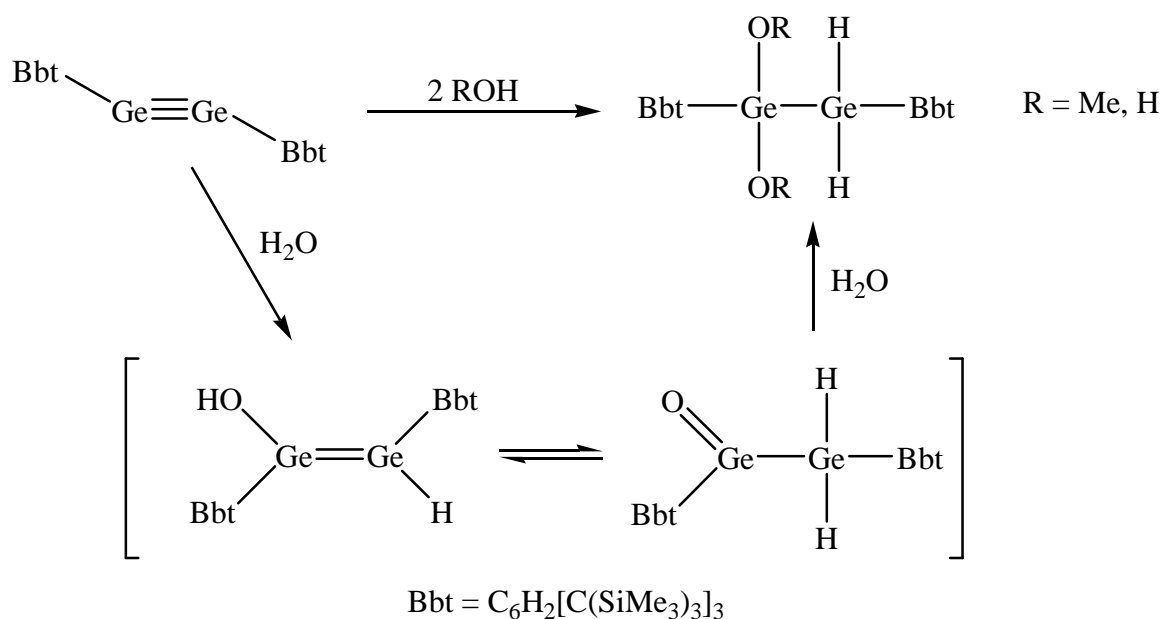
La photolyse a également été réalisée avec deux équivalents d'eau et nous avons obtenu, dans ce cas, le gem-diol **25**.

Ces deux expériences de photolyse conduisant respectivement aux adduits **24** et **25** permettent de comprendre le mécanisme de piégeage. La présence d'eau apparaît indispensable ce qui amène à penser que la première étape est l'addition de l'eau, largement plus « acide » que l'alcool, au germa-alcyne pour conduire à la forme « énolique » **26** en équilibre tautomère avec la forme germanone **26'**. Les germanones, analogues germaniés des cétones, souvent évoquées comme intermédiaires réactionnels, sont connues pour leur extrême réactivité. Les

rare exemples de germanones relativement stables seront évoqués dans le chapitre V. Dans notre cas, on peut penser que c'est la germanone **26'** qui réagit dans un deuxième temps sur le tertio-butanol ou sur l'eau pour conduire respectivement aux adduits **24** et **25** :



Un mécanisme du même type a été postulé par N. Tokitoh [24] lors du piégeage d'un digermine par l'eau et par un alcool :



L'intermédiaire réactionnel intervenant dans le mécanisme semble donc être la germanone **26'** plutôt que le germa-énol **26**. En effet, des calculs DFT effectués par N. Tokitoh ont montré que la forme germanone était plus stable de 9,9 kcal/mol que la forme « énolique ».

Le produit mixte **24** possède un atome de germanium chiral. En effet, il porte quatre substituants différents, ce qui explique en RMN ^1H la présence du système AB caractéristique pour les protons benzyliques. On peut considérer toutefois que nous avons affaire à un atome de germanium pentacoordonné, en raison de l'existence de la coordination azote-germanium. Remarquons que dans le gem-diol **25**, l'atome de germanium n'est plus chiral, les protons benzyles CH_2 résonnent sous la forme d'un singulet à 4,01 ppm en RMN ^1H et les deux groupements isopropyles sont équivalents (Figure 30).

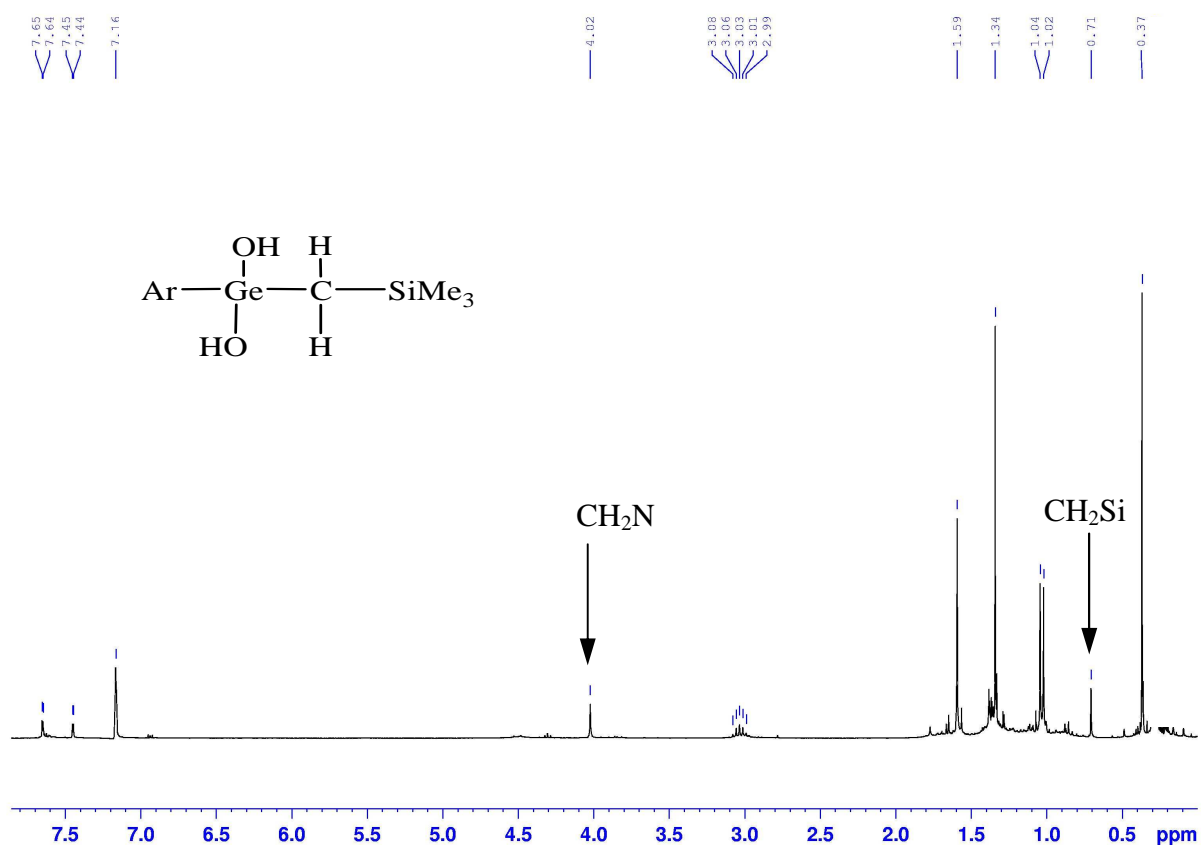


Figure 30 : spectreRMN ^1H du gem-diol **25**

L'analyse par diffraction des rayons X du gem-diol **25** amène quelques observations intéressantes. On remarque en effet qu'il n'existe plus de coordination $\text{N} \rightarrow \text{Ge}$ mais une

liaison hydrogène entre l'atome d'azote de la chaîne latérale et un hydrogène OH ($N\cdots H = 1,979 \text{ \AA}$). L'existence de cette liaison intramoléculaire a pour conséquence l'augmentation de l'angle carbone ipso-germanium-oxygène (C(1)-Ge-O(2)) intervenant dans le pseudo cycle par rapport à l'autre (C(1)-Ge-O(1)) ($115,16^\circ / 106,04^\circ$).

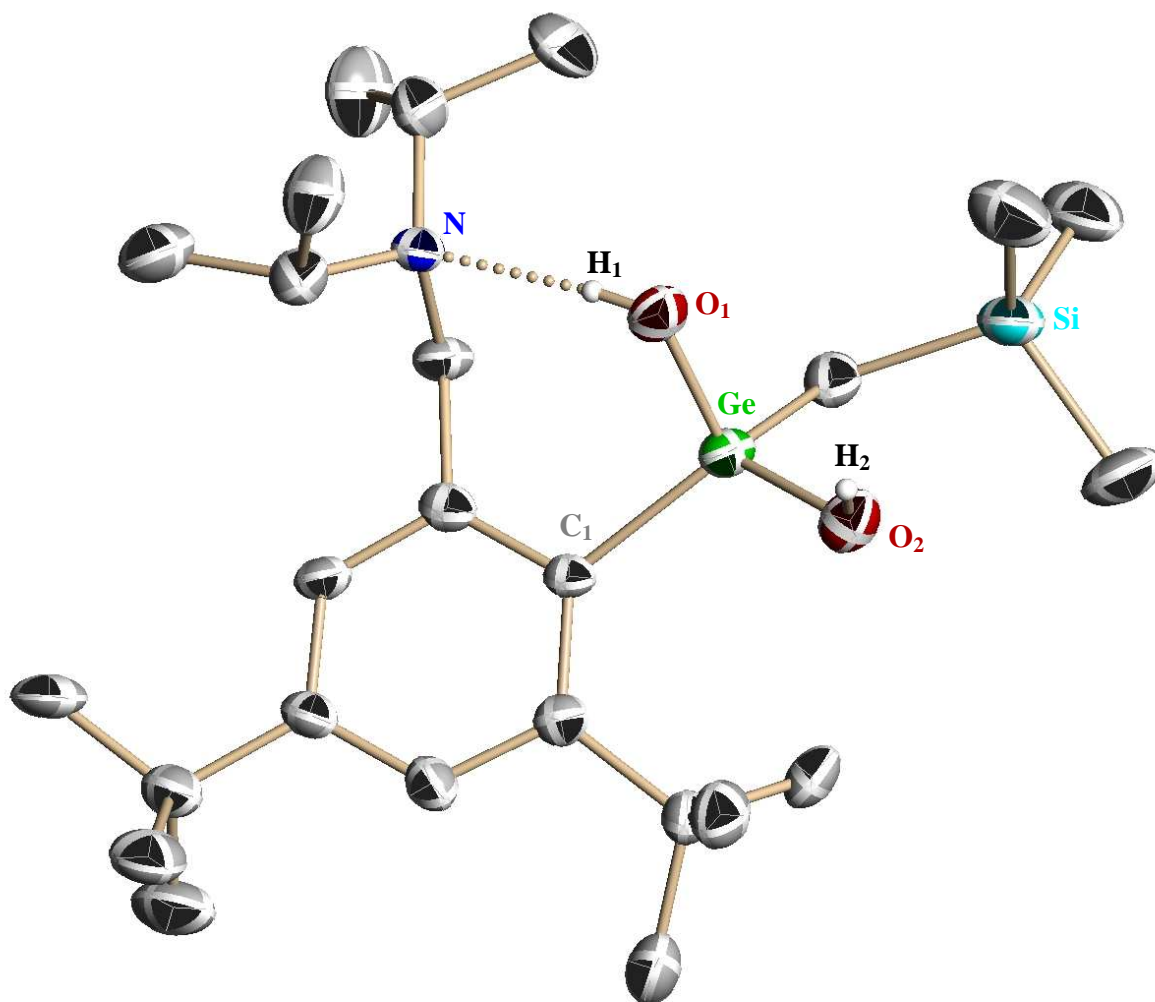
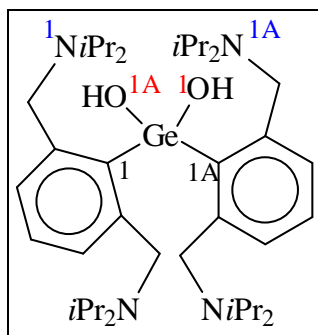


Figure 31 : structure à l'état solide du gem-diol 25

Ge-O(1)	1.771(3) Å	C(1)-Ge-O(1)	106.04(13) °
Ge-O(2)	1.752(2) Å	C(1)-Ge-O(2)	115.16(15) °
Ge-C(1)	1.975(4) Å	O(1)-Ge-O(2)	101.50(11) °
Ge(1)-C(7)	1.938(3)	C(1)-Ge-C(7)	117.91(15) °
N \cdots H(1)	1,979 Å		

Tableau 25: longueurs et angles de liaison caractéristique pour 25

Signalons enfin qu'il n'existe que peu d'exemples de gem-diols stables, parmi les principaux, citons : $(2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Ge}(\text{OH})_2$ obtenu par P. P. Power [109], $t\text{Bu}_2\text{Ge}(\text{OH})_2$ [110] et celui synthétisé par notre équipe [63] qui sera exploité au chapitre V :



III.3.2.3. Essai de photolyse du diazogermylène 22 à basse température

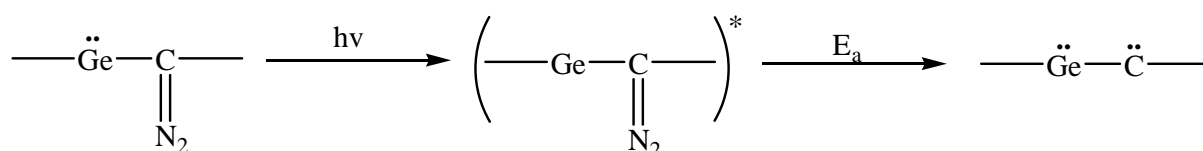
Tous les résultats exposés précédemment montrent à l'évidence la formation d'un germa-alcyne par photolyse d'un diazogermylène. Ils montrent aussi qu'il s'agit d'une espèce de très courte durée de vie, en raison de son hyperréactivité. Il est intéressant de savoir si en opérant à basse température, il ne serait pas possible d'augmenter la durée de vie du germa-alcyne, suffisamment pour pouvoir l'observer et le caractériser spectroscopiquement.

Nous avons donc tenté de réaliser la décomposition photochimique à basse température. Notre premier essai s'est effectué à -80°C dans une solution de pentane. Après plusieurs minutes d'irradiation, une luminescence apparaît : couleur bleutée. La photolyse se poursuit mais le départ de diazote n'est pas observé. Le spectre de RMN ^1H montre en fait que le diazogermylène ne s'est pas décomposé. Nous avons essayé plusieurs températures et durées d'irradiation, mais le composé **22** reste intact.

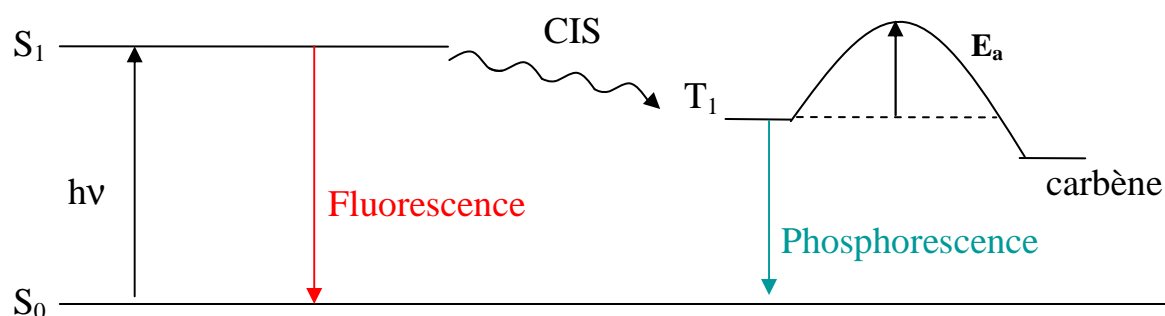
Il semble donc que la décomposition de la fonction diazo, outre l'activation photochimique nécessite aussi une certaine activation thermique.

[109] L. Pu, N. J. Hardman, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, 20, 5105.

[110] J. Beckmann, K. Jurkschat, M. Schürmann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 939.



En effet, le diazogermylène passerait d'un état fondamental S_0 à un état excité S_1 pour donner un intermédiaire excité qui émettrait une luminescence pour revenir à l'état fondamental. Cette barrière énergétique reste donc un problème pour la photolyse à basse température.



Cette luminescence est un processus plus favorable énergétiquement que l'obtention du germylène-carbène. Si l'intermédiaire excité est singulet alors l'émission est de la fluorescence, s'il est triplet c'est de la phosphorescence. L'étude de fluorescence du diazogermylène montre qu'il ne fluoresce pas ni à la température ambiante ni à 0°C . Nous pouvons donc en conclure que l'intermédiaire excité doit être dans un état triplet et la luminescence observée est vraisemblablement de la phosphorescence.

Cette absence de décomposition à basse température s'avère une entrave à la caractérisation physico-chimique du germa-alcyne.

III.3.3. Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques

En parallèle du piégeage du germyne par le tertio-butanol, nous avons réalisé des calculs théoriques (DFT) [96] concernant la forme de plus stable de la triple liaison germanium-carbone. En effet, le germyne est en compétition avec plusieurs formes isomères.

Pour cela nous avons utilisé le modèle :

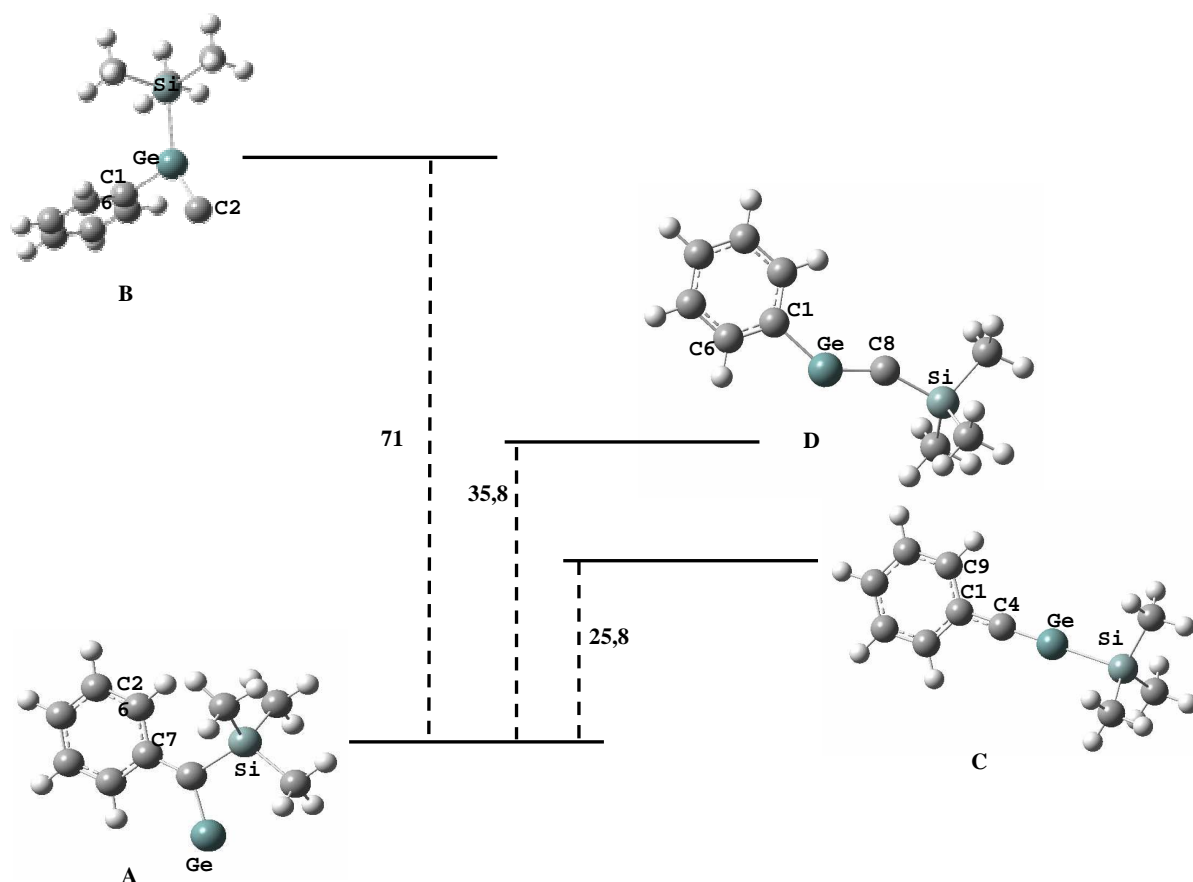


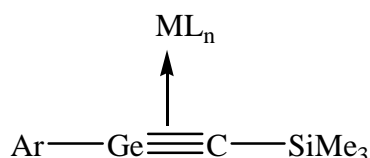
Figure 32 : Diagramme énergétique en kcal/mol

D'après la figure 32, nous remarquons que le germyne **D** n'est pas la forme de plus basse en énergie. En effet, il est plus haut de 35,8 kcal/mol que l'isomère germylidène **A** ($>\text{C}=\text{Ge}:$). De même pour la triple liaison germanium-carbone **C** (l'atome de germanium porte le groupement triméthylsilyle) qui est moins stable de 25,8 kcal/mol que **A**. L'isomère germavinylidène **B** ($\text{Ge}=\text{C}:$) est le moins favorable de tous.

Il en résulte que les résultats expérimentaux et ces calculs théoriques préliminaires ne sont pas en adéquation. L'expérience a montré que nous passons bien par la triple liaison germanium-carbone qui est piégée aussi bien par de l'eau que par le tertio-butanol pour obtenir les composés **24** et **25**. La structure du germyne utilisée pour ces calculs a été simplifiée (phényl au lieu de Ar). Il ressort donc que le rôle des substituants sur le noyau aromatique est primordial.

III.4. Synthèse du complexe diazogermylène-tungstène pentacarbonyle

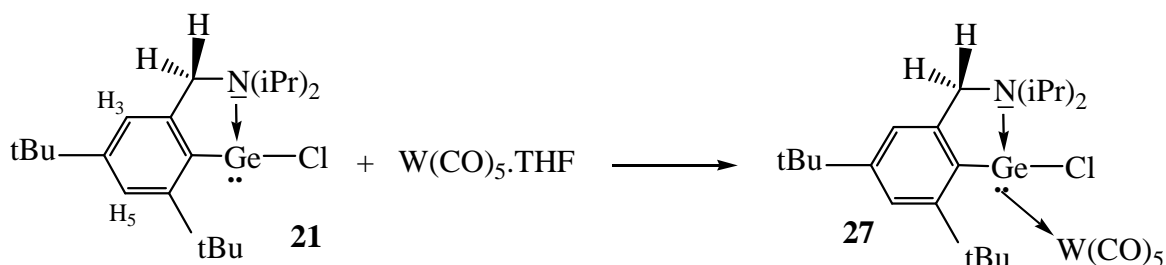
Le but de cette nouvelle stratégie est d'essayer de stabiliser un germa-alcyne en le complexant par un métal de transition. L'idée de cette démarche est ensuite de provoquer le départ de diazote pour obtenir éventuellement un complexe germyne-métal de transition qui pourrait posséder une certaine stabilité.



Pour cela, nous allons dans un premier temps introduire le métal de transition (W) dès la première étape de notre synthèse.

III.4.1. Synthèse du complexe chlorogermylène-tungstène pentacarbonyle 27

Nous avons donc préparé, dans un premier temps, le chlorogermylène complexé au tungstène pentacarbonyle. La complexation se fait via le doublet non liant du germanium :



En RMN ¹H, le système AB caractéristique du groupement CH₂ benzylique est identifiable, mais le spectre présente, à la température ambiante, un signal plus large qu'attendu. La complexation au tungstène n'a par contre aucun effet notable ni sur le groupement tertibutyle en ortho ni sur le proton H₅. Mais, on observe un blindage d'environ 0,2 ppm des déplacements chimiques du proton H₃ et du groupement tertibutyle en para. D'autres signaux apparaissent larges et mal résolus. C'est le cas pour l'un des deux groupements isopropyles, à la fois pour les protons des deux méthyles et pour le proton CH.

La caractérisation physico-chimique du complexe germylène-tungstène $\text{Ge-W}(\text{CO})_5$ se traduit en ^{13}C par la présence de deux signaux carbonyles à 190,81 et à 198,89 ppm. En effet, le CO en position axiale est distinct des quatre C=O en position équatoriale.

Cette même inéquivalence apparaît aussi en IR avec la présence de trois bandes d'absorption à 1934, 1976 et 2067 cm^{-1} .

L'obtention de monocristaux de ce composé **27** a permis l'étude de sa structure par diffraction des rayons X.

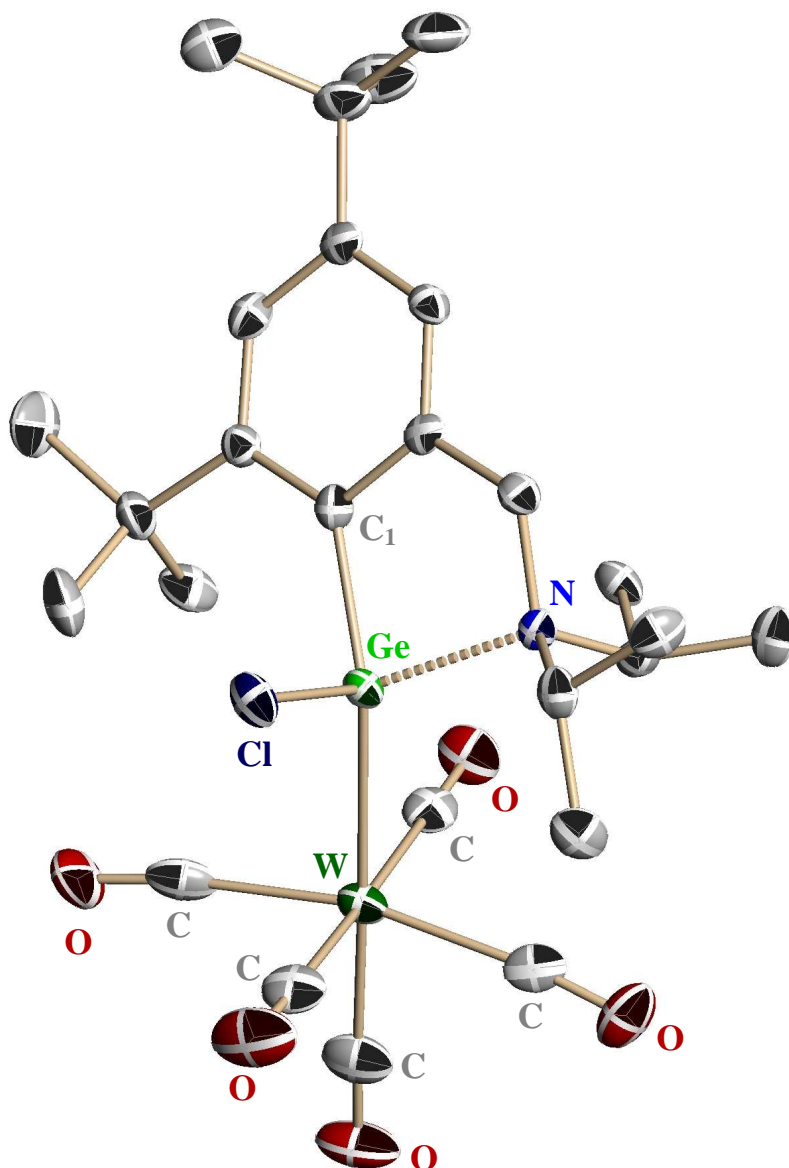


Figure 33 : structure à l'état solide du complexe chlorogermylène-tungstène **27**

Ge-N	2.161(6) Å	C(1)-Ge-N	86.5(3)°
Ge-C(1)	1.995(8) Å	C(1)-Ge-Cl	98.3(2) °
Ge-Cl	2.247(2) Å	N-Ge-W	117.95(17)°
Ge(1)-W(1)	2.6581(9) Å	C(1)-Ge-W	136.8(2) °

Tableau 26: longueurs et angles de liaison caractéristique pour **27**

Etonnamment, dans **27**, la distance Ge-N (2,161(6) Å) n'est pas sensiblement plus courte que celle du chlorogermylène non complexé **21** (2,153 Å). En effet, la coordination germanium-tungstène aurait dû accentuer l'interaction germanium-azote. De plus, la liaison Ge-Cl est sensiblement plus courte dans le chlorogermylène complexé (2,247(2) Å) que dans le chlorogermylène libre (2,338 Å).

Soulignons que parmi les complexes germylène-tungstène connus, seulement huit d'entre eux ont été caractérisés par une étude de diffraction des rayons X (Tableau 27) [77b, 111] :

On peut remarquer que les liaisons Ge-W et Ge-Cl de notre complexe **27** sont du même ordre que celles des deux autres chlorogermylènes pentacarbonyle connus, ceux de P. Jutzi [77b] et de J. Barrau [111a].

[111] a) I. Saur, G. Rima, K. Miqueu, H. Gornitzka, J. Barrau, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 672, 77; b) I. Saur, S. Garcia Alonso, H. Gornitzka, V. Lemierre, A. Chrostowska, J. Barrau, *Organometallics*, **2005**, 24, 2988, c) C. Bibal, S. Mazières, H. Gornitzka, C. Couret, *Organometallics*, **2002**, 21, 2940.

	d Ge-W (Å) d Ge-Cl (Å)		d Ge-W (Å) d Ge-Cl (Å)
A [77b] Cp* = C ₅ Me ₅	2,571(1) 2,238(2)	B [77c] 	2,632(4)
C [77d] Ar* = 2,4,6- <i>t</i> Bu ₃ C ₆ H ₂	2,528(1)	D [77e] Tbt = 2,4,6-[(Me ₃ Si) ₂ CH] ₃ C ₆ H ₂ Trip = 2,4,6- <i>i</i> Pr ₃ C ₆ H ₂	2,5934(8)
E [111a] L ₂ = PhNC(Me)CHC(Me)NPh	2,571(7)	F [111a] L ₂ = PhNC(Me)CHC(Me)NPh	2,567(5) 2,258(1)
G [111b] L ₂ = PhNC(Me)CHC(Me)NPh	2,5473(5)	H [111c] Ar = 2,6-(CH ₂ NEt ₂) ₂ C ₆ H ₃	2,595(0)

Tableau 27: Etude comparée de paramètres structuraux des complexes germylène-tungstène

Les paramètres structuraux de ces différents complexes dépendent bien sûr des effets électroniques des substituants; dans les deux complexes **A** et **B**, le remplacement du chlore électro-négatif par un ligand volumineux (Me₃Si)₂CH, donneur d'électrons, peut expliquer que la liaison Ge-W soit 0,06 Å plus longue dans le complexe **B** (2,632(4) Å) que dans le

complexe **A** (2,571(1) Å). Ce phénomène peut aussi être expliqué par une diminution de l'effet de retour des électrons du tungstène vers le germanium.

Parmi les paramètres de **27**, la longueur de liaison Ge-W de 2,6581(9) Å, est la plus longue décrite dans la littérature, elle est plus longue de 0,07 Å par rapport au complexe très encombré **D** (Ge-W: 2,593(5) Å). Cette « longue liaison » germanium-tungstène peut s'expliquer par un encombrement stérique important du groupement tertio-butyle en ortho et de la coordination avec le bras chélatant, bien que la distance Ge-N reste la même malgré la complexation au tungstène. La coordination empêche la libre rotation de la liaison C₂-CH₂N(iP)₂, ce qui augmente considérablement l'encombrement stérique autour de l'atome de germanium.

Le complexe germylène-tungstène **27** peut-il nous permettre d'accéder au complexe diazogermylène-tungstène recherché?

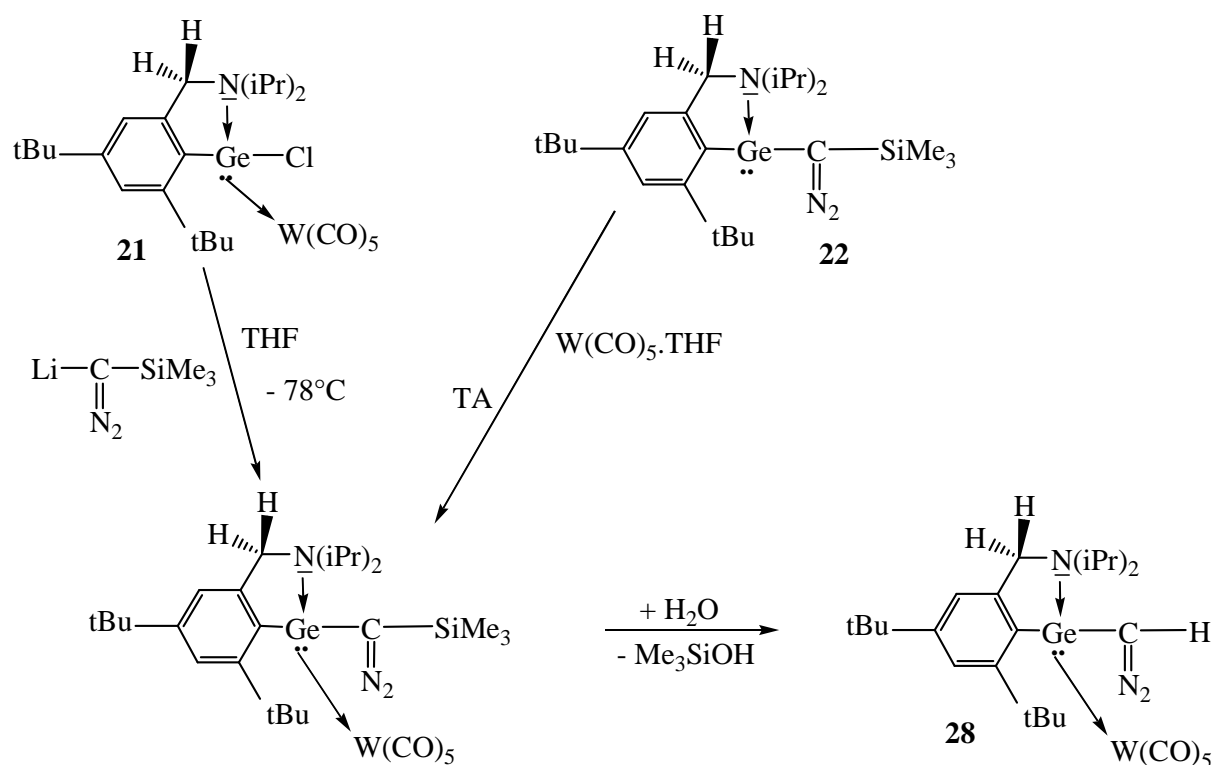
III.4.2. Synthèse du complexe diazogermylène-tungstène pentacarbonyle

Ce type de réaction met à profit le caractère nucléophile du diazogermylène, qui doit former une liaison dative avec le tungstène pentacarbonyle pour donner le complexe diazogermylène-métal.

III.4.2.1. Synthèse et caractérisation de **28**

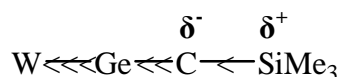
Pour accéder au composé, deux voies de synthèse sont possibles :

- à partir du chlorogermylène complexé au métal
- à partir du diazogermylène

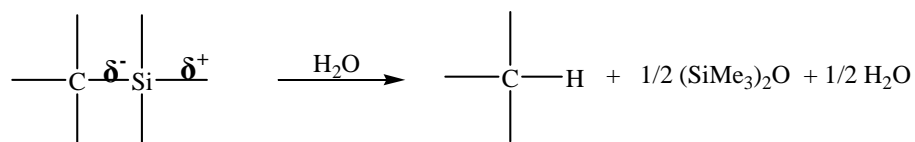


Dans les deux cas, nous avons obtenu le complexe diazogermylène-tungstène **28** différent du complexe attendu, avec un atome d'hydrogène à la place du groupement triméthylsilyle. En effet, le spectre de RMN ^1H indique l'absence du signal attribuable au groupement SiMe_3 ; on observe par contre un pic à 3,37 ppm, intégrant un proton. Grâce à une étude HSQC, nous pouvons affirmer que ce proton est un CH car le signal apparaît en négatif. Il en résulte que nous avons bien synthétisé un diazogermylène complexé au tungstène mais sa structure est légèrement différente du produit souhaité.

La formation de **28** peut s'expliquer par l'extrême réactivité de la liaison C-Si, fragilisée par la coordination du germanium sur le tungstène. En raison de la donation électronique vers le tungstène, la polarité de la liaison carbone-silicium et le caractère électrophile du silicium sont renforcés :



Cette liaison devient ainsi extrêmement sensible à l'hydrolyse et à l'oxydation. L'hydrolyse de la liaison carbone-silicium par des traces d'eau présentes dans le milieu réactionnel est donc à l'origine de la structure de **28** :



Cette fragilité au niveau de la liaison C-Si sera observée plus loin, lors de la réactivité d'une diazogermylène (cf Chapitre IV). Le complexe **28** présente un déplacement chimique de 36,61 ppm en RMN ^{13}C pour le carbone fonctionnel caractéristique de la fonction diazo, en α du germanium.

Les deux voies de synthèse conduisent donc au même produit. La seconde voie à partir du diazogermylène **22** donne toutefois un meilleur rendement et sera utilisée préférentiellement dans la suite de ce travail.

L'analyse de la structure montre que le produit **28** est monomère à l'état solide et qu'il existe toujours une forte coordination azote-germanium.

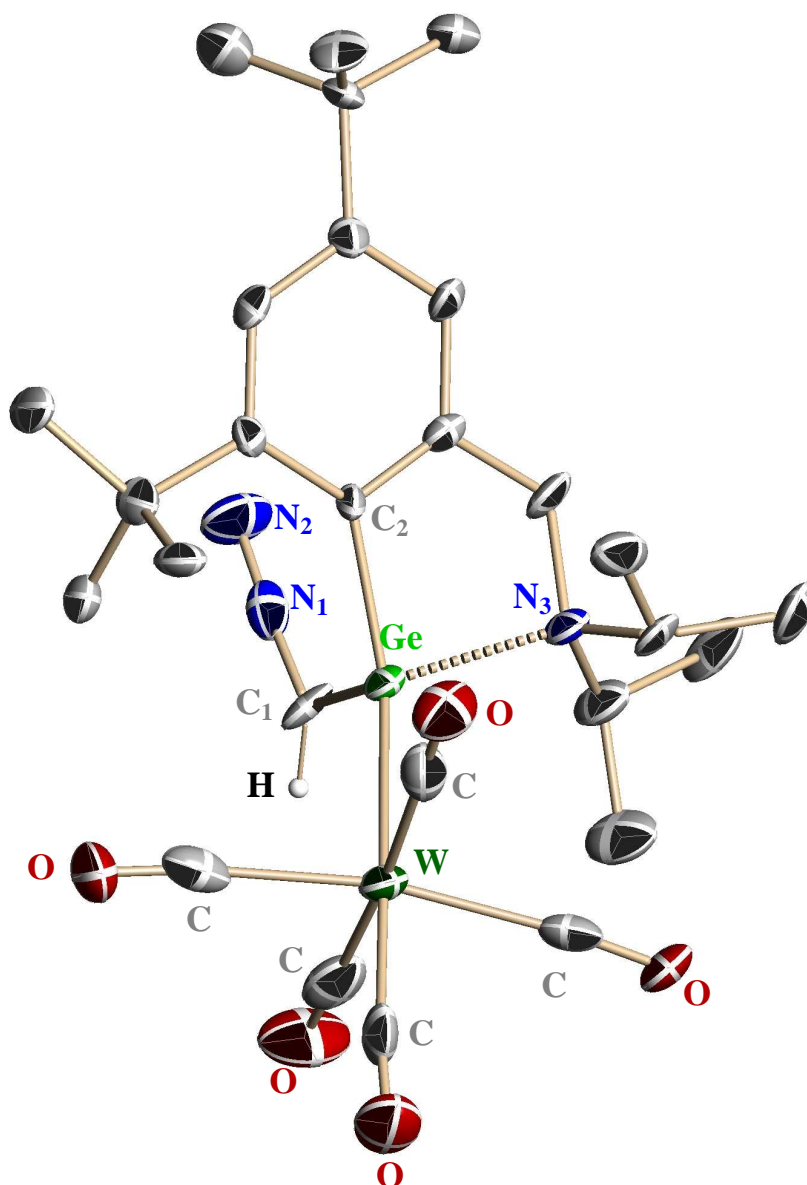


Figure 34 : structure à l'état solide du diazogermylène 28

Ge-C(1)	1,944(11) Å	C(1)-Ge-C(2)	98,4(4)°
Ge-C(2)	1,982(9) Å	C(2)-Ge-N(3)	85,8(3)°
Ge-N(3)	2,163(8) Å	Ge-C(1)-N(1)	119,1(8)°
C(1)-N(1)	1,295(15) Å	N(2)-N(1)-C(1)	174,8(11)°
N(1)-N(2)	1,149(13) Å	N(3)-Ge-W	114,9(2)°
W-Ge	2,6719(12) Å	C(23)-W-Ge	177,9(3)°

Tableau 28: longueurs et angles de liaison caractéristique pour 28

Comme attendu, l'interaction Ge-N(3) est accentuée par la coordination germanium-tungstène. La distance Ge-N(3) (2,163(8) Å) est en effet sensiblement plus courte que dans la structure du diazogermylène **22** (2,252(3) Å) et du même ordre que dans le chlorogermylène **21** (2,153 Å) et dans le complexe germylène-tungstène **27** (2.161(6) Å).

La distance Ge-W (2,6719(12) Å) est du même ordre de grandeur que dans **27** (2,6581(9) Å). Cette liaison Ge-W est la plus longue jamais décrite dans la littérature pour ce type de composé. L'angle C(2)-W-Ge avec une valeur de 177,9(3)° montre que les trois atomes sont alignés.

L'environnement autour de l'atome de germanium se situe dans une géométrie tétraédrique avec l'atome de germanium proche d'une hybridation sp^3 .

L'angle Ge-C(1)-N(1) avec une valeur de 119,1(8)° est en accord avec un atome de carbone diazo hybridé sp^2 .

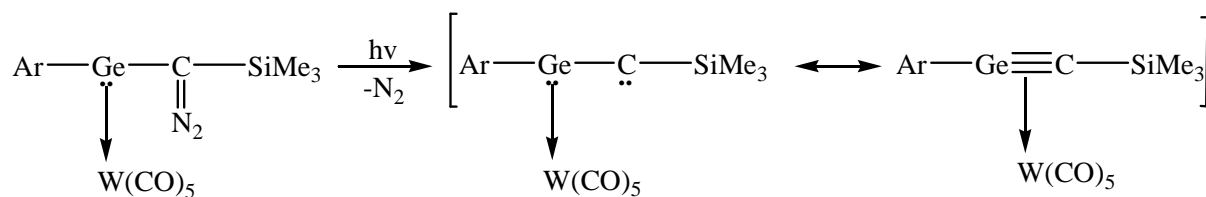
On constate également que la liaison Ge-C(1) (1,944(11) Å) dans le diazogermylène complexé **28** est légèrement plus courte que dans le diazogermylène libre **22** (2.031(4)Å), ceci étant probablement dû au caractère attracteur d'électrons de la partie tungstène. Ce phénomène est aussi conforté par la RMN ^{13}C où le déplacement chimique de l'atome de carbone ipso C(1) se situe à 153,88 ppm pour **22** tandis que le déplacement chimique du carbone ipso C(1) est plus blindé pour **28** à 140,42 ppm. Cette même différence se retrouve entre le chlorogermylène libre **21** (156,56 ppm) et le chlorogermylène complexé **27** (145,57 ppm).

III.4.2.2. Décomposition photochimique

Avant de débiter la photolyse du diazogermylène une étude de spectroscopie UV et IR a été réalisée. Ainsi, comme tout composé diazo il existe une forte bande d'absorption (2002,9 cm^{-1}) dans la région caractéristique de la fonction en infra-rouge.

En UV, le composé **28** possède un maximum d'absorption à 366 nm avec une coefficient d'extinction molaire de 196 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$.

La décomposition photochimique est réalisée sans agent de piégeage dans l'objectif de piéger in situ la triple liaison -Ge≡C- par complexation avec le métal :



Nous avons bien observé le dégagement gazeux d'azote à l'intérieur du tube de RMN. L'étude du spectre de RMN ^1H montre la disparition totale du composé **28** et l'apparition de signaux larges caractéristiques de polymères.

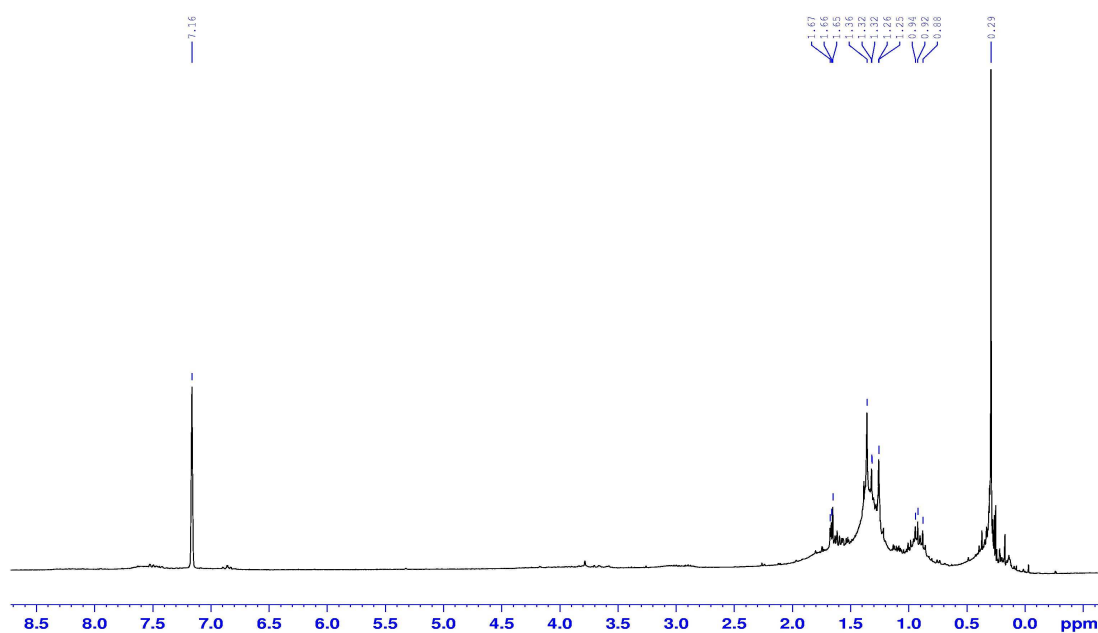
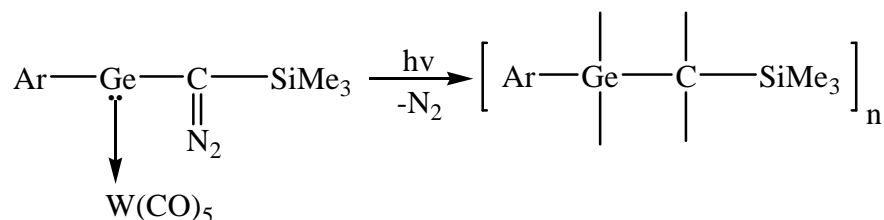


Figure 35 : Spectre RMN ^1H de la photolyse de **28**

Le spectre ressemble aux spectres de polymères déjà obtenus dans notre équipe à partir d'un autre diazogermylène et pour lesquels une masse molaire supérieure à un million avait été déterminée [63].



Nous n'avons pas cherché à analyser les polymères obtenus dans notre cas.

La complexation du diazogermylène au tungstène n'a donc pas permis de stabiliser suffisamment le germyne pour qu'il soit observable et caractérisé. Il semble que le tungstène se décomplexe du germanium lors de la photolyse. L'utilisation d'autres métaux de transition, efficaces en chimie organométallique, pourra être envisagée pour une meilleure stabilisation de la triple liaison germanium-carbone. On songe en particulier au cobalt qui a permis la synthèse du complexe $(\text{HC}\equiv\text{CH})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ [112], au platine avec la stabilisation du complexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})$ [113] ou au rhodium avec la synthèse du complexe $\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{PPh}_2)(\text{PhC}\equiv\text{CPh})$ [114].

IV. Conclusion et Perspective

Dans un premier temps, nous avons synthétisé le précurseur du diazogermylène qu'est le chlorogermylène. Dans un deuxième temps, nous avons obtenu le diazogermylène souhaité qui a été totalement caractérisé, notamment par une étude de diffraction des rayons X.

La réactivité photochimique du diazogermylène précurseur de la triple liaison $-\text{Ge}\equiv\text{C}-$ a été approfondie. Nous avons piégé chimiquement la triple liaison par ajout d'alcool et d'eau. Ceci nous a permis de démontrer le mécanisme de piégeage du germyne qui passe par une germanone (composé organométallique analogue d'une cétone).

Une autre voie explorée a été la complexation du diazogermylène par un métal de transition : le tungstène pentacarbonyle. Ce type de complexe aurait pu stabiliser le germyne obtenu; nos premiers résultats n'ont pas été couronnés de succès mais méritent d'être repris dans d'autres conditions et avec d'autres métaux.

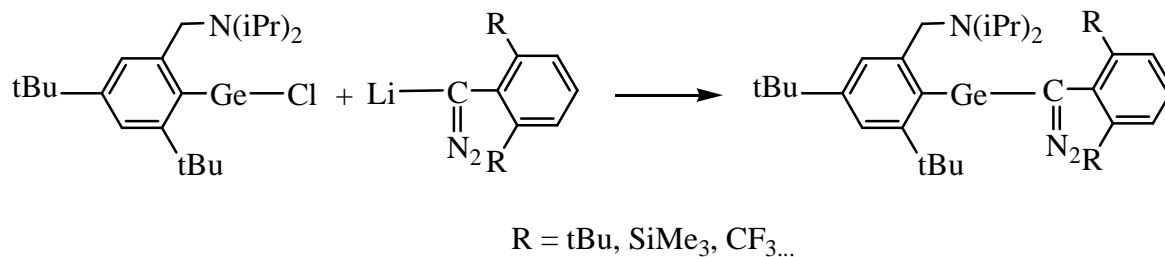
Notre réussite dans les caractérisations chimiques d'un germa-alcyne incite toutefois à explorer plus avant notre méthode, la décomposition photochimique d'un diazogermylène. La stabilisation d'une triple liaison germanium-carbone passera, comme souvent avec les espèces organométalliques insaturées, par une stabilisation cinétique en jouant sur des substituants volumineux. L'encombrement stérique autour de l'atome de germanium semble être suffisant.

[112] K. Tatsumi, R. Hoffmann, J.L. Templeton, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 466.

[113] J.O. Glanville, J.M. Stewart, S.O. Grim, *J. Organomet. Chem.*, **1967**, 7, 9.

[114] D.H. Berry, R. Eisenberg, *Organometallics*, **1987**, 6, 1796.

Il faudrait donc augmenter considérablement la gêne stérique sur la fonction diazoïque. Pour cela la synthèse de nouveaux composés diazoïques plus encombrés est envisagée et offre une perspective séduisante pour la suite de notre travail.



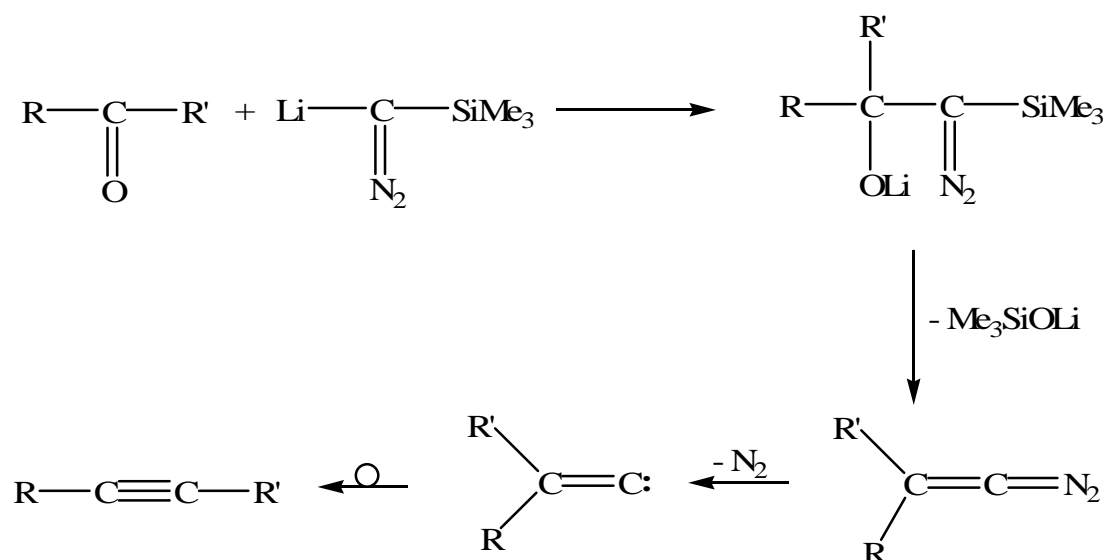
**Chapitre IV : Oxydation des halogéno- et
diazo-germylènes par les éléments du
groupe 16**

I. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons synthétisé et caractérisé le chlorogermylène **21** et le diazogermylène **22**. Ce dernier possède à la fois la fonction diazoïque mais également la fonction germylène. De ce fait, nous nous sommes proposés d'étudier la réactivité de ce système bifonctionnel.

L'intérêt de ces travaux est double. Outre l'étude inédite du comportement d'une fonction germylène en α d'une fonction diazo, la fixation d'un élément du groupe 16 sur le métal peut constituer une voie d'accès originale aux germynes par un processus inspiré de la réaction de Colvin.

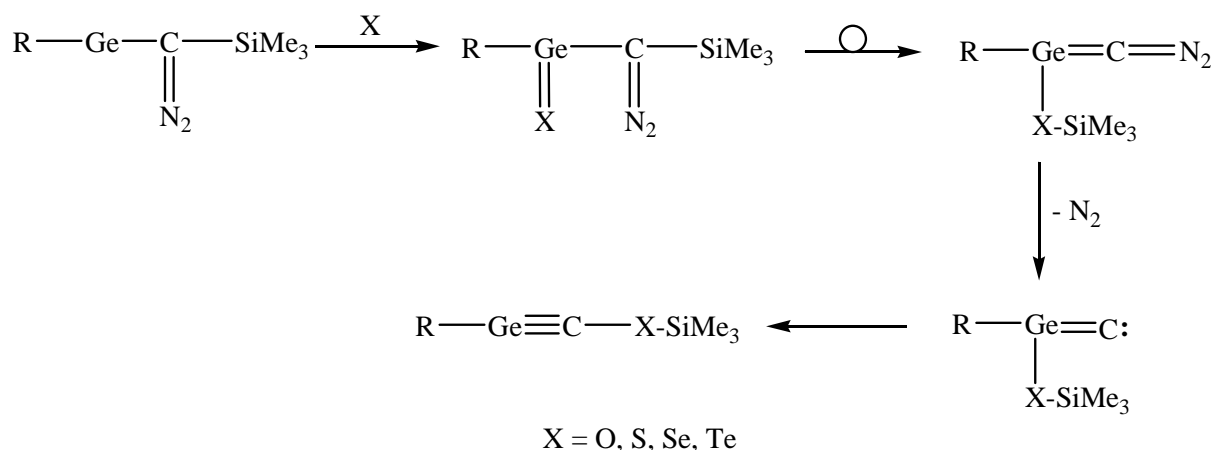
En chimie organique la réaction de Colvin représente, en effet, une excellente méthode de préparation des alcynes à partir d'un carbonyle, aldéhyde ou cétone, et du triméthylsilyldiazométhane [115].



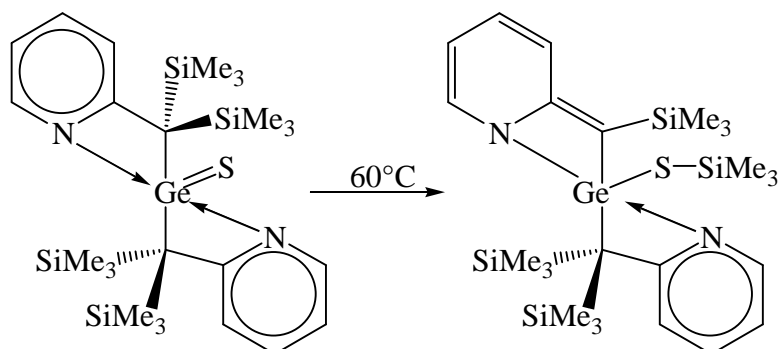
Le mécanisme de cette réaction met en jeu un intermédiaire vinylidène-carbène qui subit une transposition conduisant à l'alcyne. Les rendements sont souvent excellents (supérieurs à 90%).

On peut envisager d'adapter ce type de réaction aux germa-alcynes, en créant un « carbonyle germanié » Ge=X en α de la fonction diazoïque. Le cheminement réactionnel serait le suivant :

[115] K. Muva, T. Aoyama, T. Shioiri, *Synlett.*, **1994**, 107.



Cette stratégie repose sur la synthèse d'une diazo-germanone (ou thione, ou sélénone, ou tellurone) $-\text{Ge}(=\text{X})\text{CN}_2-$ (X = O, S, Se, Te) à partir de laquelle on envisage un réarrangement impliquant la migration du groupement triméthylsilyle sur l'hétéroatome. Cette migration doit être facilitée par la forte affinité du silicium pour les éléments du groupe 16. Rappelons que A. Meller a observé une telle migration à partir d'une germathione chauffée à 60°C [116] :



Notre diazogermylène constitue un modèle de choix pour accéder au précurseur de type diazogermanone, par réaction d'oxydation de la fonction germylène par le dioxygène, le soufre, le sélénium ou le tellure. Nous avons entrepris, mais sans succès, l'oxydation par de l'oxygène moléculaire. Il s'avère en fait que les germanones sont des espèces hautement réactives, et nous aborderons leur étude dans le chapitre V. Nous nous sommes intéressés pour cette partie essentiellement aux éléments plus lourds de la colonne 16 : X = S, Se, Te et tout particulièrement à la diazogermathione (X = S).

[116] G.Ossig, A. Meller, C. Brönneke, O. Müller, M. Schäfer, R. Herbst-Irmer, *Organometallics*, **1997**, *16*, 2116.

II. Mise au point bibliographique

Les germathiones, -sélénones, -tellurones sont des analogues lourds des thiocétones, sélénocétones, tellurocétones ; elles présentent des analogies avec les dérivés carbonylés. Ils proviennent de l'oxydation de la fonction germylène par le soufre, le sélénium et le tellure élémentaires.

Plusieurs composés $R_2Ge=X$ ou $R(Cl)Ge=X$ ($X =$ Soufre, Sélénium, Tellure) ont été déjà décrits dans la littérature. Nous allons faire un rappel bibliographique des dérivés uniquement caractérisés structuralement. Ces composés sont en fait peu nombreux à l'état monomère en raison de la haute réactivité de la double liaison $Ge=X$ qui explique leur forte tendance à se dimériser, pour atteindre des structures à germanium tétracoordonné beaucoup plus stables.

L'ensemble de ces composés du germanium lié au soufre, au sélénium et au tellure est présenté dans le tableau 29 [117, 118].

[117] N. Takeda, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Handbook of Chalcogen Chemistry*; Devillanova, Francesco A. **2007**, 195.

[118] a) W-P. Leung, K-H. Chong, Y-S. Wu, C-W. So, H-S. Chan, T.C.W. Mak, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 4, 808; b) Y. Ding, Q. Ma, I. Uson, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H-G. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 8542; c) Y. Ding, Q. Ma, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, I. Uson, M. Noltemeyer, H-G. Schmidt, *Organometallics*, **2002**, 21, 5216; d) Y. Ding, Q. Ma, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, I. Uson, M. Noltemeyer, H-G. Schmidt, *Dalton Trans.*, **2003**, 6, 1094; e) I. Saur, G. Rima, H. Gornitzka, K. Miqueu, J. Barrau, *Organometallics*, **2003**, 22, 1106; f) W-P. Leung, W-H. Kwok, Z-Y. Zhou, T.C.W. Mak, *Organometallics*, **2000**, 19, 293; g) T. Matsumoto, N. Tokitoh, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 8811; h) N. Tokitoh, T. Matsumoto, K. Manmaru, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 8855; i) M. Veith, S. Becker, V. Huch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1989**, 28, 1237; j) M. C. Kuchta, G. Parkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1351; k) M. Veith, A. Rammo, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1997**, 623, 861; l) S.R. Foley, C. Bensimon, D.S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 10359.

	d Ge-S (Å) d Ge-Se (Å)		d Ge-S (Å) d Ge-Se(Å) d Ge-Te(Å)
[118a] 	2,056(2) 2,191(1)	[118a] 	2,094(8) 2,223(9)
[118b, 118c, 118d] <p>Ar = 2,6-iPr₂C₆H₃</p>	2,053(6) 2,197(6)	[118b, 118c, 118d] <p>Ar = 2,6-iPr₂C₆H₃</p>	2,050(9) 2,176(7)
[118b, 118c, 118d] 	2,104(7) 2,1992(5)	[118d] 	2,219(6)
[118e] 	2,074(1) 2,210(1)	[118f] 	2,426(2)

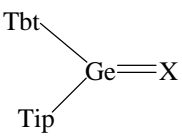
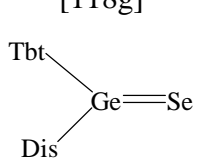
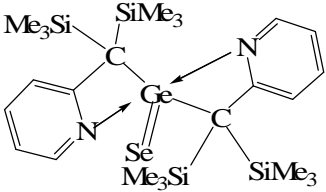
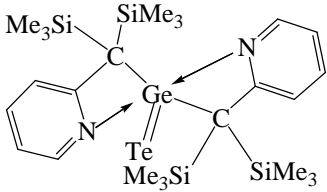
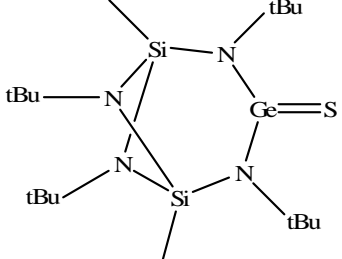
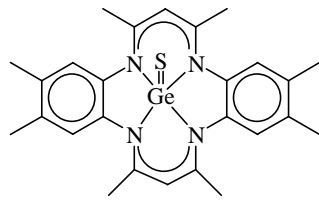
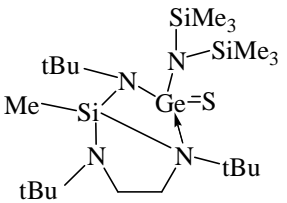
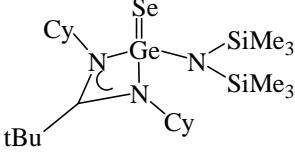
<p>[118g, 118h]</p>  <p>Tbt = C₆H₂[CH(SiMe₃)₂]₃ Tip = 2,4,6-iPr₃C₆H₂</p>	<p>2,049(3) 2,180(2)</p>	<p>[118g]</p>  <p>Tbt = C₆H₂[CH(SiMe₃)₂]₃ Dis = CH(SiMe₃)₂</p>	<p>2,173(3)</p>
<p>[116]</p> 	<p>2,2472(7)</p>	<p>[116]</p> 	<p>2,4795(5)</p>
<p>[118i]</p> 	<p>2,063(3)</p>	<p>[118j]</p> 	<p>2,110(2)</p>
<p>[118k]</p> 	<p>2,090(2)</p>	<p>[118l]</p> 	<p>2,2212(3)</p>

Tableau 29 : composés doublement liés au germanium

Les liaisons germanium-soufre sont comprises entre 2,049 Å et 2,110 Å. Les liaisons germanium-sélénium se situent entre 2,173 Å et 2,426 Å. La seule liaison germanium-tellure connue a pour valeur 2,479 Å [116].

Comme attendu, la double liaison germanium-sélénium est plus longue que dans le cas du soufre du fait de la différence de taille des deux atomes.

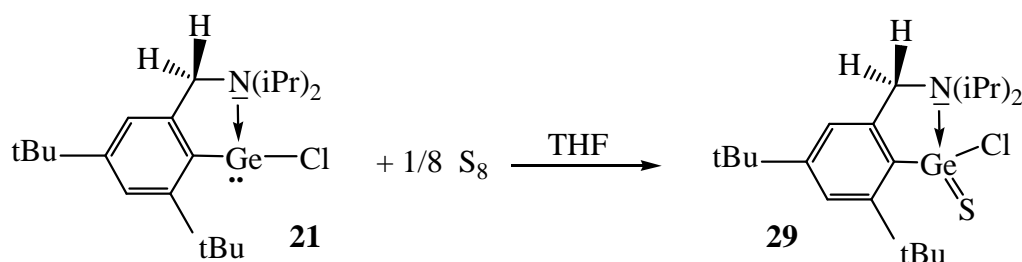
Remarquons enfin que, comme attendu, la distance germanium-élément groupe 16 augmente lorsque nous descendons dans la classification périodique, l'atome étant de plus en plus volumineux.

III. Réactivité du chlorogermylène **21** vis à vis des éléments du groupe 16

Différents types de réactions d'oxydation ont été réalisés à partir du chlorogermylène **21** : l'addition nucléophile d'éléments du groupe 16 conduisant à des espèces du germanium tricoordonné Ge=X (S, Se, Te).

III.1. Synthèse de la chlorogermathione **29**

Il s'agit d'une réaction d'addition du soufre sur le germylène donnant la chlorogermathione **29** parfaitement stable qui est en fait un composé à germanium tétracoordonné grâce à la donation de l'azote. C'est une réaction d'oxydation du germylène par du soufre élémentaire, réaction caractéristique des germylènes dans laquelle l'atome de germanium passe de l'état d'oxydation II à l'état d'oxydation IV.



Du point de vue expérimental, l'ajout du chlorogermylène **21** provoque la disparition rapide de la suspension de soufre dans du THF, mettant en évidence la fin de la réaction. Cette même réaction peut aussi se faire dans un tube RMN par ajout de soufre élémentaire. Dans les deux cas, la réaction se déroule à la température ambiante, instantanément et de façon quantitative.

La RMN ¹H fait apparaître, comme dans le cas du chlorogermylène, la résonance des deux hydrogènes benzyliques diastéréotopes à proximité de l'atome de germanium chiral, sous la forme d'un système AX caractéristique.

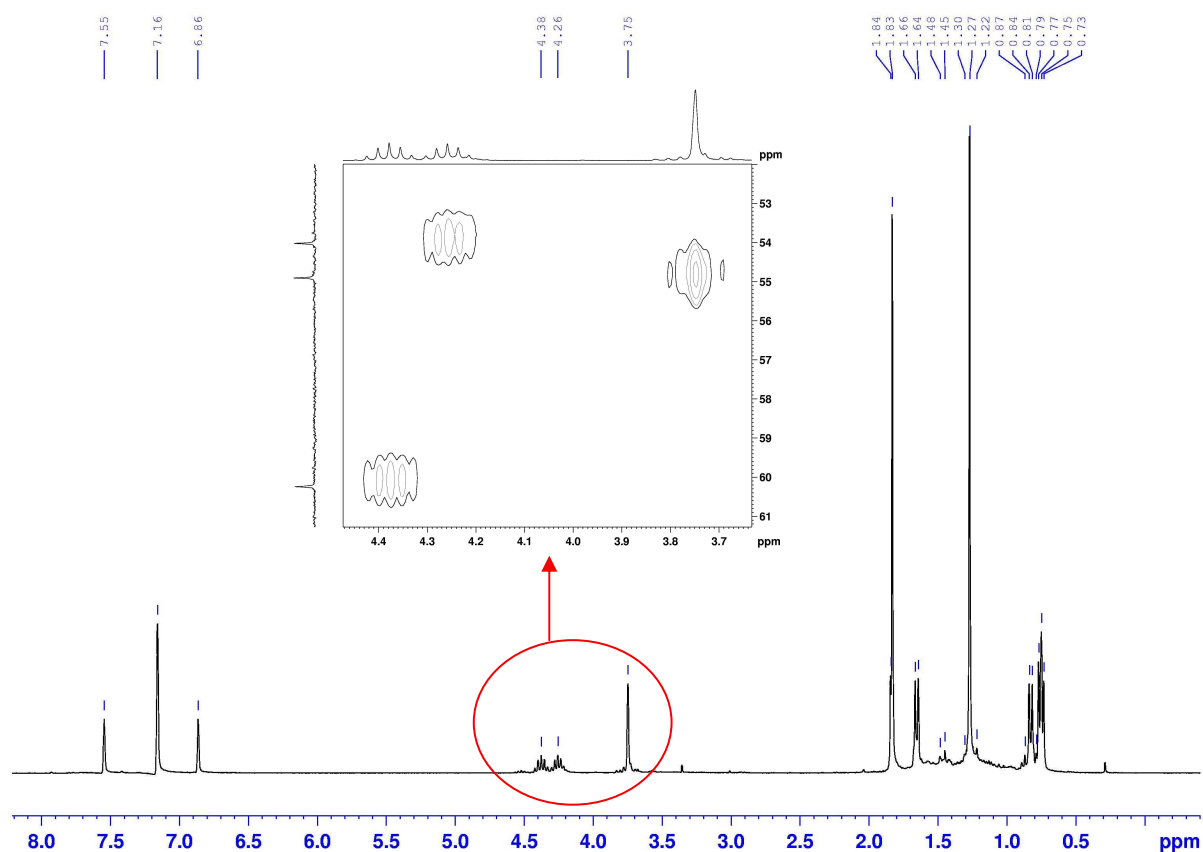


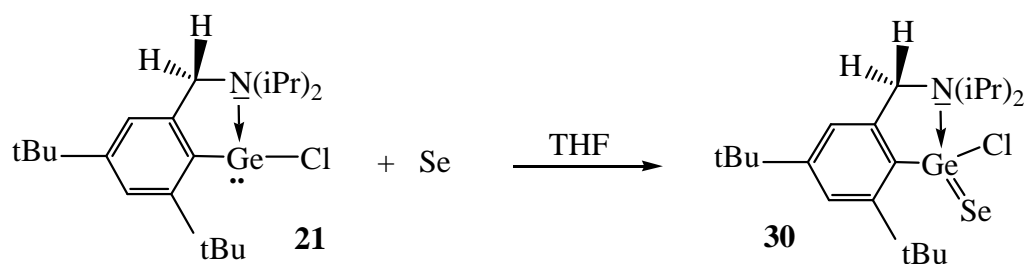
Figure 36 : Spectre RMN ^1H de la chlorogermathione **29**

Le principal changement est le blindage de 0,2 ppm du signal du tertiobutyle en ortho, le plus proche de l'atome de soufre.

Nous n'avons pas pu obtenir de monocristaux, mais les caractéristiques physico-chimiques et notamment les spectres de RMN ^1H et ^{13}C sont très proches à celles de la diazogermathione (caractérisée par une étude de diffraction des rayons X) qui sera décrite plus loin dans ce chapitre. Ceci semble exclure la présence d'une liaison simple de type ylure $^+\text{Ge-S}^-$.

III.2. Synthèse de la chlorogermasélénone **30**

Le même type de réaction a été réalisé avec le sélénium. Nous obtenons alors la chlorogermasélénone **30**, parfaitement stable elle aussi :

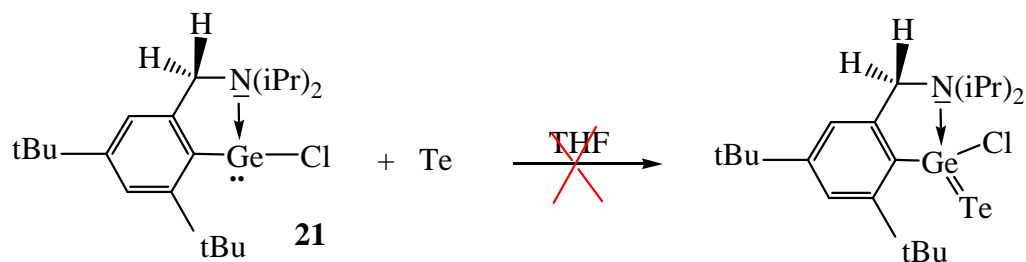


La réaction s'effectue facilement à la température ambiante, elle nécessite toutefois plusieurs minutes contrairement à la précédente qui est instantanée.

Comme dans le cas de la chlorogermathione **29**, le spectre de RMN ^1H de **30** est peu différent de **21**, faisant apparaître le système AX caractéristique pour les deux protons benzyliques, ce qui traduit également dans ce composé, une donation de l'azote vers le germanium. Les spectres ^{13}C qui sont par ailleurs très proches.

III.3. Essai d'obtention de la chlorogermatellurone

Afin de terminer la série, une réaction analogue aux précédentes a été tentée à partir du chlorogermylène et du tellure.



Malheureusement, dans ce cas, nous n'avons pas observé de réaction à la température ambiante. Le mélange a été chauffé plusieurs jours à 60°C , mais nous n'avons toujours pas observé de réaction.

Cette non réactivité du tellure vis à vis du germylène peut être due à des gênes stériques. En effet, le tellure est relativement volumineux comparé un soufre et au sélénium. Par ailleurs, on peut aussi invoquer l'électronégativité plus faible du tellure (2,01) que celles du soufre (2,44) et du sélénium (2,48) [119].

[119] a) A.L. Allred, E.G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1958**, 5, 269; b) A.L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1961**, 17, 215.

III.4. Comparaison des synthèses des composés 29 et 30

Si nous comparons la réactivité du chlorogermylène **21** vis-à-vis du soufre, du sélénium et du tellure, nous remarquons que la facilité de la réaction diminue en descendant dans la classification périodique.

	Temps de réaction	Rendement (%)
Soufre	instantané	96
Sélénium	plusieurs minutes	94
Tellure	plusieurs jours à 60°C	-

Tableau 30 : temps et rendements des oxydations

Le tableau 30 montre que la réaction devient de plus en plus lente avec l'augmentation de la taille de l'atome, mais toujours avec d'excellents rendements pour le soufre et le sélénium.

Cette observation pose la question du mécanisme de ces réactions pour lesquelles nous avons initialement proposé l'attaque nucléophile du soufre, du sélénium ou du tellure dans l'orbitale vacante du germanium. Cependant, la variation de la nucléophilie, logiquement dans l'ordre $S < Se < Te$ devrait entraîner une réactivité inverse à celle observée. L'autre facteur important est le recouvrement orbitalaire entre le germanium et l'élément du groupe 16. Ce recouvrement devient moins efficace en descendant dans la classification, ce qui induit une instabilité croissante des adduits.

IV. Réactivité du diazogermylène 22

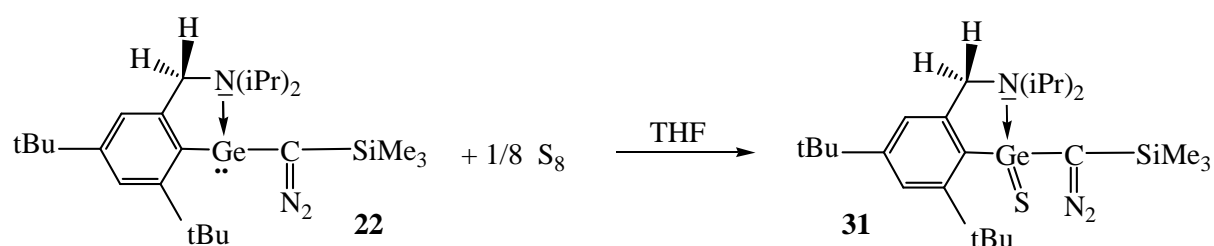
A partir du diazogermylène, les réactions classiques de caractérisation chimique des germylènes peuvent être envisagées. Par ailleurs, la fonction diazo, en α du germanium, va avoir un comportement intéressant à analyser. En effet, si après l'oxydation du germanium, le diazote est expulsé, on peut envisager une réaction de type Colvin après migration du groupement triméthylsilyle (voir plus loin).

Comme pour le chlorogermylène **21**, nous avons étudié l'addition de trois éléments du groupe 16 (soufre, sélénium et tellure), suivie d'une étude de la décomposition thermique et photochimique des composés obtenus.

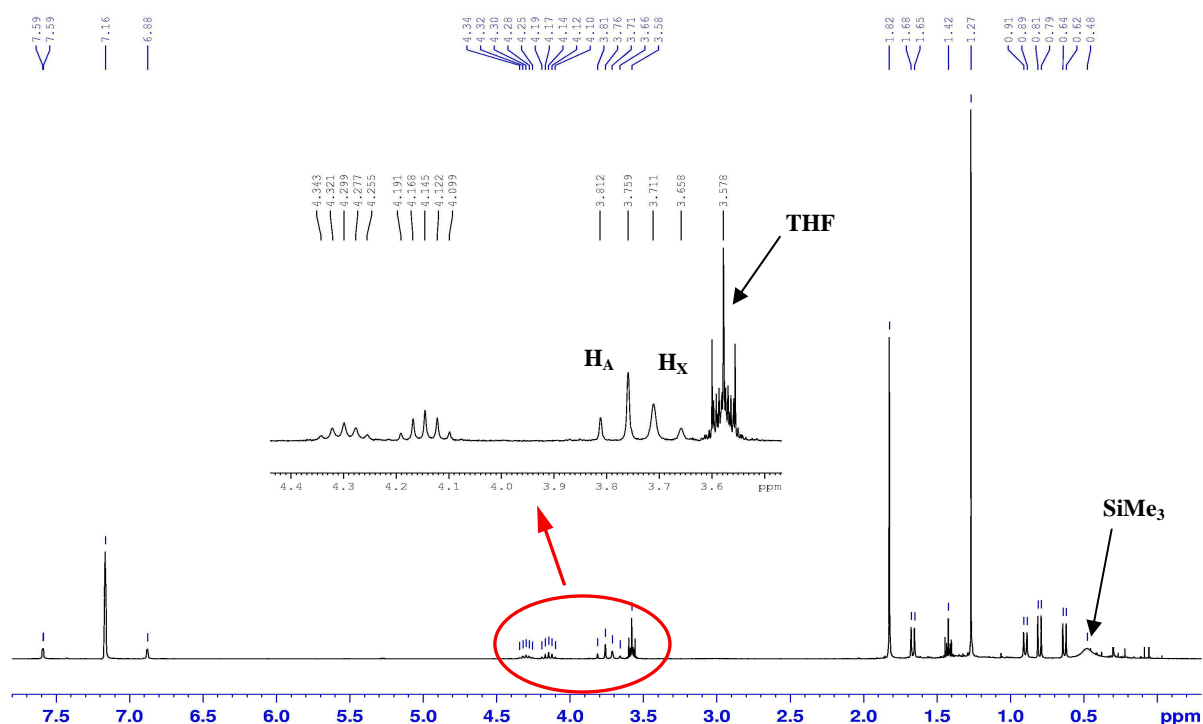
IV.1. Etude de la diazogermathione 31

IV.1.1. Synthèse et caractérisation de 31

L'obtention de la diazogermathione se fait par addition du diazogermylène à une suspension de soufre dans le THF. Comme pour les composés **29** et **30**, la réaction se déroule à la température ambiante sans aucune activation. La germathione obtenue est parfaitement stable et vient compléter la famille de ces composés dont il n'existe qu'un nombre restreint d'exemples dans la littérature.



Le spectre de RMN ^1H met en évidence pour le CH_2 benzylique la présence d'un système AX qui traduit, dans ce cas également, l'existence d'une donation de l'azote sur le germanium.



La présence du soufre sur le germanium provoque le blindage du signal du tertio-butyle en ortho du cycle. Dans ce même spectre, le groupement triméthylsilyle apparaît sous la forme d'un signal très large à la température ambiante. Une étude de RMN en température variable est présentée au paragraphe suivant et permet de comprendre ce phénomène de coalescence.

La caractérisation en RMN ^{13}C n'a pas permis de mettre en évidence le carbone de la fonction diazoïque à la température ambiante. Ce même phénomène est aussi présent dans le spectre en ^{29}Si . Le fait de ne pas observer de signal est dû à l'étonnante largeur de ces signaux aussi bien en RMN du carbone que du silicium.

L'utilisation de la technique de RMN 2D (HSQC, HMBC), bien que plus sensible, ne nous a pas permis d'observer de tache de corrélation en HMBC entre les protons SiMe_3 et le carbone de la fonction diazo. L'étude de RMN dynamique présentée au paragraphe suivant, nous a permis de mettre en évidence les signaux non observables à la température ambiante ainsi que l'existence d'une seconde forme isomère.

L'analyse de la structure montre que la diazogermathione **31** est monomère à l'état solide et confirme que la coordination entre le germanium et l'azote est toujours présente.

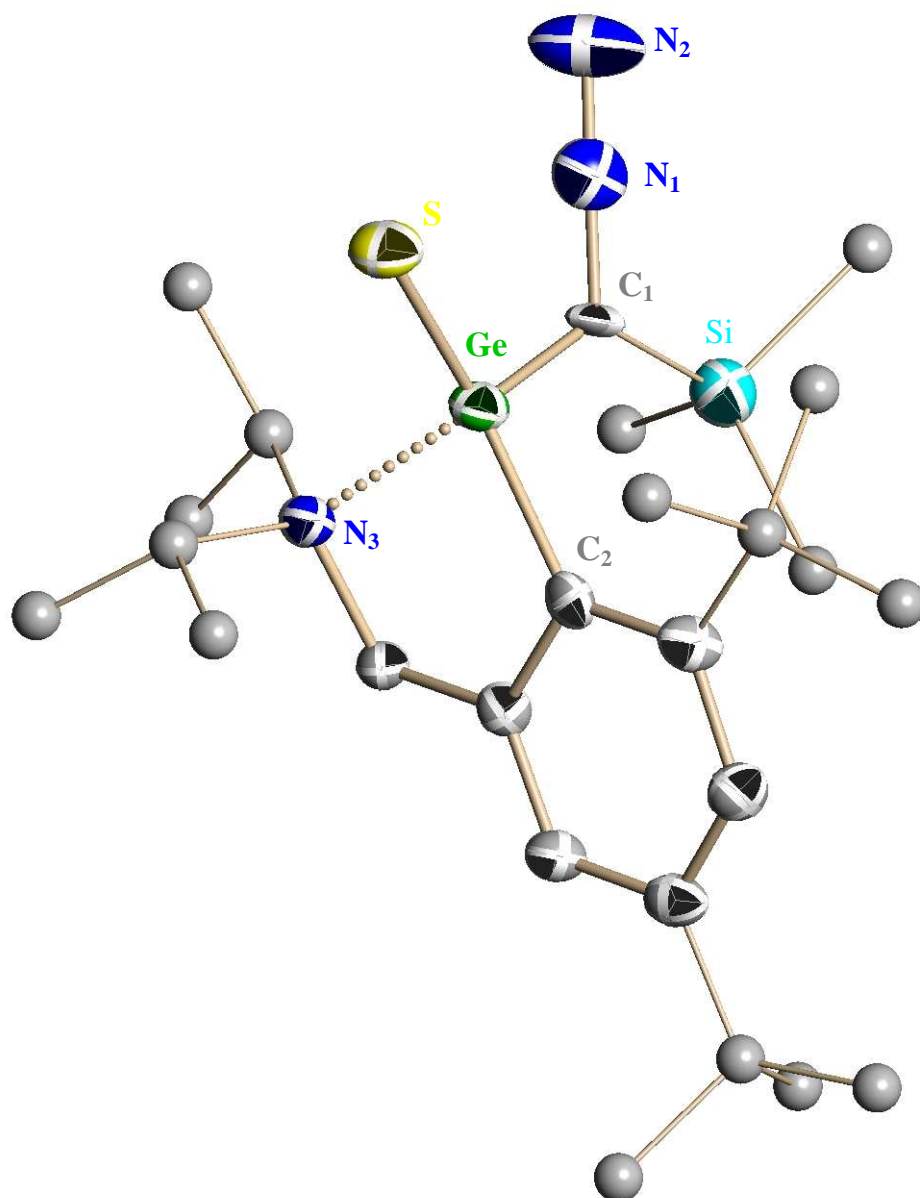


Figure 38 : structure à l'état solide de la diazogermylone **31**

Ge-C(1)	1,944(5) Å	C(1)-Ge-C(2)	106,2(2) °
Ge-C(2)	1,946(5) Å	C(1)-Ge-N(3)	102,31(19) °
Si-C(1)	1,884(5) Å	C(2)-Ge-N(3)	88,3(2) °
Ge-N(3)	2,111(4) Å	N(1)-C(1)-Si	112,6(4) °
C(1)-N(1)	1,294(7) Å	Ge-C(1)-Si	136,3(3) °
N(1)-N(2)	1,150(6) Å	Ge-C(1)-N(1)	110,9(4) °
Ge-S	2,0912(15) Å	N(2)-N(1)-C(1)	177,9(6) °
		C(2)-Ge-S	129.17(16) °
		C(1)-Ge-S	114.65(17) °

Tableau 31: longueurs et angles de liaison caractéristiques pour **31**

La coordination Ge-N est donc toujours présente et même renforcée. En effet, la distance Ge-N(3) (2,111(4) Å) est sensiblement plus courte que dans le diazogermylène **22** (2,252 Å). L'atome de soufre plus électronégatif que le germanium augmente le caractère électrophile δ^+ du métal et renforce la donation du doublet non liant de l'azote dans l'orbitale vacante du germanium. Cette distance est même étonnamment plus courte que dans le chlorogermylène **21** (2,153 Å) et dans le complexe germylène-tungstène **24** (2,161 Å).

La sphère de coordination du germanium est complétée par les liaisons Ge-C(1) et Ge-C(2) (106°) positionnées presque orthogonalement l'une par rapport à l'autre. Quant aux longueurs de liaisons Ge-C(1) (1,944(5) Å) et C(1)-Si (1,884(5) Å), elles sont proches des valeurs standard des liaisons σ correspondantes soit respectivement 1,99 Å et 1,94 Å [107]. De plus, l'angle Ge-C(1)-Si de 136,3(3)° est en accord avec une hybridation proche de sp^2 pour l'atome de carbone C(1), l'angle étant augmenté par l'encombrement stérique répulsif entre le groupement tertio-butyle en ortho et le groupement SiMe₃.

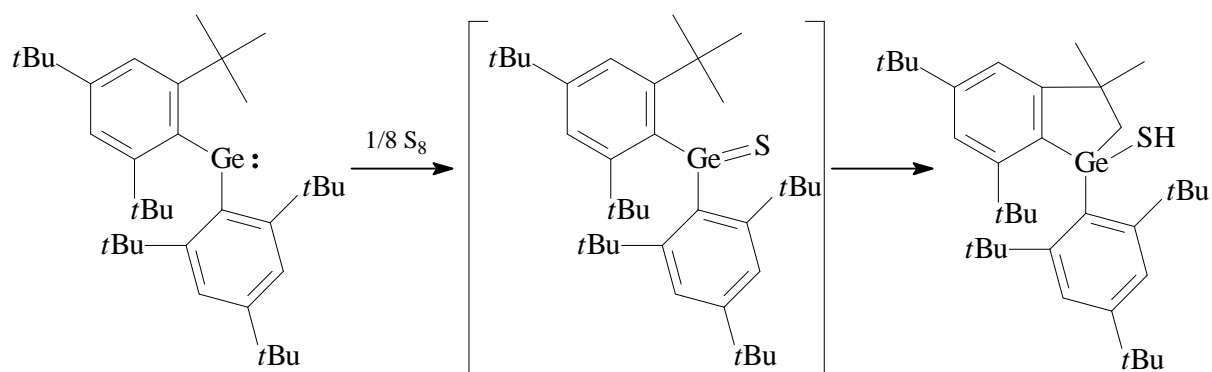
La distance germanium-soufre est de 2,0912(15) Å ce qui est en accord avec les valeurs relevées dans les germathiones citées dans la littérature [118]. Notre composé présente toutefois l'originalité de posséder à la fois la fonction diazo et la fonction germathione ce qui doit permettre de développer une chimie originale.

La présence de l'atome de soufre provoque l'agrandissement de l'angle C(1)-Ge-C(2) qui passe de 97,06(14)° dans **22** à 106,2(2)° dans **31**, ce qui montre que l'atome de germanium tend à augmenter son caractère sp^2 . En effet, la somme des angles autour du germanium est de 350,02° démontrant une géométrie trigonale quasiment plane comme dans le cas d'un carbonyle.

La présence du soufre sur le composé **22** a également pour conséquence un raccourcissement des liaisons Ge-C(1) et Ge-C(2). Ce même phénomène est aussi observé en RMN ^{13}C par un blindage du carbone C(2). En effet, il passe de 153,88 ppm dans le diazogermylène **22** à 132,50 ppm dans la diazogermathione **31**.

L'angle N(2)-N(1)-C(1) de $177,2(4)^\circ$ est en accord avec un enchaînement linéaire de deux doubles liaisons, les trois atomes étant alignés du fait de l'hybridation sp de l'atome d'azote N(1).

En 1987, du Mont et ses collaborateurs [120] ont réalisé la réaction de sulfuration du germylène $(2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{-C}_6\text{H}_2)_2\text{Ge}$: et ont en fait isolé le germa-indane correspondant à la cyclisation de la germathione avec un groupe tertibutyle en ortho, par un processus sans doute radicalaire.



Notre ligand possède également un environnement autour du germanium similaire, avec un groupement tertibutyle en ortho mais nous n'avons pas observé de cyclisation. Ceci doit être dû, contrairement au cas ci-dessus, à la stabilisation thermodynamique générée par le système chélatant intramoléculaire. Alors que Du Mont a en fait synthétisé une germathione insuffisamment stabilisée.

IV.1.2. Étude de RMN dynamique de la diazogermathione **31**

Cette étude a plusieurs objectifs : en RMN du ^{13}C identifier le signal du carbone de la fonction diazo difficile à attribuer dans les conditions normales, en RMN ^{29}Si trouver le signal du silicium de la diazogermathione et en RMN ^1H étudier le signal du groupe SiMe_3 . En effet, à la température ambiante, ce signal apparaît sous la forme d'un pic très large (Figure 39).

[120] L. Lange, B. Meyer, W-W. du Mont, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 329, C17.

Il semble qu'à cette température nous nous trouvions à la coalescence de deux signaux. Un tel phénomène peut être mis en évidence par une étude de RMN dynamique. Pour cela, nous avons effectué, une première expérience de RMN en température variable à 300 MHz dans du toluène deutéré comme solvant.

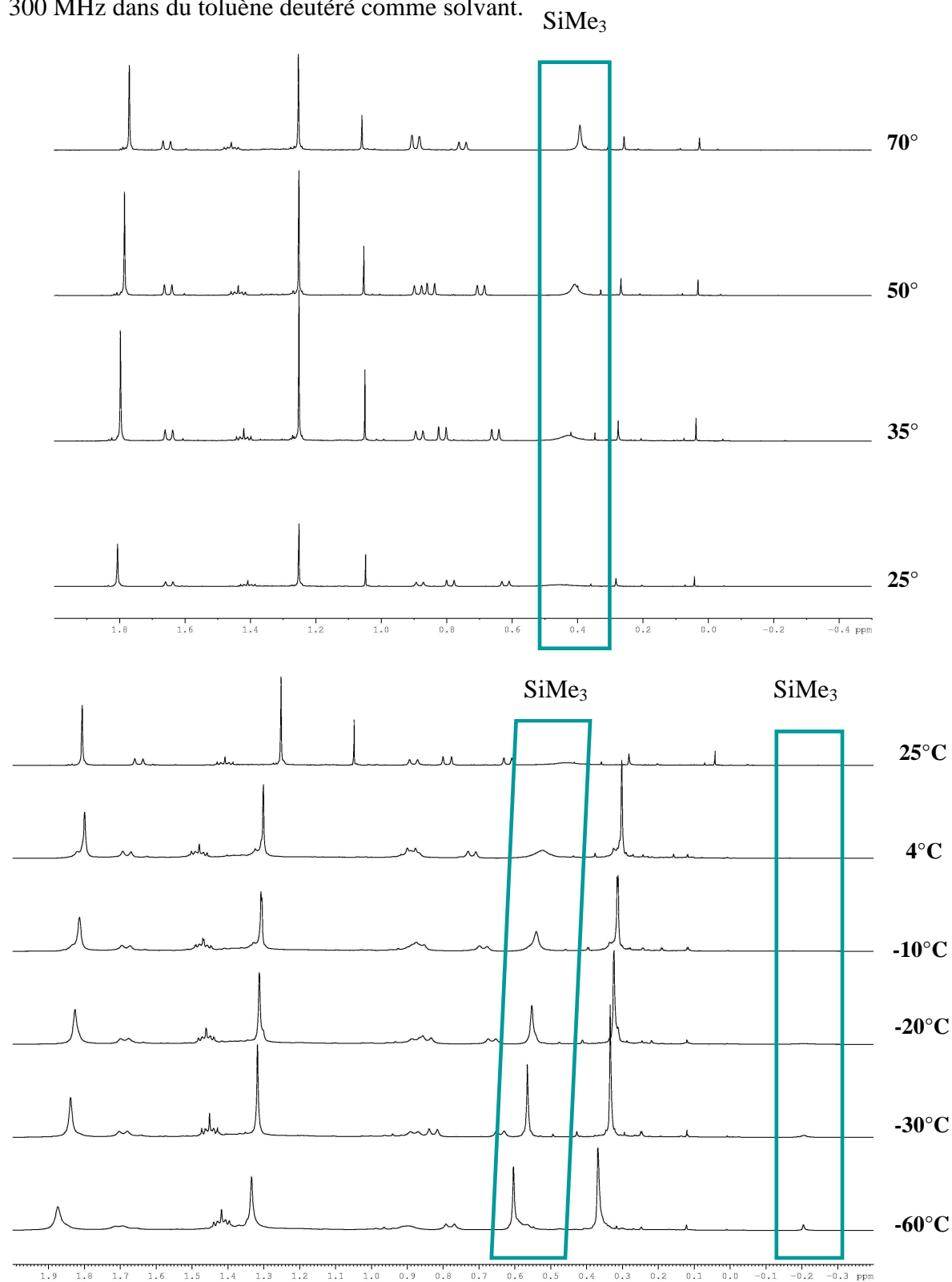


Figure 39 : RMN ^1H dynamique de **31(VTP)**

Nous constatons que le pic large du groupement triméthylsilyle s'affine en chauffant ou en refroidissant. Par ailleurs, à basse température (-60°C) il apparaît à champ fort ($\approx -0,2$ ppm) un signal de faible intensité, indécélable à une température plus élevée. Il semble donc qu'à la température ambiante, nous assistions à la coalescence de deux signaux correspondant aux groupements méthyles portés sur le silicium.

Afin d'étudier ce phénomène, nous avons effectué une expérience de RMN 2D appelée EXSY. Cette technique de RMN permet de mettre en évidence la présence de deux formes d'une même molécule qui s'échange en solution. Si une forme A est en équilibre avec une forme B alors nous verrons apparaître une tache de corrélation entre le proton H_{1a} et le proton H_{1b} . Le principe d'une expérience 2D est le suivant :

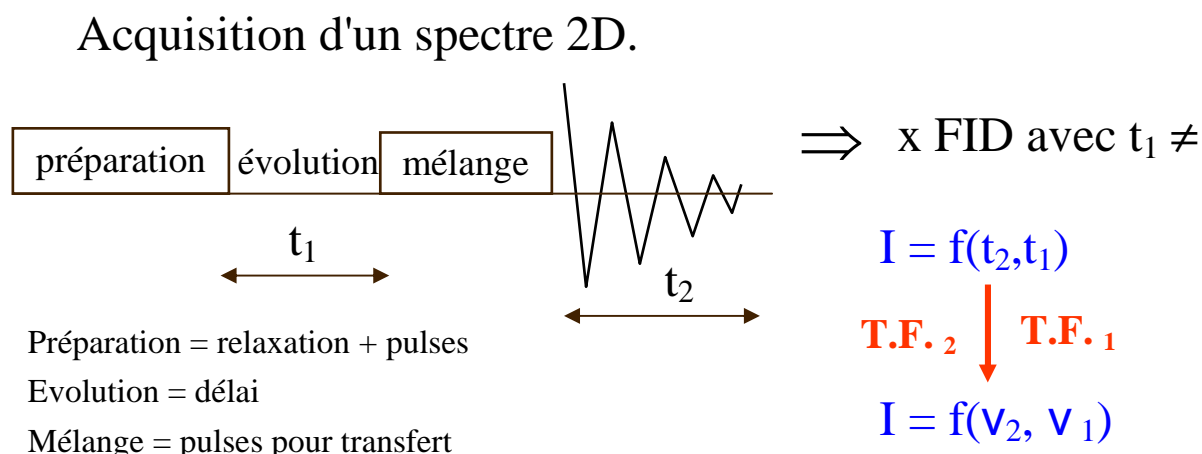


Figure 40 : principe de la RMN 2D

Les expériences 2D (COSY, HSQC et HMBC) font appel aux couplages scalaires proton-proton ou proton-carbone. Le transfert de polarisation du proton au carbone rend ces expériences plus sensibles qu'un simple spectre ^{13}C . En ce qui concerne les autres techniques de RMN 2D : la technique NOESY est basée sur les échanges dipolaires couplage à travers l'espace de protons distants de 5 Å au maximum d'une même forme tandis que la technique EXSY est basée sur les échanges chimiques d'une molécule existant sous deux formes différentes isomères.

L'expérience a été effectuée à -60°C afin de pouvoir visualiser les deux formes, que nous attribuons à des conformères.

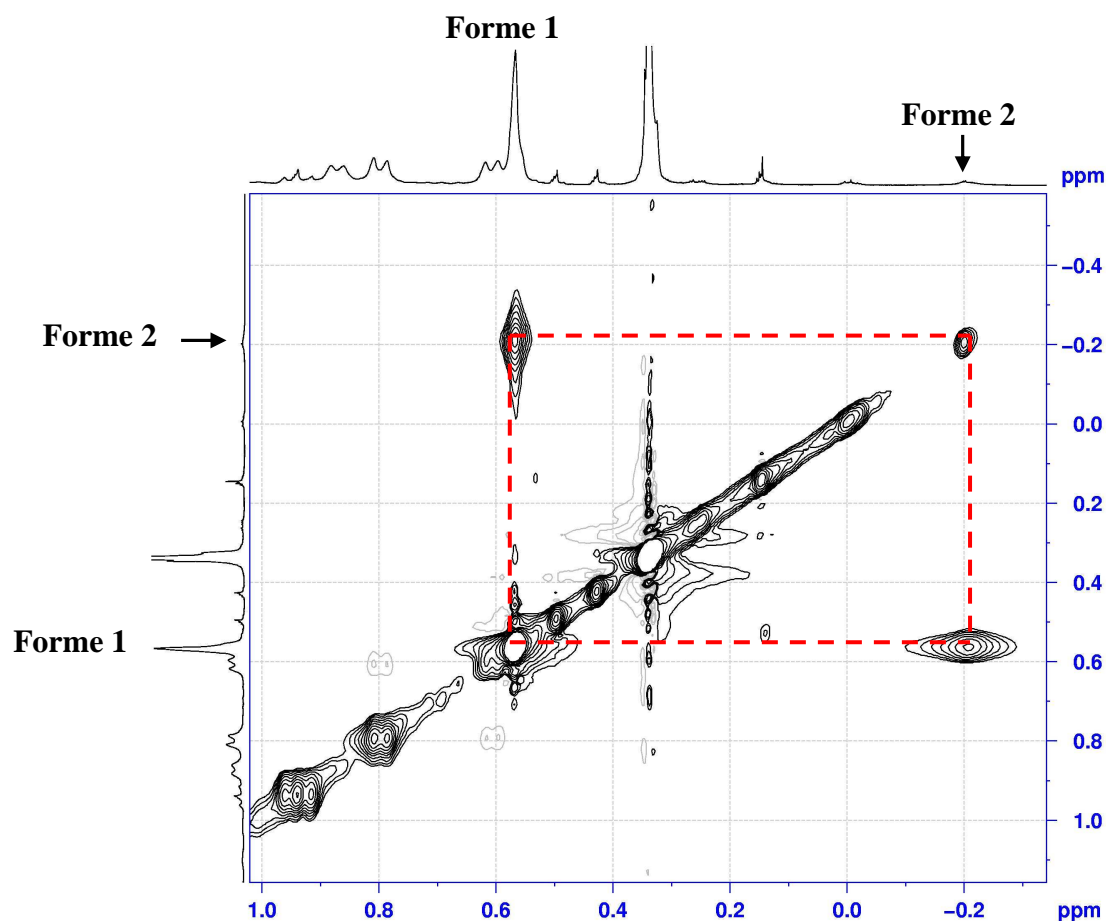


Figure 41 : Spectre EXSY à -60°C de la diazogermathione 31

Nous constatons qu'il existe bien une tache de corrélation entre le signal du groupement triméthylsilyle à 0,57 ppm et le pic de faible intensité à -0,22 ppm. Cela prouve l'existence de deux formes. En utilisant les valeurs des aires des deux signaux, nous estimons que la forme 1 majoritaire est présente à 95% et l'autre forme (forme 2) à 5%. Dans la forme 2, le signal est très blindé par rapport à la forme 1. Ces deux formes ont-elles également un signal distinct en RMN du silicium?

Le spectre en ^{29}Si montre la présence d'un signal majoritaire à 1,64 ppm et de deux signaux minoritaires plus faibles à 0,88 et à 0,32 ppm. Rien ne nous permet d'attribuer formellement un pic à la forme 2. C'est pourquoi nous avons effectué une expérience de RMN 2D (Si/H) dans laquelle les protons couplent avec l'atome de silicium en ^2J .

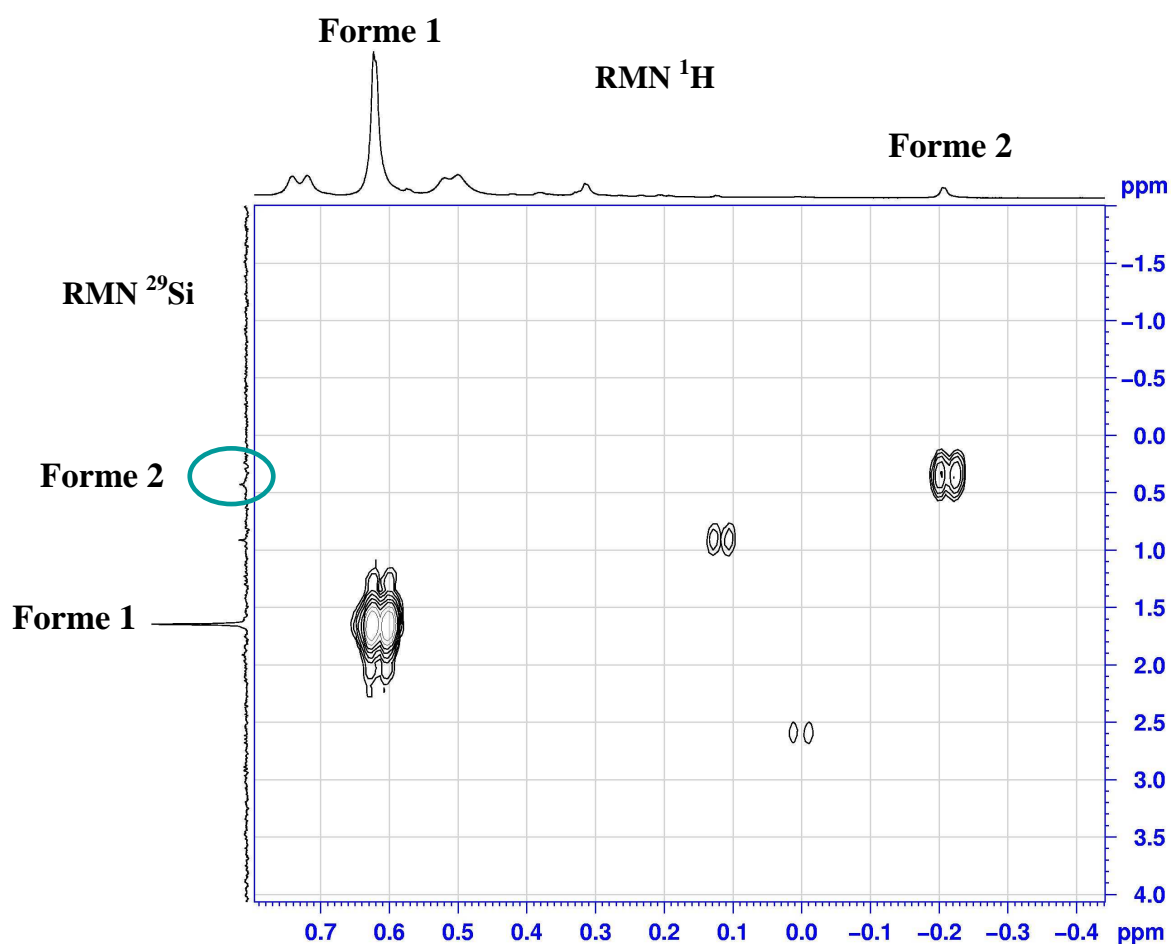


Figure 42 : Spectre HMBC $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ à -40°C de **31**

Ce spectre nous permet ainsi d'attribuer sans ambiguïté les deux signaux : le signal de la forme majoritaire possède un déplacement chimique situé à 1,64 ppm et la forme 2 possède le déplacement chimique à 0,32 ppm en RMN ^{29}Si .

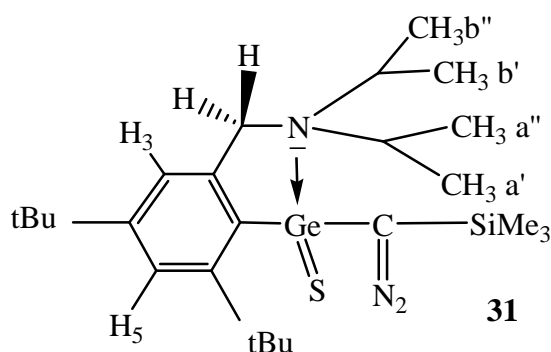
Toutes ces expériences de RMN mettent en évidence l'existence à basse température de deux conformations privilégiées pour la diazogermathione **31**. Toutefois, rien n'indique quelle est la forme (1 ou 2) que l'on isole par cristallisation et dont nous avons analysé la structure par diffraction des rayons X.

Ces expériences à basse température ont permis par ailleurs de compléter la caractérisation de la diazogermathione. Ainsi, le carbone de la fonction diazoïque est visible lorsque la température est inférieure à -20°C . Son déplacement chimique est de 26,86 ppm. Cette attribution est confirmée par une RMN 2D (HMBC). Cette dernière technique a aussi permis d'identifier le déplacement chimique du carbone diazo de la forme 2.

A la suite de toutes ces analyses, il apparaît que les déplacements chimiques des signaux RMN de la diazogermathione **31** évoluent en fonction de la température. Nous avons donc décidé de réaliser une expérience de RMN en température variable (VTP) de -60°C à 70°C à la fois en proton et en carbone pour analyser ce phénomène.

Le spectromètre utilisé est un 400 MHz avec le toluène (C₇D₈) comme solvant.

Tout d'abord en RMN ¹H, l'évolution du déplacement chimique de chaque signal a donc été étudié en fonction de la température. Les méthyles ont été labellisés pour plus de clarté dans les explications.



VIP Diazogermathione

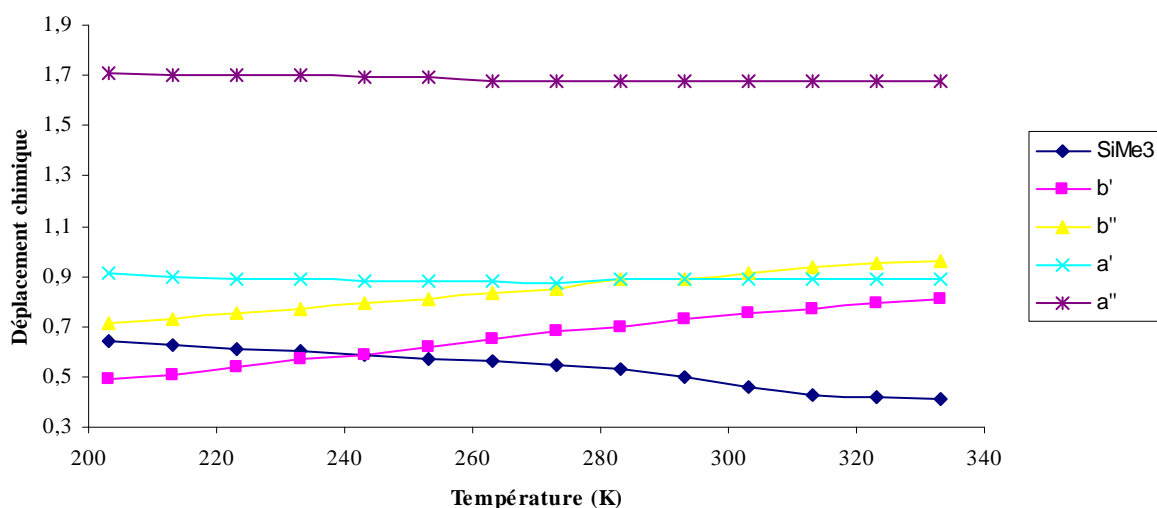


Figure 43 : déplacement chimique en fonction de la température

La figure 43 montre que les protons a' et a'' ont un comportement similaire en fonction de la température, les deux droites étant presque parallèles. Leur déplacement chimique évolue vers les champs forts quand la température augmente. A la différence des protons b' et b'' dont les déplacements chimiques sont déblindés avec l'augmentation de la

température. Les déplacements chimiques des deux méthyles tendent à se rapprocher vers les hautes températures. Les méthyles a' et a'' sont les plus proches dans l'espace du groupement SiMe₃ avec le méthyle a' comme étant le plus déblindé.

En ce qui concerne le groupement triméthylsilyle, on observe un blindage du signal avec l'augmentation de la température. Ce signal est la résultante, située au barycentre pondéré, des deux signaux.

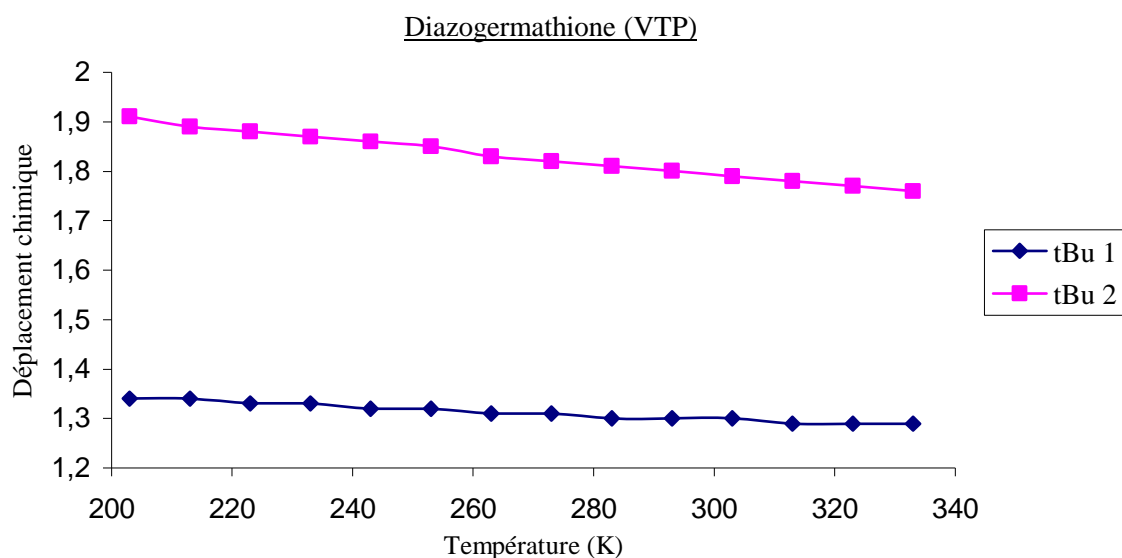


Figure 44 : déplacement chimique des tertio-butyles en fonction de la température

Concernant les deux groupements tertio-butyles, seul celui en ortho c'est-à-dire le plus proche du germanium et du soufre subit un blindage de 0,15 ppm avec l'augmentation de la température. Le déplacement chimique de l'autre tertio-butyle (en para) reste quasiment le même malgré la variation de température.

Les protons CH des groupements isopropyles ont leurs déplacements chimiques quasiment constants en fonction de la température.

Le déplacement chimique des deux protons benzyliques diastéréotopes du bras chélatant CH₂N(iPr)₂ augmente avec la température, le signal restant toujours un système AB.

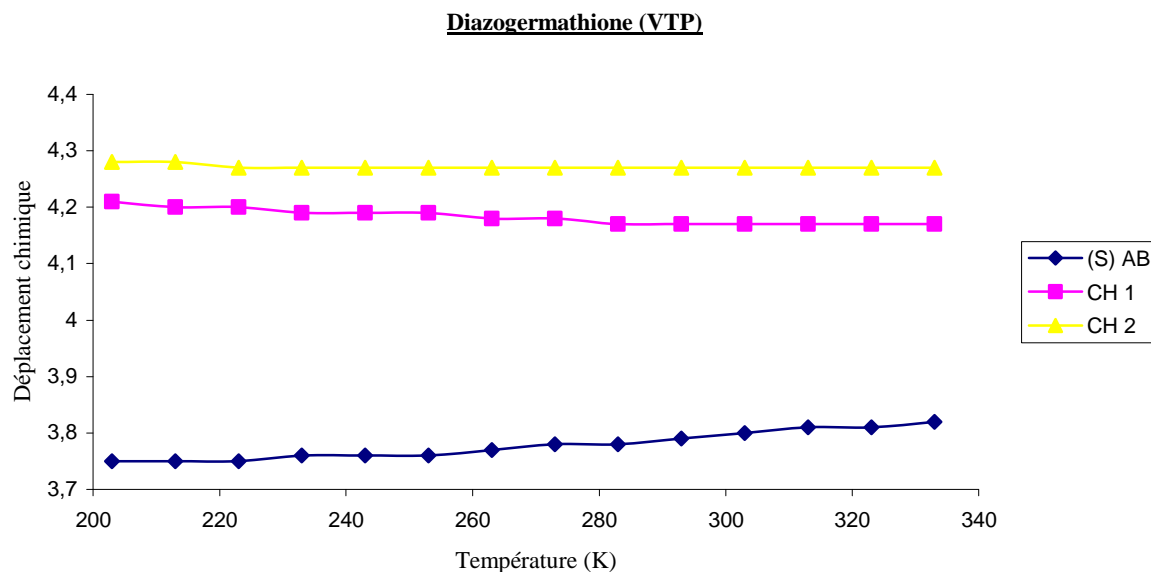


Figure 45 : déplacement chimique des deux protons aromatiques en fonction de la température

Les courbes de deux protons aromatiques ont une allure similaire, les deux droites sont presque parallèles. Leur déplacement chimique se blinde avec l'augmentation de la température.

Cette expérience de VTP en RMN montre que les signaux des méthyles (a', a'', b' et b'') et du triméthylsilyle sont les plus affectés par le changement de température. Il semble donc que, le passage de la forme 1 à la forme 2 présente une incidence essentiellement sur ces groupements.

L'expérience de VTP en ^{13}C met par ailleurs en évidence la disparition du signal du carbone de la fonction diazoïque par des températures supérieures à -10°C , le signal s'élargit au point de le rendre inobservable (Figure 46).

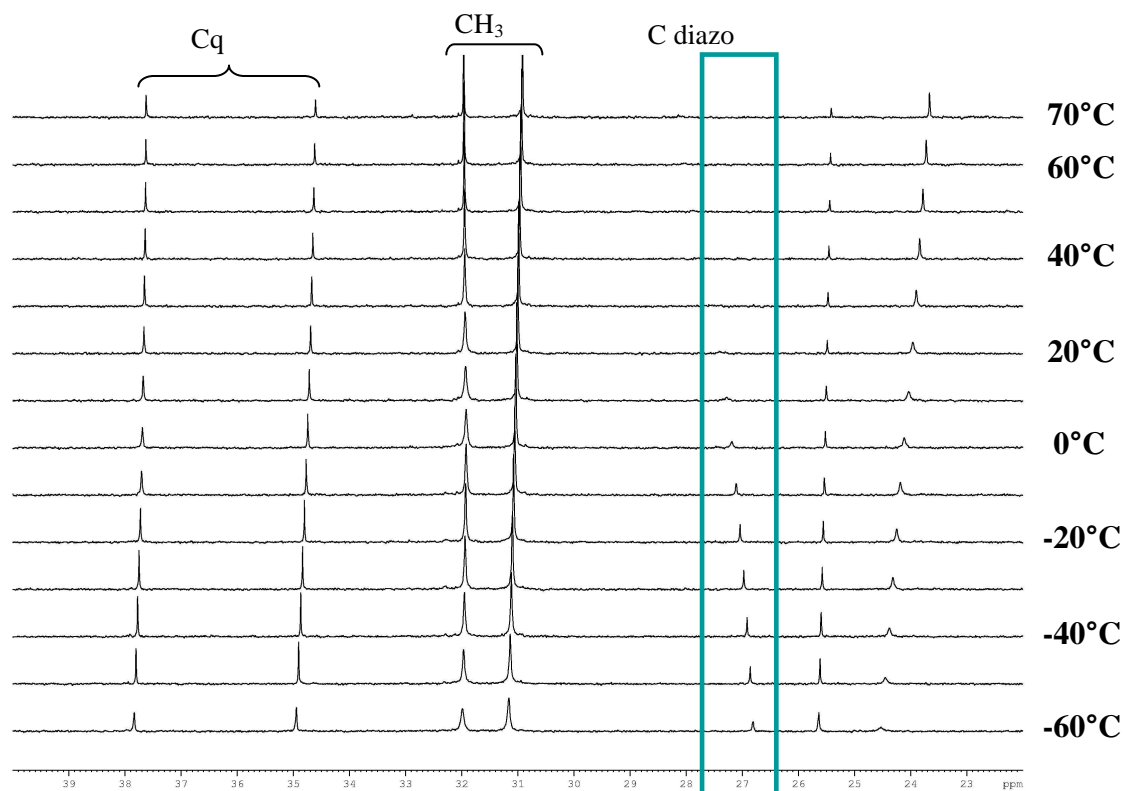


Figure 46 : RMN ^{13}C dynamique (VTP)

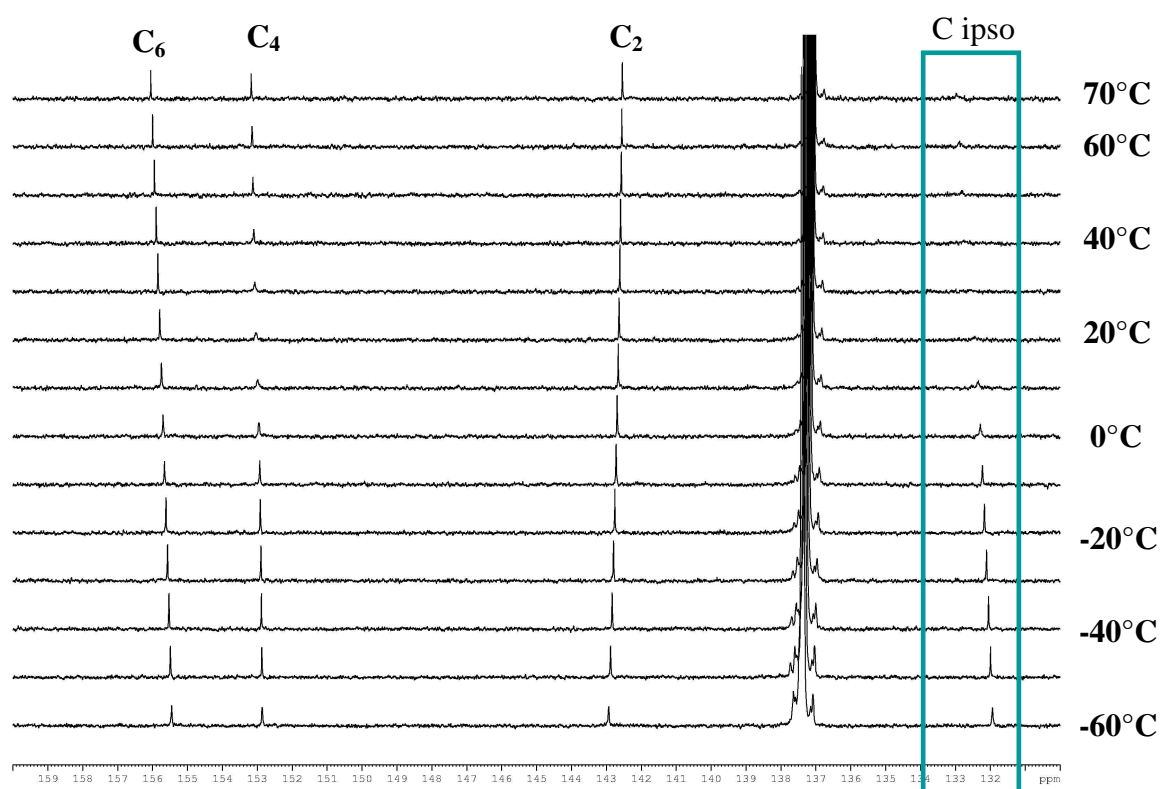


Figure 47 : RMN ^{13}C dynamique (VTP)

Ce même phénomène est observable pour le carbone ipso du ligand, le signal s'élargit à partir de 0°C pour disparaître à 30°C.

L'expérience de RMN 2D (HMBC : $^1\text{H}/^{13}\text{C}$) a été réalisée afin de trouver le déplacement chimique du carbone de la fonction diazoïque de la forme minoritaire 2, indécélable en RMN 1D. Le spectre en RMN ^{13}C est un « zgpg » qui est plus sensible que le spectre en « JMod », la visualisation des carbones quaternaires nécessite moins de temps d'accumulation (pas de séquence d'écho de spin).

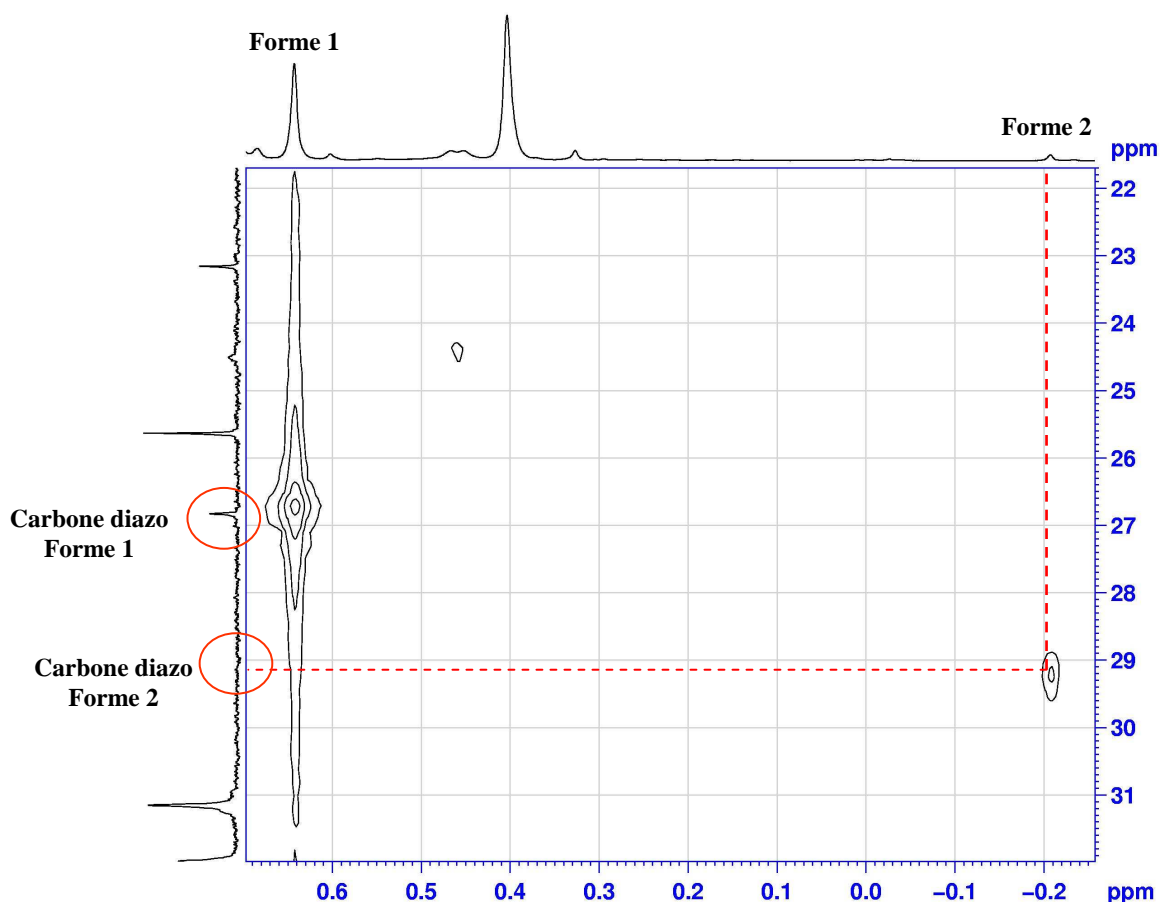


Figure 48 : HMBC à -70°C de **31**

Le spectre de HMBC montre que les protons du groupement SiMe_3 de la forme 2 couplent avec un carbone à 29,20 ppm. Il existe une tache de corrélation, mais le carbone n'est pas visible car la forme 2 n'est présente qu'à 5%. Ce résultat montre bien que les expériences de RMN 2D (HSQC, HMBC) sont plus sensibles que les expériences 1D (^{13}C) car le transfert de polarisation du proton sur le carbone augmente la sensibilité de la technique. Ainsi, la forme 2 possède un carbone diazoïque plus déblindé (29,1 ppm) que celui de la forme 1 (26,8 ppm).

Il apparaît donc que les deux formes diffèrent essentiellement par les déplacements chimiques du groupement triméthylsilyle des groupements isopropyles et du carbone diazo. Ces deux sites semblent donc les plus concernés par les deux conformations de la diazogermathione.

Afin de proposer une structure pour la forme 2, nous avons réalisé le modèle moléculaire de la diazogermathione **31**; ce modèle nous a permis de visualiser notamment l'encombrement stérique présent autour de l'atome de germanium. La coordination azote-germanium contrarie fortement la libre rotation autour de la liaison Ge-C(2).

Il apparaît plus simple d'envisager la rotation autour de la liaison Ge-C(1), ce qui permet au groupement SiMe₃ d'adopter deux positions privilégiées dans l'espace correspondant aux deux formes observées en RMN.

Dans l'une de ces formes (forme 1), le groupement triméthylsilyle est éloigné du cycle aromatique. Ce qui correspondrait à un déplacement chimique de l'ordre de 0,5 ppm et serait cohérent avec cette structure qui constituerait la forme majoritaire, car c'est elle où il y a le moins de contraintes stériques. Concernant la forme 2, le déplacement chimique du groupement triméthylsilyle est très blindé (-0,22 ppm) par sa position dans le cône d'anisotropie du cycle aromatique. Pour expliquer la stabilité relative de ce conformère, on peut postuler une éventuelle interaction entre l'orbitale σ^* de la liaison C-Si et une orbitale de la liaison Ge-S (voir Figure 38 : structure RX).

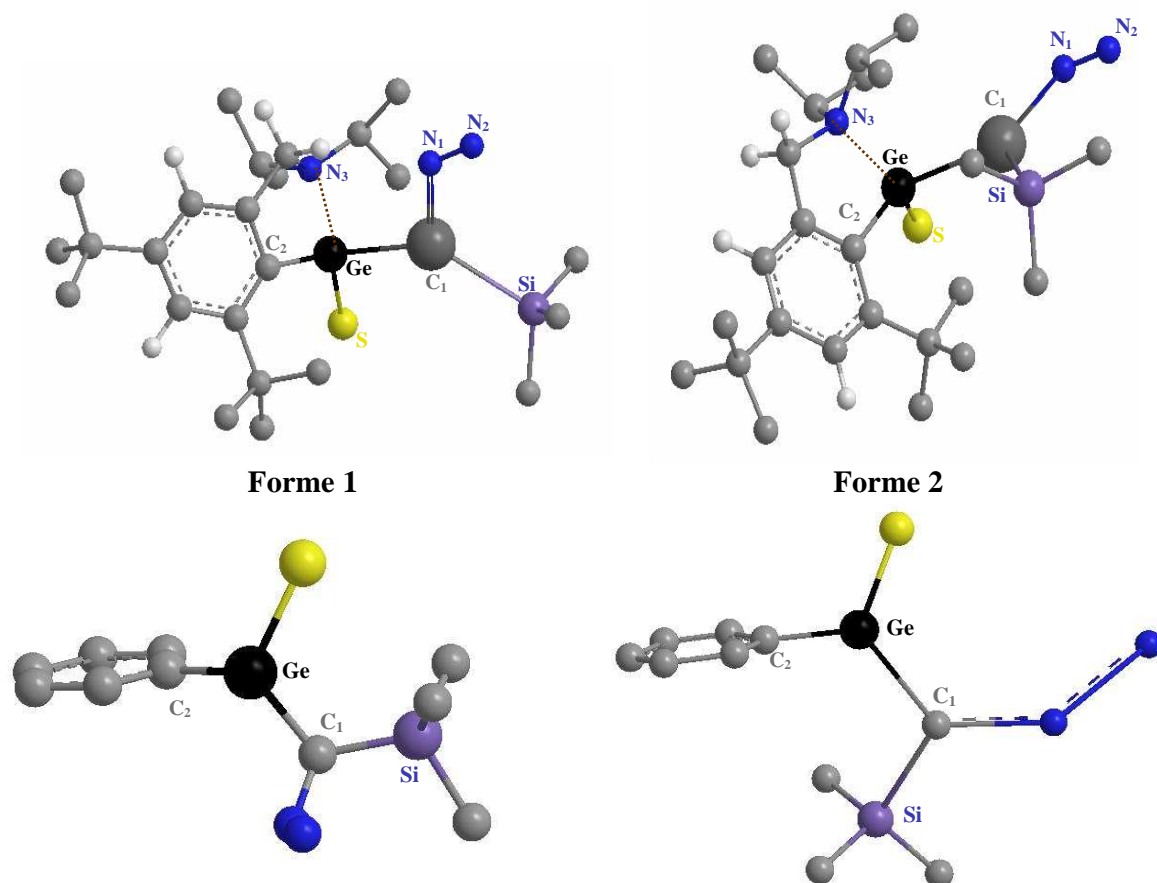
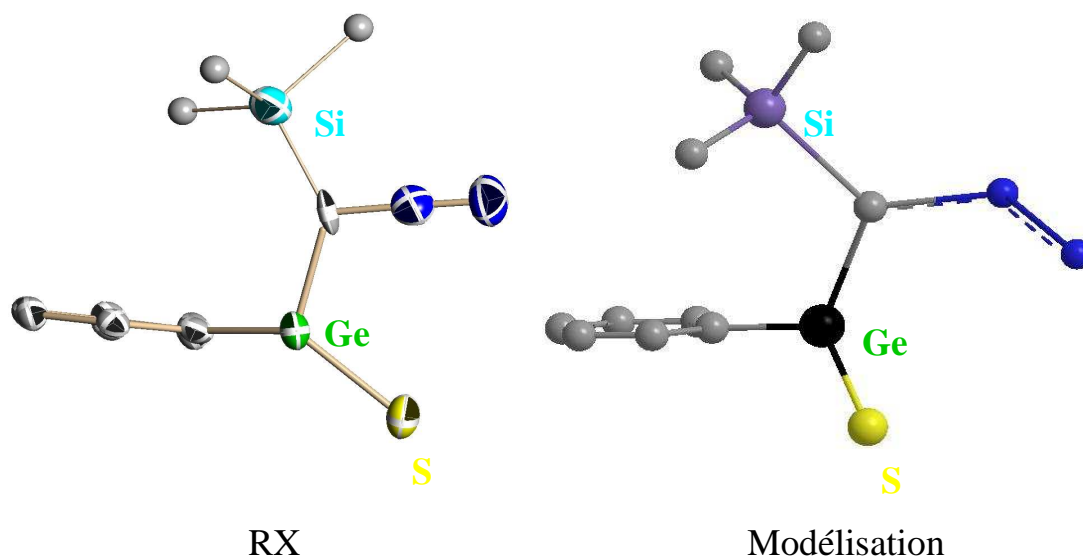


Figure 49 : représentation 3D des deux conformations de la diazogermylone 31

En conclusion, les deux formes visualisées en RMN seraient deux conformères privilégiés de la diazogermylone avec la forme 1 majoritaire (95 %) par rapport à la forme 2 (5 %). On peut remarquer par ailleurs que c'est la forme 2 minoritaire qui cristallise préférentiellement et conduit à la structure RX qui a été réalisée.



IV.1.3. Décomposition photochimique et thermique

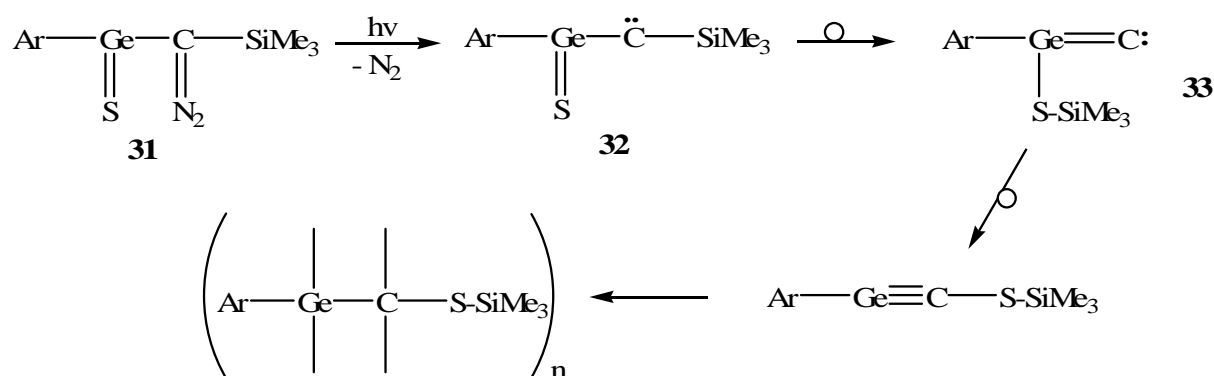
L'originalité de cette famille de composés, nous l'avons dit, est la présence d'une fonction diazoïque en α de la fonction germathione. Cette fonction diazoïque peut libérer facilement une molécule d'azote soit par voie thermique soit par voie photochimique, générant ainsi un carbène. C'est l'étude de cette germathione carbénique que nous nous sommes proposés d'étudier.

IV.1.3.1. Décomposition photochimique

Avant de débiter la photolyse de la diazogermathione une étude de spectroscopie UV et IR a été réalisée. Ainsi, comme dans tout composé diazoïque il existe une forte bande d'absorption infra-rouge vers 2000 cm^{-1} ($2028,9\text{ cm}^{-1}$). La diazogermathione **31** présente dans son spectre UV une absorption à 364 nm avec un coefficient d'extinction molaire de $94\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Au cours de l'irradiation nous observons le départ de N_2 avec l'apparition de petites bulles (N_2), ce qui permet de suivre la réaction. Le spectre en proton effectué après décomposition est compliqué. La présence de massifs larges et complexes est caractéristique de la formation de structures polymères.

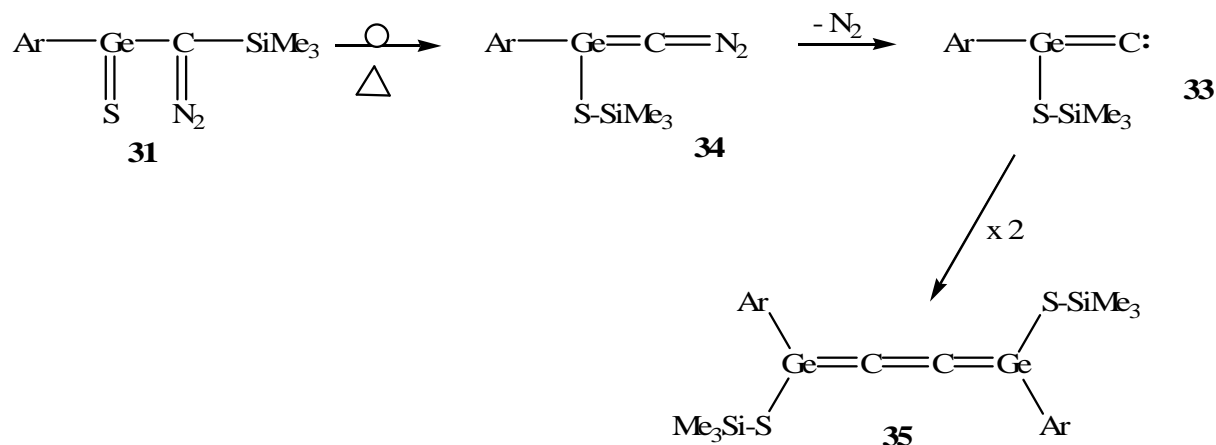
L'obtention de polymères dans ce type de réaction peut avoir pour origine la formation initiale d'un germa-alcyne, comme cela a été observé lors de travaux précédents au sein de notre équipe [63]. Dans notre cas, on peut avancer l'explication suivante : le départ d'azote conduit au carbène **32** attendu lequel par une première transposition (migration du groupement Me_3Si sur le soufre) conduit au germa-vinylidène **33**. Celui-ci subirait ensuite une deuxième transposition de type Colvin (migration de SiMe_3 sur le carbène) pour donner le germa-alcyne correspondant qui de par sa grande réactivité se polymériserait :



IV.1.3.2. Décomposition thermique

L'étude de la décomposition thermique s'est effectuée dans un tube RMN scellé afin de suivre l'avancement de la réaction. Après douze heures à l'étuve à 150°C, nous avons observé la disparition totale de la diazogermathione. Au niveau du spectre RMN ^1H , le déplacement chimique du groupement SiMe_3 est quasiment identique. Mais il apparaît cette fois sous la forme d'un pic fin à la place du signal large de la germathione **31**.

La décomposition thermique de la diazogermathione conduit à un résultat tout à fait différent du précédent, avec la formation d'un produit unique parfaitement défini. On peut raisonnablement penser que ce deuxième processus passe par le même intermédiaire germa-vinylidène **33** comme dans la décomposition photochimique. Il est vraisemblable, toutefois, que la chronologie soit différente : la première étape serait la migration thermique du groupement triméthylsilyle sur le soufre, hypothèse confortée par les résultats de A. Meller [116], avec la formation du diazogerma-vinylidène **34** du même type que celui intervenant dans la réaction de Colvin. Cet intermédiaire perd spontanément la molécule d'azote et donne le germa-vinylidène **33**, qui contrairement au cas précédent se dupliquerait pour former le cumulène **35** :



Notre hypothèse s'appuie sur une analyse spectroscopique complète (RMN multinoyaux, IR). L'état actuel de l'avancement de nos travaux ne permet pas de confirmer d'une manière absolue la structure de **35** que nous n'avons pas encore réussi à cristalliser.

Cependant, son spectre de RMN ^{13}C présente un signal de faible intensité à 192 ppm (positif en Jmod) qui pourrait être en accord avec la forme cumulène proposée. En effet, une structure similaire $-\text{P}=\text{C}=\text{C}=\text{P}-$ [121] présente des signaux à 192,1 et 192,5 ppm pour les carbones centraux des deux isomères Z et E (le germanium ayant une électronégativité voisine de celle du phosphore).

L'analyse du spectre RMN ^1H (Figure 50) montre que peu de signaux ont été modifiés. Nous avons toujours un système AX caractéristique, montrant qu'il existe encore la donation de l'azote sur le germanium chiral ce qui semble indiquer que le ligand est toujours sur l'atome de germanium. Par ailleurs, le signal du groupement SiMe_3 s'est affiné, mais reste dans les mêmes valeurs autour de 0,5 ppm (Figure 51).

[121] K. Toyota, A. Nakamura, M. Yoshifuji, *Chem. Comm.*, **2002**, 3012.

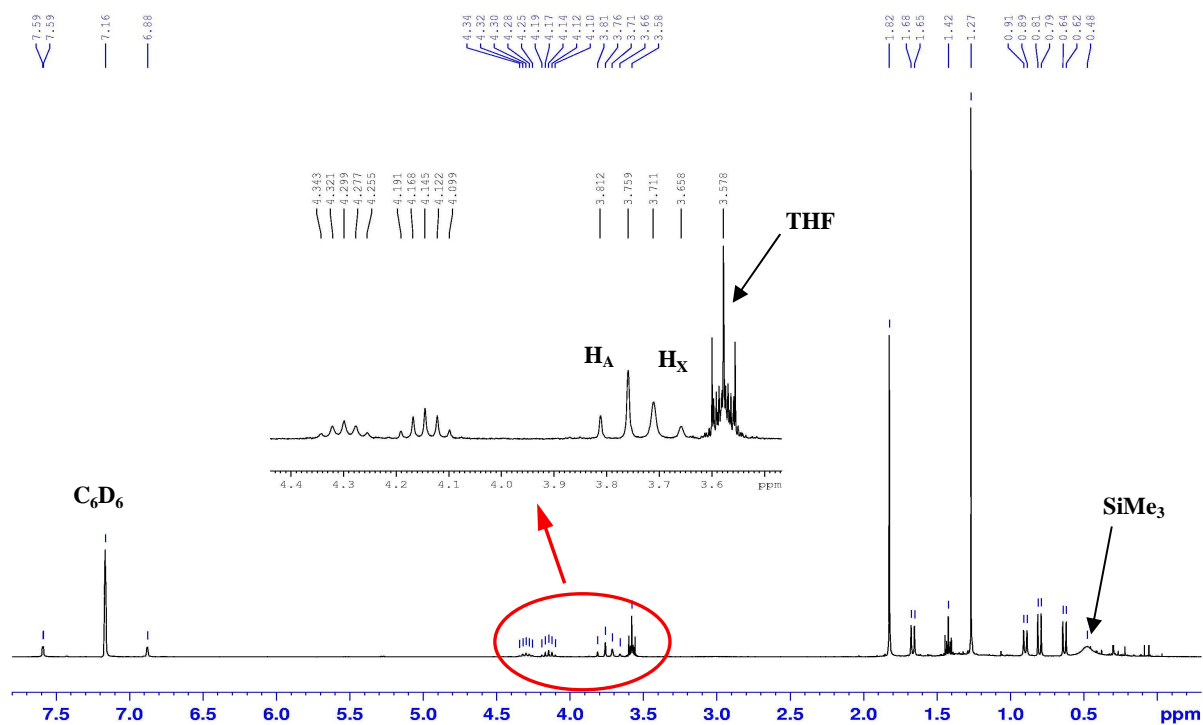


Figure 50 : Spectre RMN¹H de 31 avant thermolyse

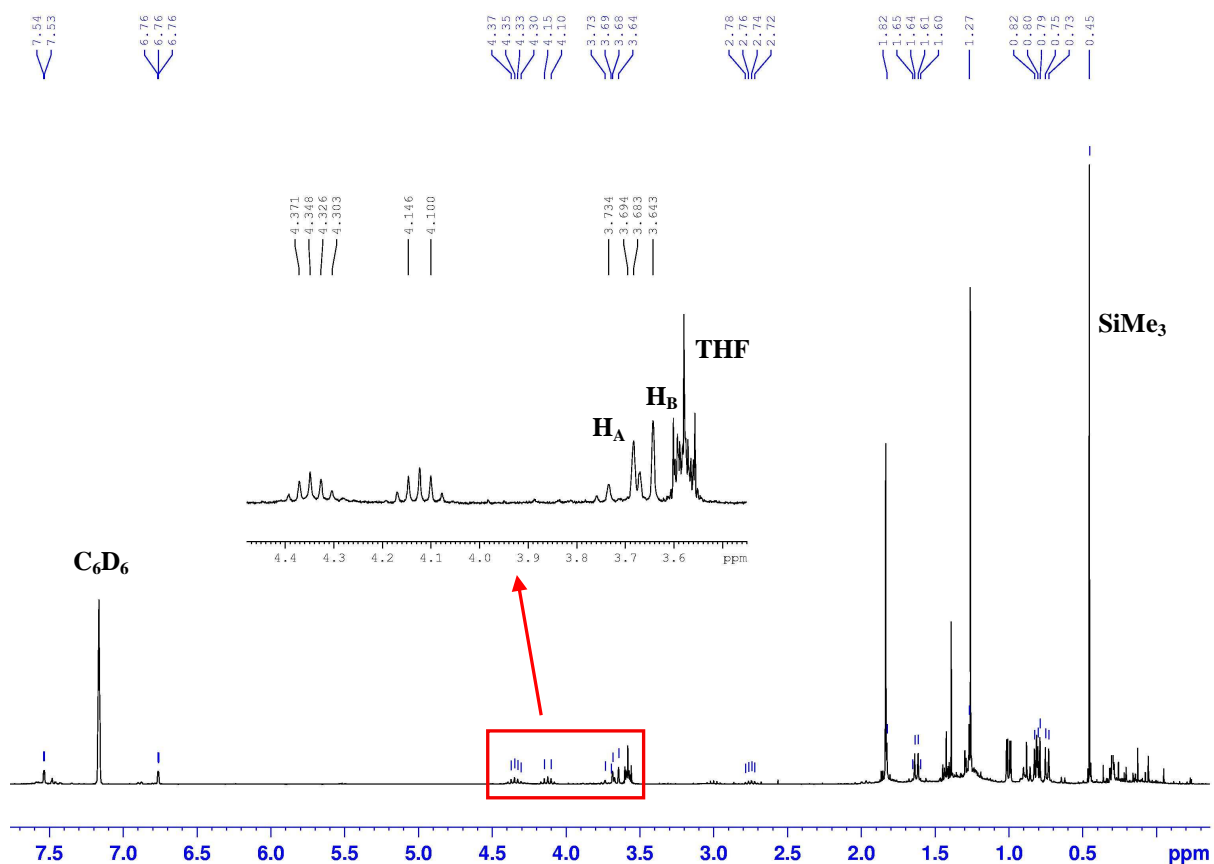


Figure 51 : Spectre RMN¹H de 31 après thermolyse

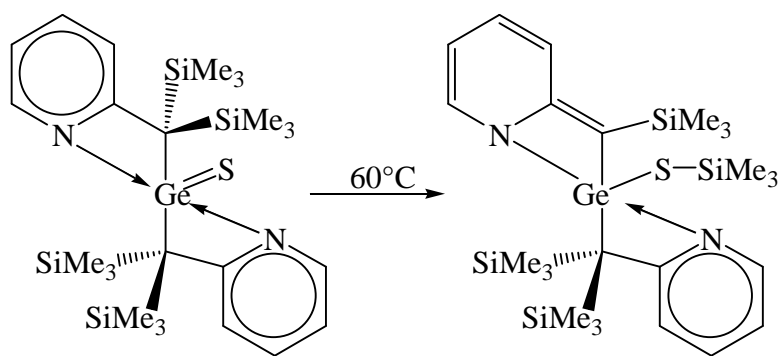
La RMN ^{13}C du carbone ipso indique également peu de changement le déplacement chimique étant de 132,50 ppm dans la diazogermathione **31** et de 134,86 ppm après la thermolyse.

Le comportement thermique et la spectrométrie de masse en impact électronique présentent souvent des similitudes. En impact électronique le pic le plus abondant correspond à l'ion ayant perdu N_2 par rapport à la diazogermathione **31**.

Une analyse de RMN 2D montre que les protons du groupement SiMe_3 ne couplent pas en $^3\text{J}_{\text{CH}}$ avec un carbone indiquant que ce groupement n'est plus porté par le carbone. De plus, le déplacement chimique en RMN ^{29}Si est de 11,50 ppm après thermolyse ce qui est en accord avec la migration du groupement triméthylsilyle sur l'atome de soufre. Le déplacement chimique ^{29}Si de la diazogermathione **31** de départ était de 1,59 ppm.

Ce même phénomène a déjà été décrit par A. Meller [116], en 1997, qui a obtenu une germathione, stable à la température ambiante, mais qui se décompose à partir de 60°C par migration d'un groupe triméthylsilyle du carbone en α du métal vers l'atome de soufre.

Il se forme une double liaison carbone-carbone en α de l'atome de germanium. La donation d'un atome d'azote sur le germanium devient une vraie liaison σ avec la formation d'un cycle à quatre chaînons, l'un des noyaux pyridiniques perdant son aromaticité.



Nos efforts portent sur la cristallisation de **35** qui nous permettrait de réaliser son étude RX.

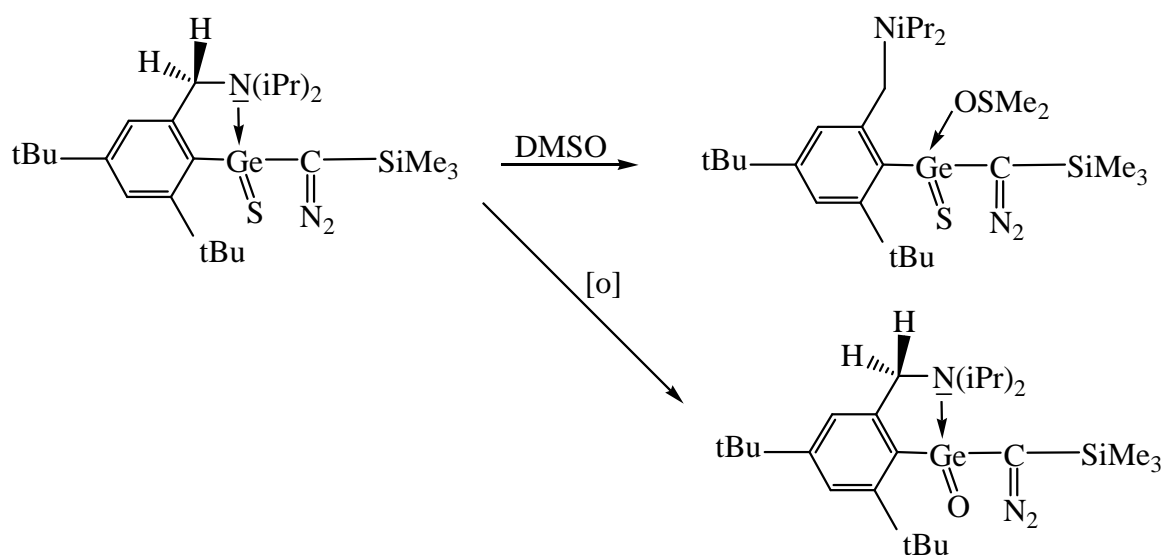
Par ailleurs, la différence de résultat observée entre la décomposition photochimique et la décomposition thermique, qui toutes les deux feraient intervenir le même intermédiaire réactionnel germa-vinylidène-carbène **33**, reste à élucider.

Une réponse possible se trouve vraisemblablement au niveau du caractère singulet ou triplet du carbène ainsi généré dans chaque processus. Des travaux supplémentaires vont s'avérer nécessaires afin de répondre à cette question.

Cependant, des calculs préliminaires ont déjà montré que les isomères germa-vinylidène avaient une certaine stabilité relative (Cf. Chapitre III) par rapport aux autres isomères structuraux, dont le germa-alcyne.

IV.1.4. Réactivité de la diazogermathione vis-à-vis de l'eau

L'étonnante stabilité de la diazogermathione doit, en grande part, trouver ses origines dans la coordination intramoléculaire azote-germanium. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons changé le solvant de RMN habituellement utilisé (C_6D_6 ou C_7D_8) par du DMSO (D_6) afin de remplacer éventuellement la coordination $N \rightarrow Ge$ par une coordination $O \rightarrow Ge$, voire d'utiliser le DMSO comme oxydant et d'accéder à la germanone correspondante :



Un spectre de RMN du proton a été effectué immédiatement après la réalisation de la solution diazogermathione, DMSO.

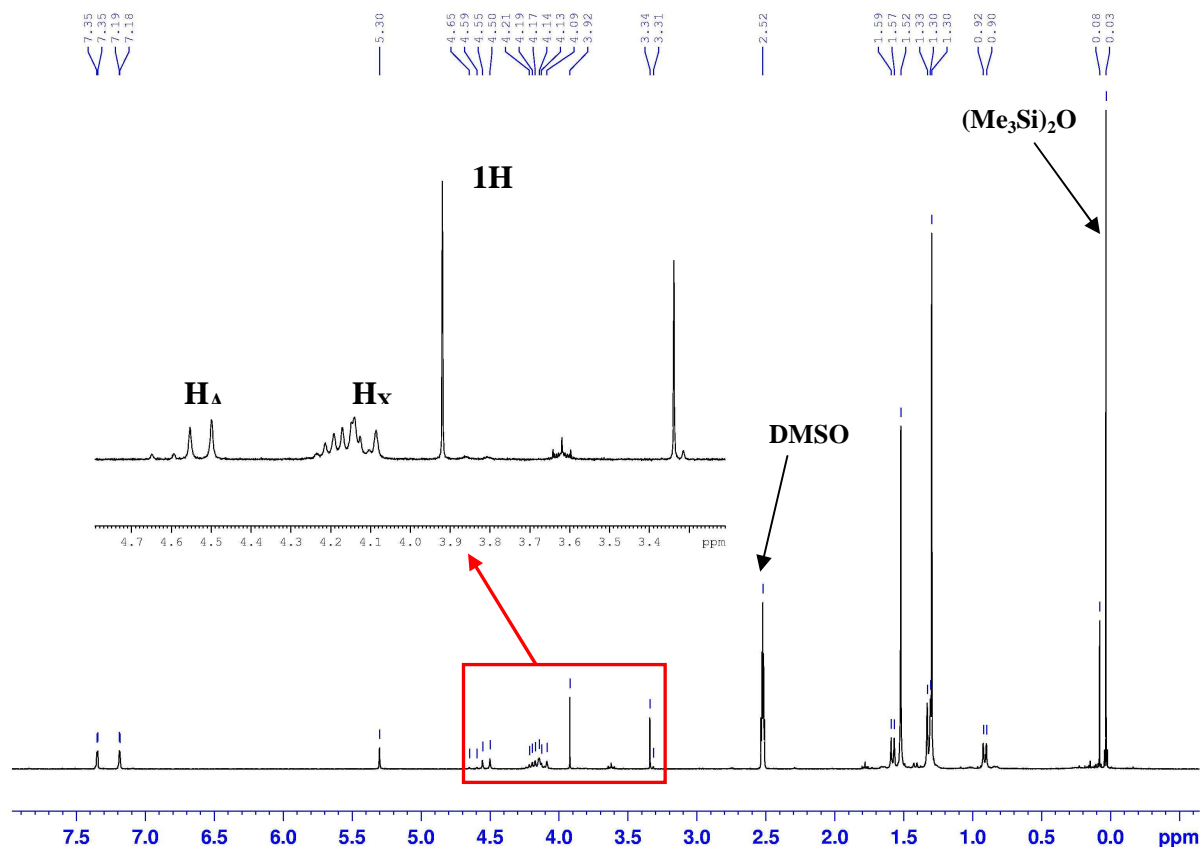


Figure 52: Spectre RMN ^1H de **31** dans le DMSO- d_6

Une modification importante apparaît au niveau du signal SiMe_3 qui, à la place du signal initial très large, devient un pic fin se situant vers 0 ppm (Figure 52). L'allure des autres signaux reste la même que dans le benzène. On note toutefois l'apparition d'un nouveau signal vers 3,90 ppm (intégrant pour un proton). Afin d'analyser cette nouvelle molécule, nous avons réalisé une RMN 2D. Le signal du triméthylsilyle s'étant affiné, le pic du carbone de la fonction diazo devrait être visible à la température ambiante.

En HMBC, aucune tache de corrélation n'existe pour les protons du groupement SiMe_3 .

Il en résulte que dans le DMSO- d_6 la diazogermathione a évolué. Après évaporation du DMSO et reprise dans du benzène deutéré, nous avons fait une nouvelle analyse RMN.

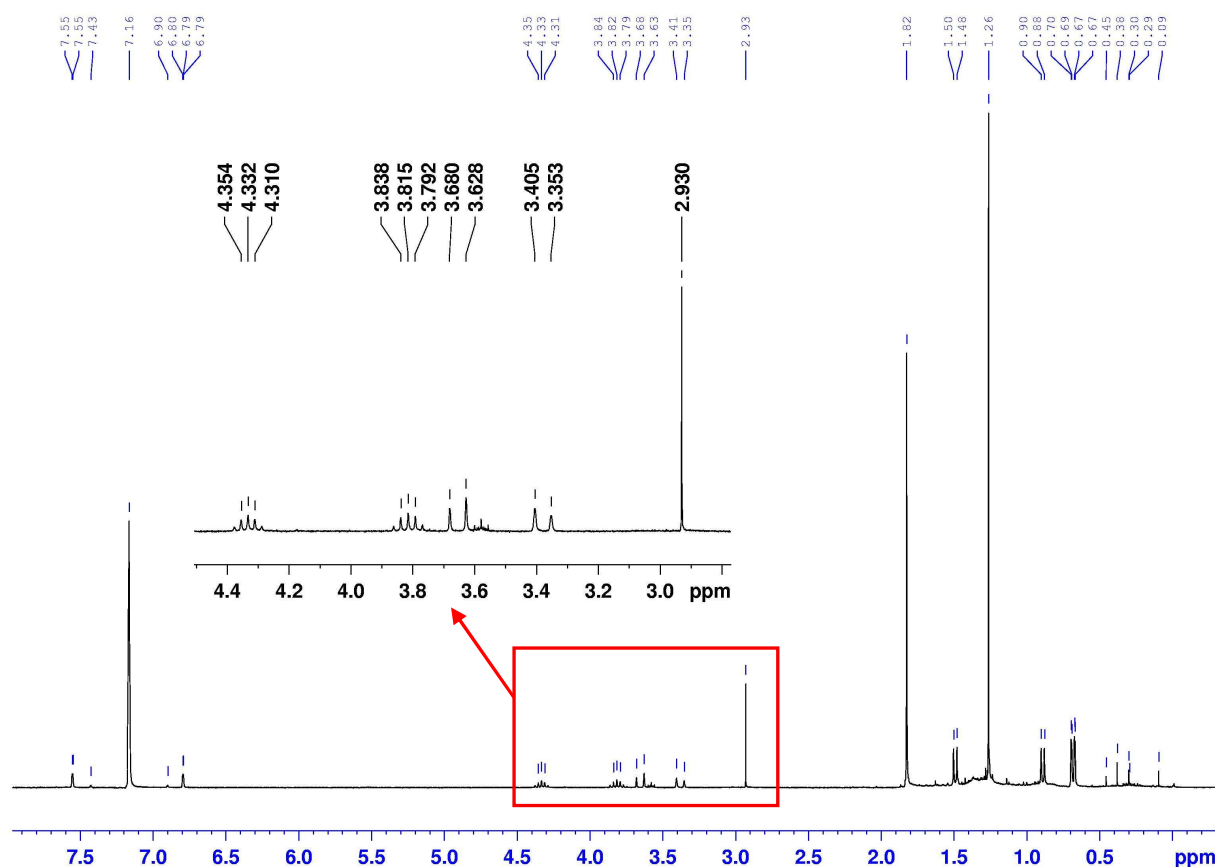
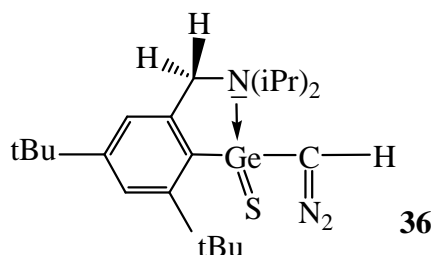
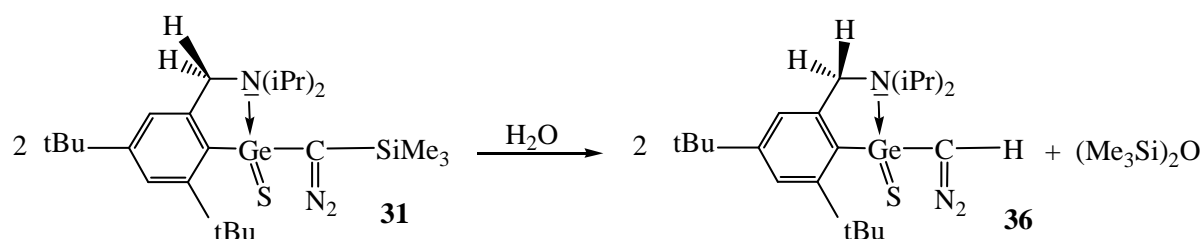


Figure 53: Spectre RMN ^1H de **31** dans le C_6D_6

Le signal vers 0 ppm a été identifié comme étant $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ et n'apparaît plus après évaporation du solvant. Le spectre RMN ^1H indique par contre la présence du ligand aryle, avec des déplacements très proches de ceux de la diazogermathione; il se confirme la présence d'un singulet nouveau situé à 3,08 ppm, dans C_6D_6 , dont l'intégration vaut un proton. Ce proton est porté par un carbone dont le signal est négatif en « JMod », c'est donc un CH (ou bien un CH_3). Son déplacement chimique en ^{13}C est de 30,76 ppm, ce qui est en accord avec un carbone diazoïque. Le produit formé après solubilisation dans le DMSO deutéré pourrait correspondre à la diazogermathione dépourvue du groupement SiMe_3 (remplacé par un hydrogène), ce qui est confirmé par la spectrométrie de masse. En effet, le pic de masse le plus important correspond au départ d'un groupement isopropyle dans le composé **36**.

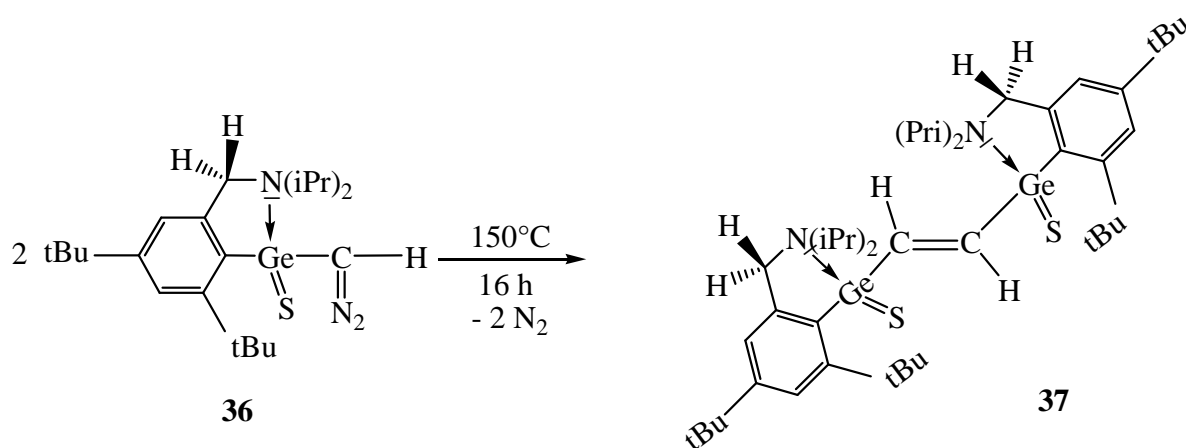


La formation d'un tel composé ne peut s'expliquer que par l'hydrolyse de la liaison C-SiMe₃ initiée par les traces d'eau présentes dans le solvant de RMN.



Un argument en faveur de cette hypothèse est apporté par le fait qu'avec du DMSO-d₆ rigoureusement anhydre on n'observe aucune réaction. La nouvelle diazogermylène obtenue, **36**, présente toutefois une différence intéressante avec la précédente, du fait d'un encombrement moindre sur le carbone diazoïque. Une étude de la décomposition thermique de ce composé **36** a été réalisée dans les mêmes conditions que pour la diazogermylène silylée. Le produit de décomposition est semblable à celui de la diazogermylène **31**, au signal SiMe₃ près.

Toutefois, la diazogermylène **36** ne porte pas de groupe triméthylsilyl et il ne peut y avoir eu de migration de ce groupement. Nous observons bien de départ de diazote pour donner le carbène qui se dimérise vraisemblablement en composé **37** :



La mise en évidence d'un proton éthylénique est plus facile et caractéristique du fait de son déplacement chimique très déblindé.

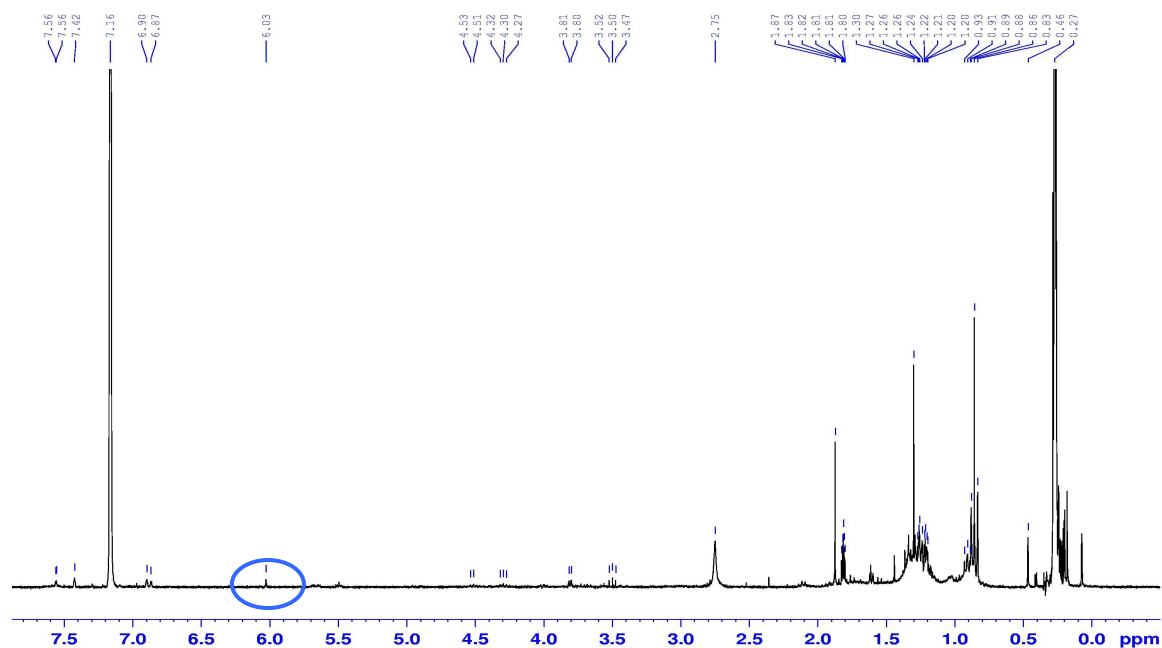


Figure 54 : Spectre RMN ^1H de la thermolyse de **36**

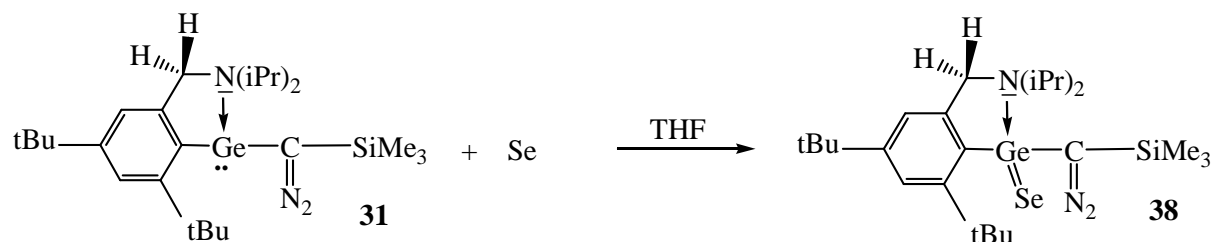
A l'aide d'un spectre en HSQC, nous avons pu confirmer la structure. Ce proton est porté par un carbone ayant un déplacement chimique de 126,48 ppm et dont le signal est négatif ce qui confirme qu'il s'agit d'un CH éthylénique.

Un seul isomère est obtenu, vraisemblablement l'isomère E pour des raisons stériques.

IV.2. Etude de la diazogermasélénone **38**

IV.2.1. Synthèse et caractérisation de **38**

La synthèse se fait dans les mêmes conditions que pour la diazogermathione.



Le spectre en proton de ce composé **38**, est quasiment le même que pour la diazogermathione **31**. Le signal du groupement SiMe_3 est également large. La diazogermasélénone présente donc le même phénomène conformationnel que **31**.

En ce qui concerne la RMN ^{13}C , la visualisation du carbone fonctionnel ne peut se faire qu'à basse température (-70°C) comme pour **31**. Il y a alors affinement du signal, le déplacement chimique a pour valeur 27,34 ppm

IV.2.2. Décomposition photochimique et thermique de 38

IV.2.2.1. Décomposition photochimique de 38

Comme dans le cas du composé **31**, nous avons visualisé le dégagement gazeux résultant du départ d'azote. Mais encore une fois, on obtient un mélange complexe difficile à analyser.

IV.2.2.2. Décomposition thermique de 38

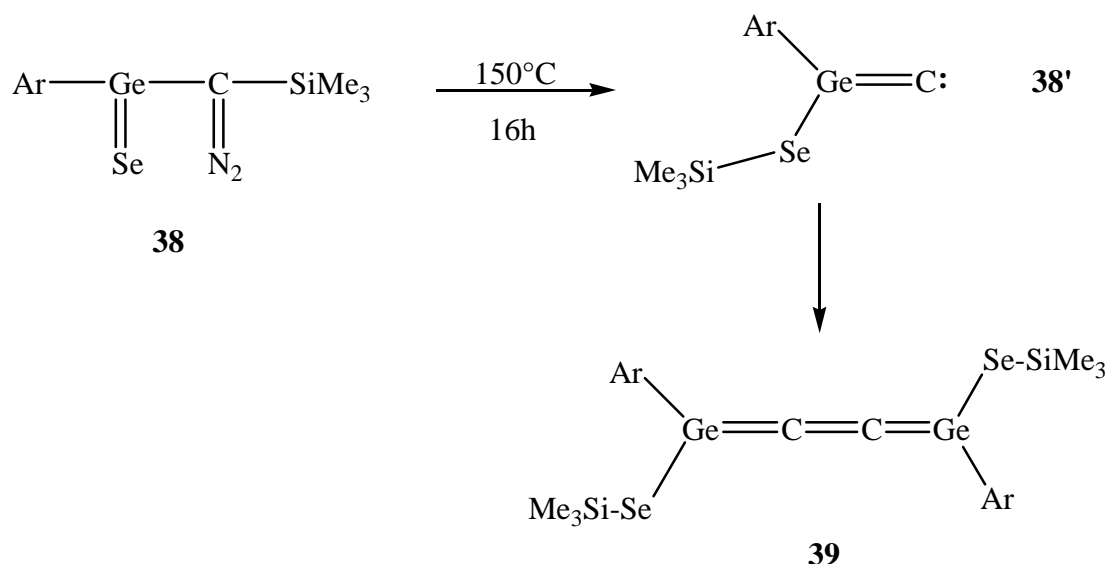
Nous avons rappelé précédemment l'analogie fréquente de comportement des molécules en spectrométrie de masse et leur thermolyse. Toutefois contrairement à **31**, nous avons observé en spectrométrie de masse le pic moléculaire du composé **38**, en accord avec l'expérience qui montre que le départ de diazote est moins facile dans **38** que dans **31**.

Par ailleurs, la thermolyse de **38** à 150°C demande un chauffage plus long et le taux de décomposition est moins bon (tableau 32) :

	Temps (h)	Décomposition (%)
Diazogermathione 31	16 (150°C)	100
Diazogermathione 36	15 (150°C)	100
Diazogermasélénone 38	une semaine (150°C)	60

Tableau 32 : temps et taux de décomposition de la thermolyse

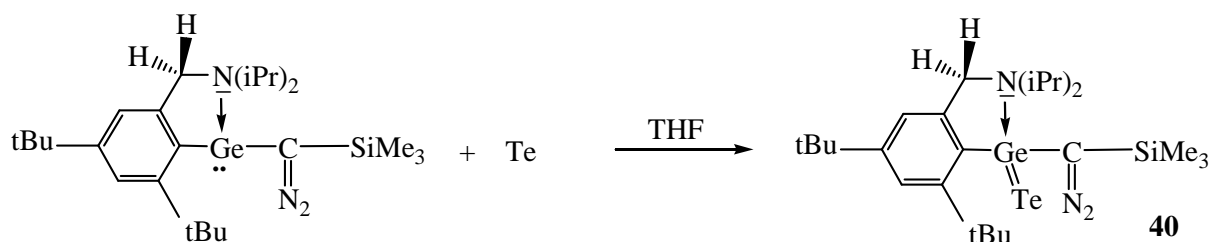
En RMN ^1H , dans le produit **39** formé par thermolyse, le signal des protons du groupement triméthylsilyle s'affine comme dans le cas de la diazogermathione. Les spectres sont par contre quasiment identiques pour les autres signaux, ce qui est en faveur de la formation du même type de produit que précédemment :



Comme dans le cas de la germathione, A. Meller et al [116] ont chauffé leur germasélénone et ont observé la migration du groupement SiMe_3 sur l'atome de sélénium à 111°C c'est à dire dans des conditions plus sévères que pour la germathione.

IV.3. Synthèse de la diazogermetellurone **40**

La réaction avec le tellure, bien qu'un peu moins facile que les deux réactions précédentes, se déroule selon le même schéma :



Cette fois encore, le signal du SiMe_3 apparaît sous la forme d'un signal large.

La caractérisation du déplacement chimique du carbone diazoïque (26,66 ppm) a lieu à -20°C . Signalons enfin qu'à la différence du chlorogermylène **21**, le tellure oxyde le diazogermylène bien que le groupement $\text{C}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3$ soit plus encombrant que l'atome de chlore. La raison de la formation de **40** doit résider dans le fait que la fonction diazoïque modifie favorablement la sensibilité du germanium face à l'oxydation.

Le comportement photochimique et thermique de **40** n'a pas été étudié.

V. Conclusion

Nous avons synthétisé une famille de composés inédits présentant à la fois une double liaison $\text{Ge}=\text{M}_{16}$ ($\text{M}_{16} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) et la fonction diazogermylène.

L'étude de leur réactivité thermique et photochimique montre une certaine similitude de comportement pour chaque mode de décomposition. Le départ d'une molécule d'azote est observé que ce soit photochimiquement ou thermiquement. Les résultats sont toutefois différents dans les deux cas.

On peut penser que par irradiation, on provoque tout d'abord la décomposition de la fonction diazo avec le départ d'azote. Le carbène obtenu, après migration du groupement triméthylsilyle sur le soufre, conduisant à un composé de type vinylidène. Cette transposition de type Colvin conduirait au germa-alcyne $\text{ArGe}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ qui se polymériserait.

Dans la décomposition thermique, la première étape verrait la migration du groupement SiMe_3 sur le soufre pour donner le même germa-vinylidène que précédemment. Le résultat est toutefois différent puisque le carbène, dans ce cas, se dupliquerait pour conduire à une forme cumulène postulée.

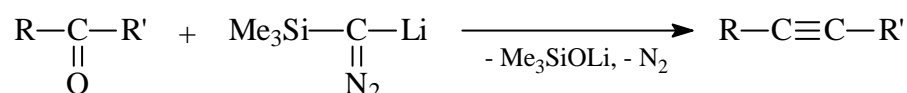
Cette différence de comportement tient, à notre sens, dans une différence d'état du carbène. On peut, en effet, penser que photochimiquement le carbène obtenu se trouve dans un état triplet favorable à la transposition de type Colvin. A l'inverse, le chauffage de la diazogermathione conduirait au même carbène, mais dans un état singulet, qui se dimériserait en cumulène.

CHAPITRE V : Equivalent synthétique d'une germanone

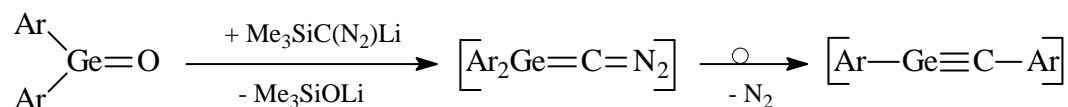
I. Introduction

Les composés carbonylés figurent parmi les espèces les plus importantes de la chimie organique et leurs analogues lourds (Si, Ge, Sn, Pb) sont particulièrement intéressants à de nombreux points de vue : structure et réactivité de la fonction notamment. La chimie des doubles liaisons $M_{14}=X$ ($X = S, Se, Te$) a été évoquée dans le chapitre précédent. Par contre, les germanones, analogues lourds des cétones, ont été moins étudiées du fait de la difficulté à les stabiliser.

Rappelons que le réarrangement de Colvin permet en chimie organique d'obtenir des alcynes à partir des dérivés carbonylés (aldéhydes ou cétones), avec d'excellents rendements :



La transposition de ce réarrangement aux analogues lourds germaniés des cétones que sont les germanones pourrait constituer une autre voie d'accès à la triple liaison germanium-carbone :



Dans ce chapitre, nous allons présenter une approche originale vers la synthèse de germanones stabilisées.

II. Etude bibliographique des germanones

II.1. Les germanones citées en tant qu'intermédiaires

En 1981, la germanone $F_2Ge=O$ fut la première à être engendrée photochimiquement en matrice d'argon [122]; elle fut identifiée par la constante de force de la double liaison $Ge=O$ dont la valeur mesurée ($7,43 \cdot 10^2 \text{ N.m}^{-1}$) est en accord avec celle donnée par les calculs. Dès 1990, R. Withnall [123] a publié des résultats expérimentaux concernant la germanone $H_2Ge=O$. Il a en effet caractérisé en matrice d'argon par IR, $H_2Ge=O$ ($\nu(Ge=O) = 966,6; 964,3; 961,9 \text{ cm}^{-1}$) et l'hydroxygermylène $H-Ge-OH$ ($\nu(OH) = 3652,0 \text{ cm}^{-1}$) issus de la photolyse d'un mélange GeH_4/O_3 . Par ailleurs, la fréquence d'élongation de la germanone parente $Me_2Ge=O$, piégée en matrice d'argon à basse température, a été observée dans un domaine d'absorption plus bas entre 940 et 949 cm^{-1} [124]. Des calculs de densités électroniques attribuent des longueurs de liaison presque identiques aux deux germanones $H_2Ge=O$ ($1,645 \text{ \AA}$) et $Me_2Ge=O$ ($1,650 \text{ \AA}$).

De nombreuses études décrivent la formation d'une germanone transitoire [3h, 3t, 117,125], et parmi les travaux récents, on peut citer:

- la pyrolyse entraînant diverses β éliminations à partir de germoxanes, de germa-époxydes [123], d'un oxazagermète [126] ou d'un dioxagermétane [127].
- des réactions d'oxydation de germylènes [109, 128].

[122] H. Schnöckel, *J. Mol. Struct.*, **1981**, 70, 183.

[123] R. Withnall, L. Andrews, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 94, 2351.

[124] V. N. Khabashesku, S. E. Boganov, K. N. Kudin, J. L. Margrave, O. M. Nefedov, *Organometallics* **1998**, 17, 5041.

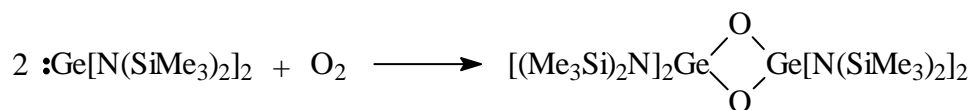
[125] Pour des revues sur les germanones, voir: a) J. Barrau, G. Rima, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 178-180, 593; b) J. Barrau, J. Escudié, J. Satgé, *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 283; c) J. Satgé, *Adv. Organomet. Chem.*, **1982**, 21, 241; d) R. Okazaki, N. Tokitoh, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 625.

[126] a) T. Matsumoto, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Chem. Commun.*, **1997**, 1553; b) N. Tokitoh, T. Matsumoto, R. Okazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1999**, 72, 1665.

[127] K. Kishikawa, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Chem. Lett.*, **1996**, 695.

[128] a) D. Ellis, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, 3397; b) P. Jutzi, H. Schmidt, B. Neumann, H. -G. Stammer, *Organometallics* **1996**, 15, 741.

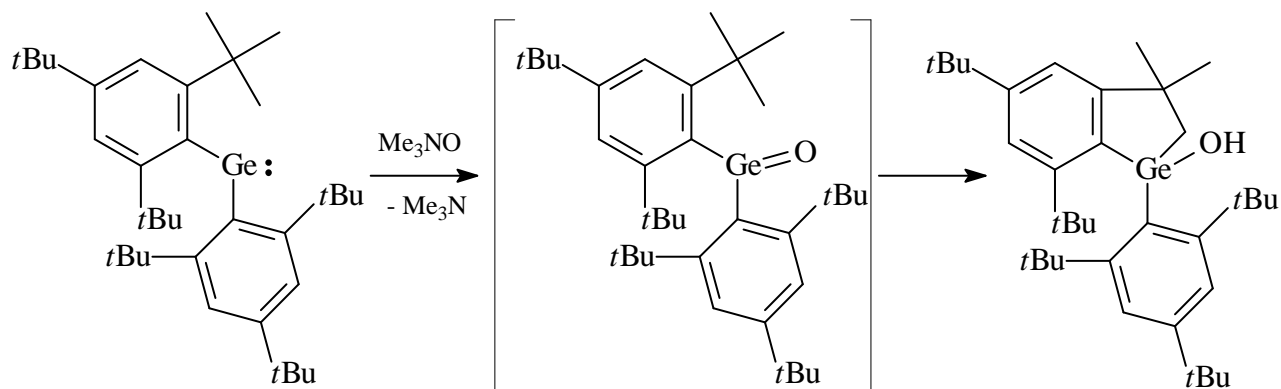
Nous avons plus particulièrement porté notre attention sur la dernière méthode de synthèse évoquée : le germylène décrit par M. F. Lappert $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ réagit avec l'oxygène moléculaire pour conduire au dimère digermoxane $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\text{Ge}(\mu\text{-O})]_2$ [128a]:



Le même résultat est obtenu pour les digermènes $\text{R}_2\text{Ge}=\text{GeR}_2$ à l'état cristallin ($\text{R} = 2,6\text{-Et}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ou $2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) [129], qui donnent avec l'oxygène moléculaire le cyclodigermoxane $[\text{R}_2\text{Ge}(\mu\text{-O})]_2$. Lorsque un groupement R peu encombrant est utilisé, des oligomères ou des polymères sont formés comme dans le cas de $[(\text{CF}_3)_2\text{Ge}(\mu\text{-O})]_n$ [130].

N. Tokitoh a montré que le digermène (E)-Tbt(Mes)Ge=Ge(Mes)Tbt se dissociait en solution [4b] en germylène Tbt(Mes)Ge: dont l'oxydation par O_2 aboutit aux 1,3,2,4-dioxadigermétanes $[\{\text{Tbt}(\text{Mes})\}\text{Ge}(\mu\text{-O})]_2$ cis et trans alors qu'à l'état solide, ce digermène réagit stéréospécifiquement avec l'oxygène pour donner uniquement l'isomère trans.

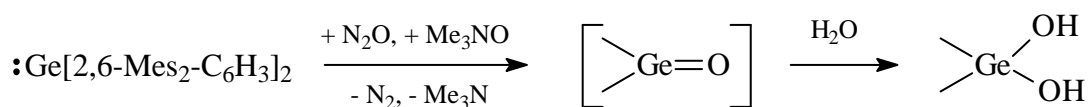
Une tentative de P. Jutzi pour obtenir la germanone $(2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{-C}_6\text{H}_2)_2\text{Ge}=\text{O}$ en oxydant le germylène $(2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{-C}_6\text{H}_2)_2\text{Ge}:$ par Me_3NO [128b] a conduit au germa-indanol issu de l'insertion de la double liaison germanium-oxygène dans la liaison C-H d'un groupement *t*Bu en ortho du groupe supermésityle. Le réarrangement est si rapide que la germanone n'a pu être ni isolée ni piégée:



Récemment, P. P. Power a lui aussi essayé d'oxyder un diarylgermylène très encombré $(2,6\text{-Mes}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2\text{Ge}:$ par les oxydes N_2O et Me_3NO [109], mais malgré les précautions prises pour exclure toutes traces d'eau durant la synthèse, la réaction d'hydrolyse de la germanone a lieu et le gem-diol $(2,6\text{-Mes}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2\text{Ge}(\text{OH})_2$ a été obtenu majoritairement:

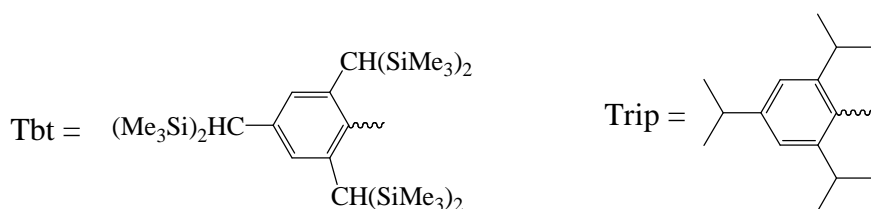
[129] S. Masamune, A. Batcheller, J. Park, W.M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 1888.

[130] A. Haas, A. -J. Kutsch, C. Krüger, *Chem. Ber.*, **1989**, *122*, 271.



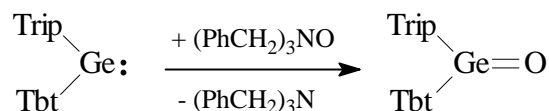
Dans la littérature, d'autres essais de synthèse de germanones ont été décrits mais nous n'avons relaté ici que les expériences qui nous paraissaient les plus significatives.

Considérant que le problème majeur pour isoler ces espèces très réactives est leur tendance à l'oligomérisation voire à la polymérisation, N. Tokitoh a choisi des groupements (Tbt et Trip) suffisamment protecteurs d'un point de vue stérique pour prévenir la réaction intermoléculaire.



II.2. Les exemples de germanones stabilisées

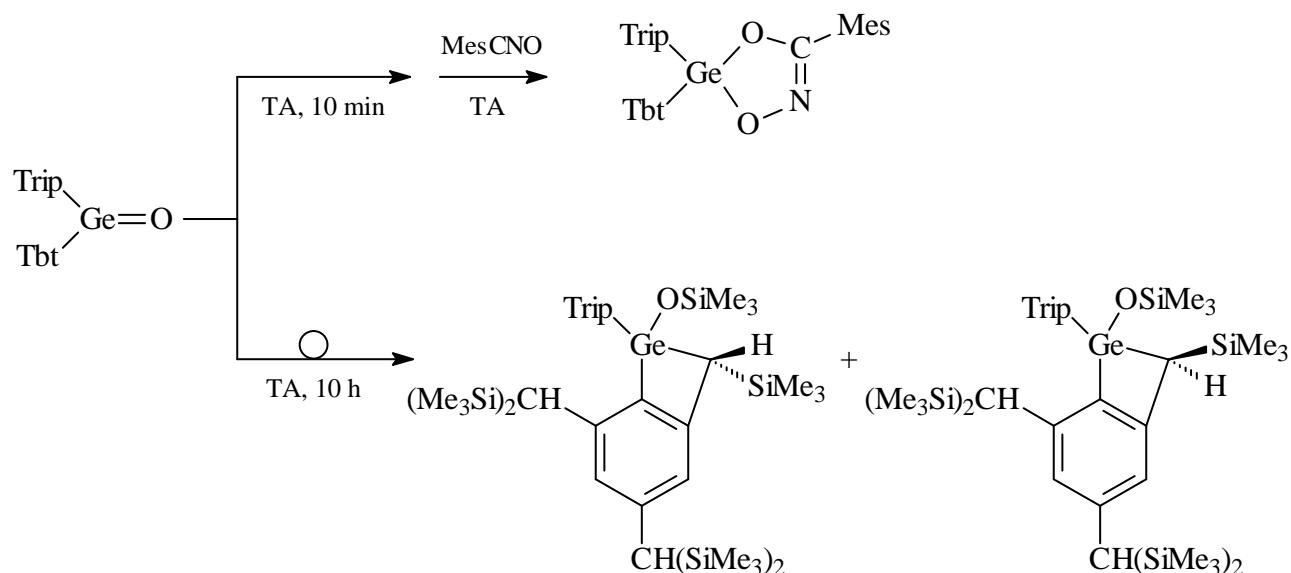
En 1995, N. Tokitoh et ses collaborateurs [131] ont synthétisé la germanone Trip(Tbt)Ge=O par action d'un oxyde d'amine (PhCH₂)₃NO sur le diarylgermylène correspondant Trip(Tbt)Ge:



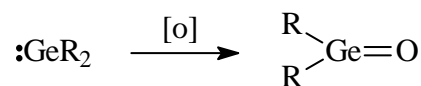
Grâce à l'utilisation de ligands aryles très encombrés Trip = 2,4,6-triisopropylphényl et Tbt = 2,4,6-tris[bis(triméthylsilyl)méthyl]phényl, cette germanone s'est avérée stable pendant 10 minutes à la température ambiante, temps au cours duquel, pour la caractériser,

[131] N. Tokitoh, T. Matsumoto, R. Okazaki, *Chem. Lett.*, **1995**, 1087.

une cycloaddition [2+3] avec un oxyde de nitrile MesCNO a été réalisée. En l'absence de réactif de piégeage, la germanone conduit après plusieurs heures à deux produits diastéréoisomères de cyclisation intramoléculaire, par transfert d'un groupement SiMe₃ sur l'oxygène et formation d'une liaison Ge-C avec un substituant en ortho du groupe Tbt:



Plus récemment [132], les réactions entre les germylènes très encombrés :Ge(bisap)₂ et :Ge(triph)₂ [bisap = 2,6-bis-(1'-naphtyl)-phényl et triph = 2,4,6-(triphényl)phényl] avec respectivement N₂O et Me₃NO ont été rapportées comme donnant les germanones stables (bisap)₂Ge=O et (triph)₂Ge=O bien qu'aucune donnée structurale n'ait été publiée:



R = Bisap, [o] = N₂O; R = Triph, [o] = Me₃NO

Ces exemples montrent que les germanones stables sont finalement encore rares. Et à ce jour, aucune n'a été caractérisée structuralement. La difficulté de trouver la bonne

[132] G. L. Wegner, R. J. F. Berger, A. Schier, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2001**, 20, 418.

combinaison des substituants sur le germanium pour la stabilisation et le choix de l'agent d'oxydation sont les facteurs limitants.

II.3. Les résultats issus des calculs théoriques

L'étude de l'effet de la présence d'un halogène sur la stabilité de la germanone HXGe=O ($\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) par rapport à ses isomères possibles [133], suggère que plus le substituant halogéné est électronégatif, plus l'hydroxygermylène XGeOH est stabilisé par rapport à la germanone correspondante. Les conformations cis et trans de cet hydroxygermylène XGeOH sont de stabilités similaires et supérieures à celles des isomères HGeOX (ces derniers ayant peu de possibilité d'être observés expérimentalement).

Une étude théorique concerne la stabilité relative des isomères $\text{X}_2\text{Ge=O}$ et XGeOX [134] : si les germylènes HGeOH et MeGeOMe sont plus stables que les germanones correspondantes $\text{H}_2\text{Ge=O}$ et $\text{Me}_2\text{Ge=O}$, la disubstitution par des halogènes renverse les stabilités relatives des deux isomères et plus l'halogène est électronégatif, plus la germanone $\text{X}_2\text{Ge=O}$ est stable. En particulier, la substitution par le fluor (liaisons Ge-F fortes) peut considérablement stabiliser la germanone $\text{F}_2\text{Ge=O}$ face à son isomère FGeOF d'un point de vue cinétique et thermodynamique.

Enfin, pour que les dérivés $\text{R}_2\text{M=O}$ (où M est un métal du groupe 14) soient observés en phase condensée, une stabilisation cinétique est requise avec l'utilisation de groupes R encombrants comme protecteurs stériques. Malgré tout, les 1,3-dioxa-2,4-dimétalétanes $(\text{R}_2\text{MO})_2$, formes dimères des métallanones, sont généralement énergétiquement plus stables que la forme monomère.

Les quatre liaisons $\sigma_{\text{M-O}}$ sont en effet stabilisées par de fortes interactions intramoléculaires électrostatiques [135]. La seule exception est le plomb où la structure HPbOH est préférée au trimère $(\text{H}_2\text{PbO})_3$, ou au dimère $(\text{H}_2\text{PbO})_2$ [136].

Par ailleurs, dans le cas du germanium, notre équipe peut apporter un début de réponse à cette compétition hydroxygermylène / germanone. Rappelons en effet que nous avons stabilisé le premier hydroxygermylène sous la forme d'un complexe avec le tungstène [111c].

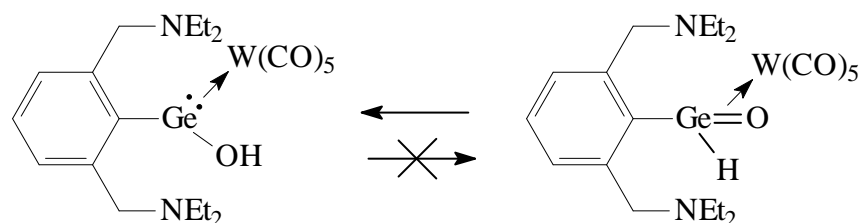
[133] C. -L. Lin, M. -D. Su, S. -Y. Chu, *Chem. Phys.*, **1999**, 249, 145.

[134] C. -L. Lin, M. -D. Su, S. -Y. Chu, *Chem. Commun.*, **1999**, 2383.

[135] J. Kapp, M. Remko, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 4241.

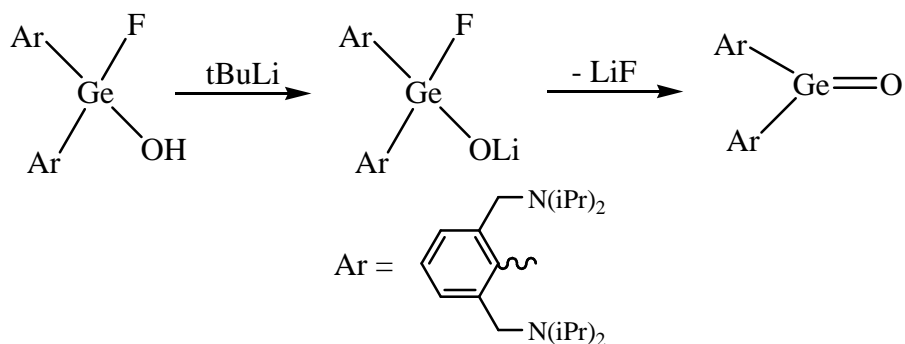
[136] J. Kapp, M. Remko, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 5745.

Ce résultat montre qu'en présence de groupements donneurs (liaisons datives N→ Ge) et sous forme complexée, la structure hydroxygermylène est privilégiée par rapport à la structure germanone:



III. Vers la synthèse d'une germanone $\text{Ar}_2\text{Ge}=\text{O}$ [Ar = 2,6- $(\text{CH}_2\text{NiPr}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$]

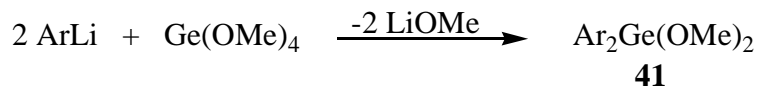
Afin d'envisager la synthèse d'une germanone, nous avons expérimenté une méthode inédite d'accès à ce type de dérivé. Il s'agit d'une réaction de déhydrofluoration d'un fluorohydroxygermane à l'aide d'un organolithien, le tert-butyllithium. La synthèse proposée est la suivante :



Un substituant présentant à la fois un fort encombrement stérique et un important pouvoir chélatant a été choisi pour favoriser la stabilisation de la germanone.

III.1. Synthèse du précurseur $\text{Ar}_2\text{Ge}(\text{OMe})_2$

Le diméthoxygermane $\text{Ar}_2\text{Ge}(\text{OMe})_2$ **41** est synthétisé par réaction de substitution nucléophile à partir du tétraméthoxygermane $\text{Ge}(\text{OMe})_4$ et de deux équivalents de lithien ArLi :



Le composé **41** a été structuralement caractérisé par une étude de diffraction des rayons X.

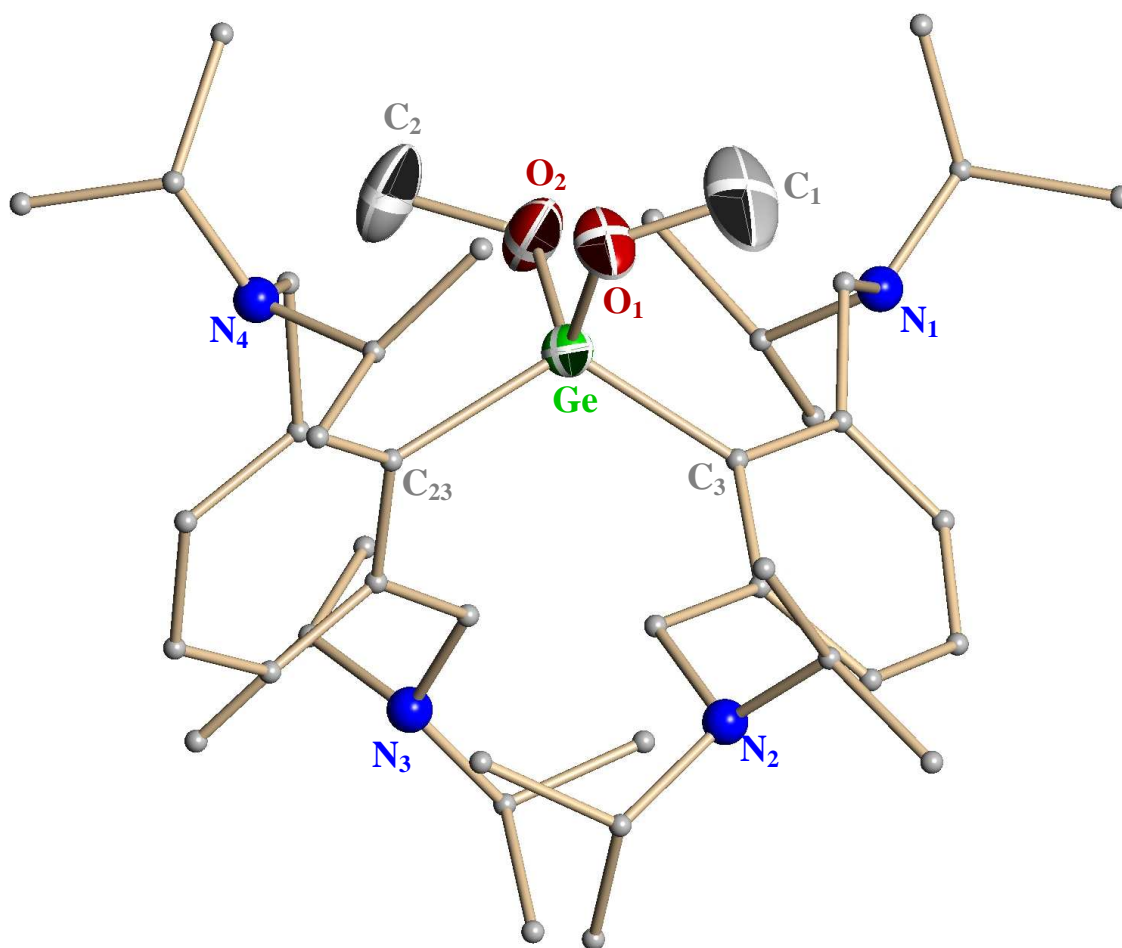


Figure 55 : structure à l'état solide de **41**

Une remarque que nous pouvons faire sur la structure est qu'une liaison Ge-O est relativement courte (1,752(6) Å) comparée à l'autre, ce qui semble indiquer la présence de contraintes stériques et une absence de symétrie.

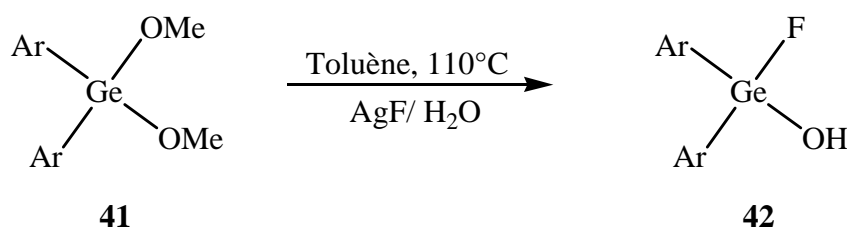
Ge-C(3)	1,997(6) Å	C(3)-Ge-(O1)	107,5(3)°
Ge-C(23)	1,939(7) Å	C(23)-Ge-O(2)	105,8(3)°
Ge-O(1)	1,752(6) Å	O(1)-Ge-O(2)	106,64(9)°
Ge-O(2)	1,801(5) Å	C(23)-Ge-C(3)	116,49(8)°

Tableau 33 : longueurs et angles de liaison caractéristique pour **41**

Pour réaliser la fluoration de **41**, des précédents travaux [63] de l'équipe ont montré que le fluorure d'argent AgF donne de meilleurs résultats que HF, SbF₃ et Me₃SnF.

III.2. Synthèse du fluorohydroxygermane Ar₂Ge(F)OH **42**

L'utilisation de AgF, comme agent de fluoration, permet d'obtenir uniquement le fluorohydroxygermane **42** avec un excellent rendement.



La réaction se déroule en chauffant le milieu réactionnel au reflux du toluène (110°C) pendant 6h. L'apparition de la fonction hydroxyle a pour origine l'ajout d'un équivalent d'eau dans la solution de toluène utilisée.

Le fluorohydroxygermane **42** présente une certaine acidité puisque le proton OH apparaît très déblindé à 9,72 ppm dans le spectre RMN ¹H. La présence de l'atome de fluor qui possède un fort effet électronique attracteur permet d'expliquer cette étonnante acidité, bien supérieure à celle observée pour le complexe hydroxygermylène-tungstène ArGeOH·W(CO)₅ [111c].

Par ailleurs, du fait de la prochiralité de l'atome de germanium, le signal des protons benzyles CH₂ inéquivalents apparaît en RMN ¹H sous la forme d'un système AB parfaitement défini.

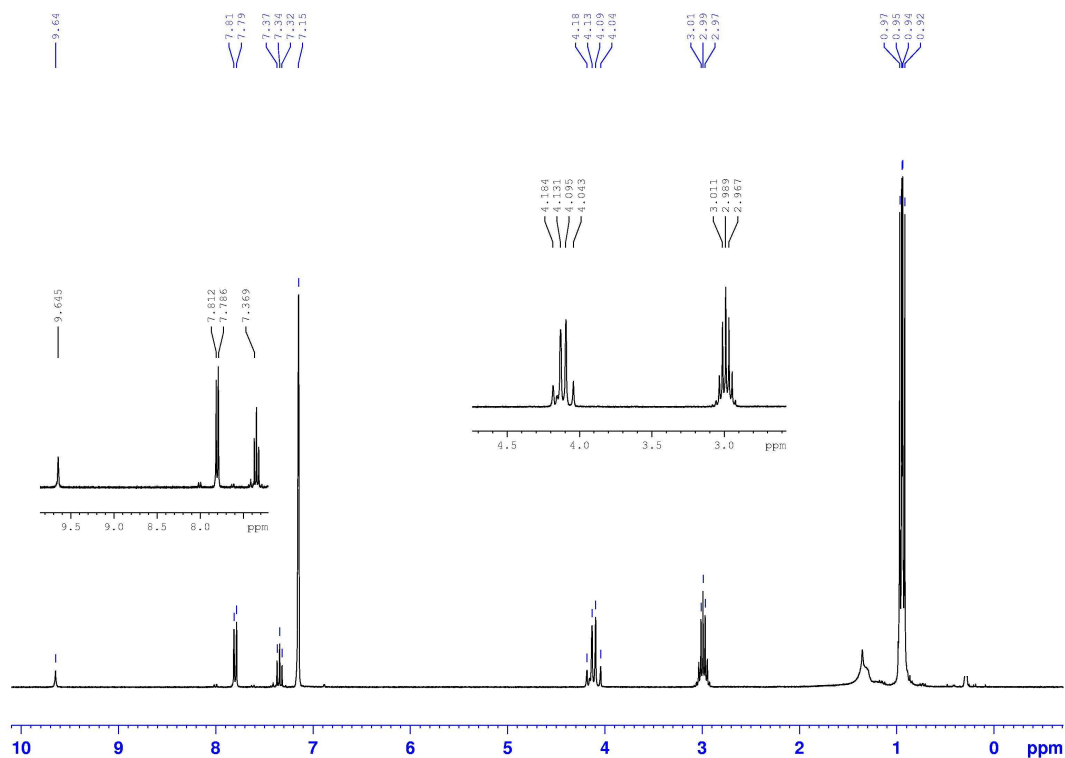


Figure 56 : Spectres RMN ¹H du composé **42**

Cette diastéréotopie provient de la coordination N→H due au fort caractère acide du proton de la fonction alcool et qui a été établie en solution par le spectre infrarouge où l'on observe une absorption associée à 3638 cm⁻¹.

Une analyse par diffraction des rayons X de la structure de **42** nous confirme cette interaction mettant en jeu l'hydrogène de la fonction alcool dans ce fluorohydroxygermane.

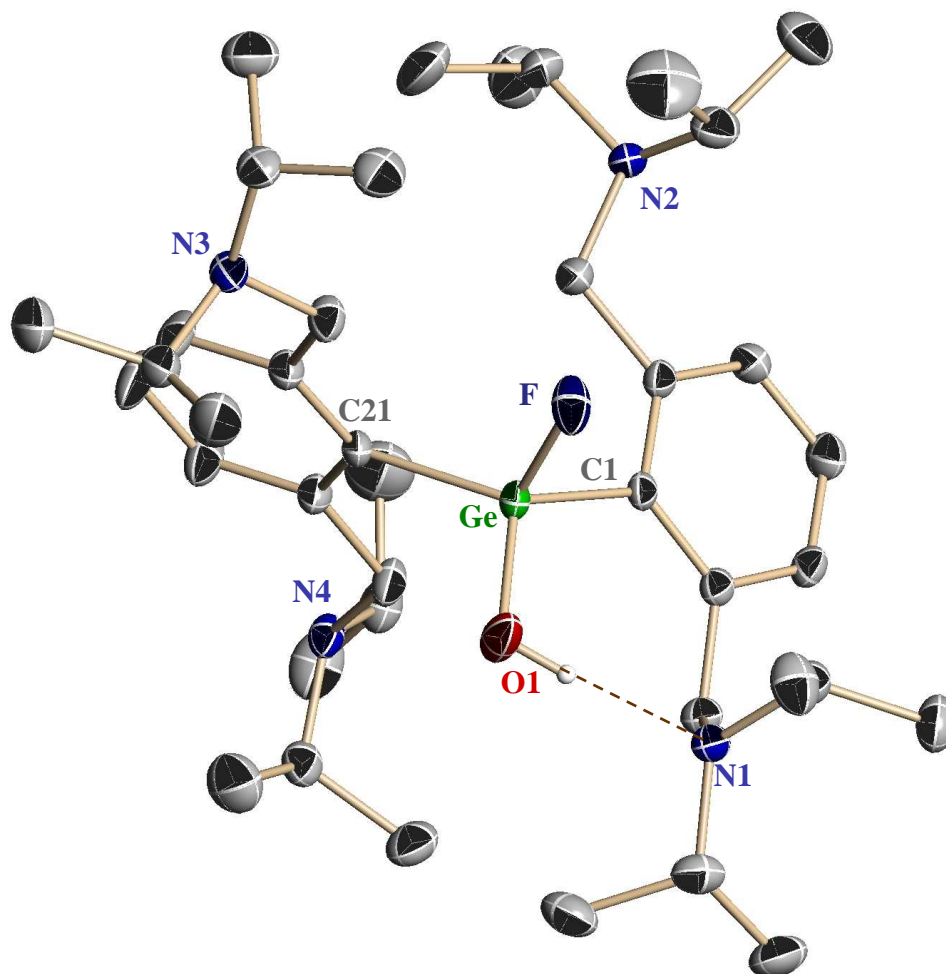


Figure 57 : structure à l'état solide de **42**

Ge-Cl	1,9611(16) Å	C1-Ge-O1	114,71(6)°
Ge-C21	1,9513(15) Å	C21-Ge-F	110,62(6)°
Ge-F	1,7543(10) Å	C1-Ge-F	100,56(6)°
Ge-OH	1,7363(12) Å	C21-Ge-O1	108,29(6)°
N1..HO	1,886 Å	O1-Ge1-F1	104,80(6)°

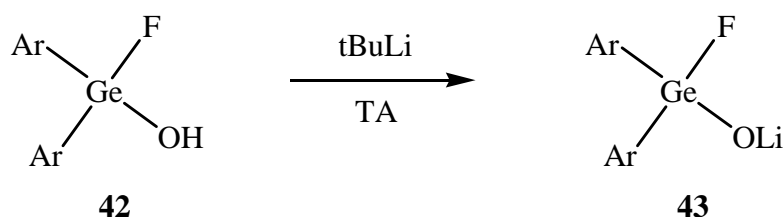
Tableau 34 : longueurs et angles de liaison caractéristique pour **42**

La liaison simple germanium-oxygène (1,7363(12) Å) se situe dans la moyenne basse des simples liaisons Ge-O (1,75- 1,85 Å). Le proton de la fonction alcool est bien impliqué dans une liaison hydrogène avec l'atome d'azote comme le montre la distance N(1)...H (1,886 Å), à l'état solide. Mais le système est dynamique en solution, et implique les quatre atomes d'azote des bras.

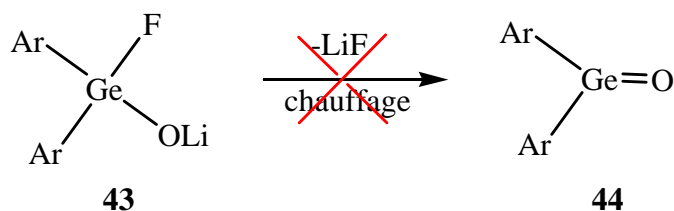
En ce qui concerne la liaison Ge-F (1,7543(10) Å), elle est légèrement plus courte que la norme établie par K. Baines [9] (1,82-1,84 Å), mais se rapproche des valeurs publiées récemment pour plusieurs composés fluorés structurellement décrits (1,78 Å et 1,783 Å) [137, 138].

III.3. Synthèse de $\text{Ar}_2\text{GeF}(\text{OLi})$ **43**

L'étude de cette synthèse est menée en tube RMN afin de minimiser au maximum les risques d'hydrolyse. Le lithio-germanolate **43** est obtenu par action d'un équivalent de tert-butyllithium sur le fluorohydroxygermane **42**. La réaction se déroule à la température ambiante :



Cependant le départ de LiF n'a pas lieu même en chauffant jusqu'à 70°C; en effet, nous n'observons pas la formation de la germanone **44** souhaitée ni même celle du dimère ou d'un oligomère de formule $(\text{Ar}_2\text{GeO})_n$:



[137] K. Iwanaga, J. Kobayashi, T. Kawashima, N. Takagi, S. Nagase, *Organometallics* **2006**, 25, 3388.

[138] U. Anandhi, P. R. Sharp, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 3521.

Par ailleurs, pour la caractérisation de ce lithien **43**, nous avons réalisé des expériences de RMN dynamique à la fois en ^1H et en ^{19}F . En montant en température, nous observons un affinement du système AB des deux protons benzyles (Figure 58). En effet, le spectre de RMN ^1H à TA présente des signaux relativement larges, surtout pour les protons benzyliques.

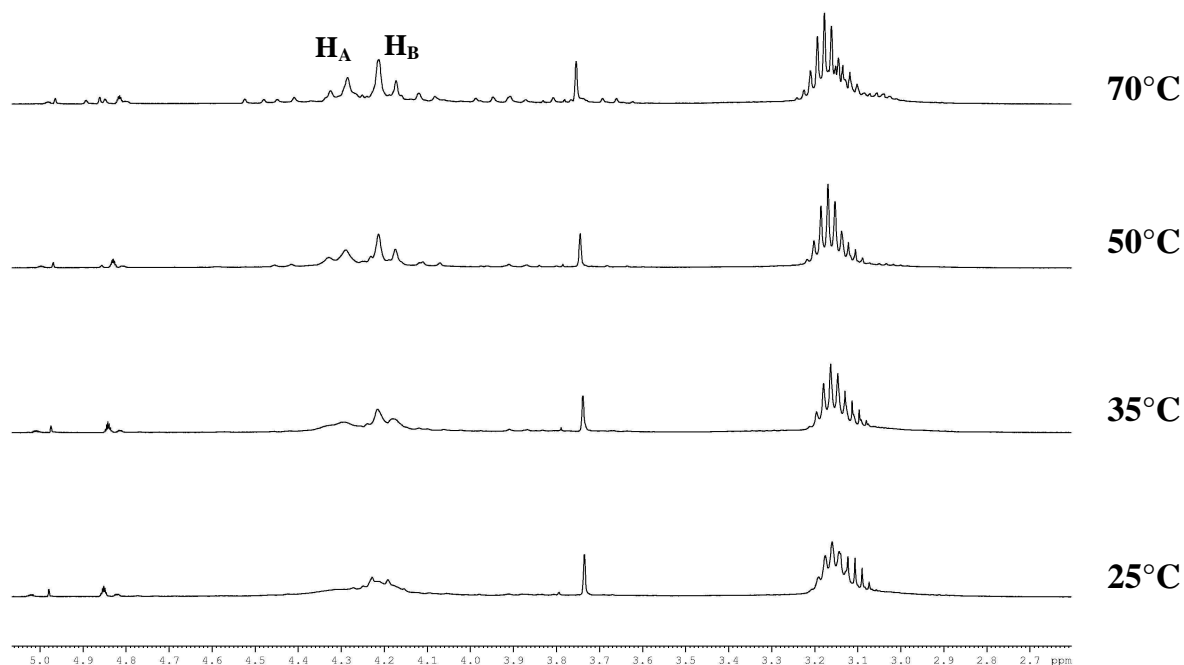


Figure 58 : spectre RMN ^1H dynamique du composé **43**

De plus, le spectre en RMN ^{19}F indique la disparition du signal du fluorohydroxygermane **42** à -138 ppm et l'apparition d'un nouveau signal large à -128 ppm attribué au composé **43**. Nous verrons plus loin, que l'élargissement des signaux en RMN ^{19}F peut être interprété comme résultant d'un allongement de la liaison Ge-F, avec une augmentation de la densité électronique sur l'atome de fluor.

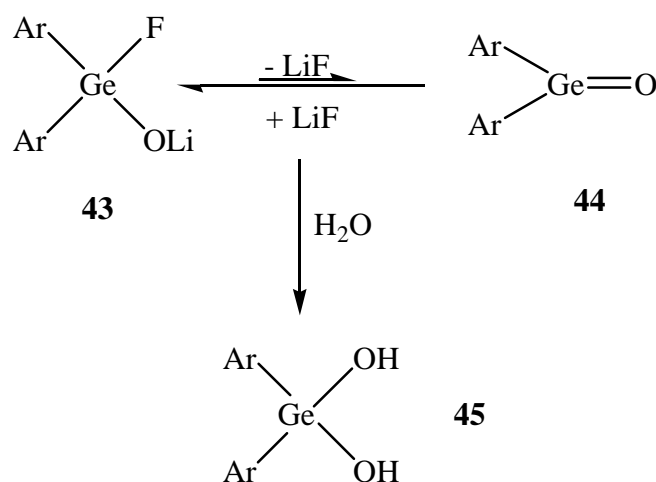
Ce fluorogermanolate de lithium **43** s'est avéré être extrêmement sensible à l'oxydation et à l'hydrolyse. Cependant, il est parfaitement stable sous atmosphère inerte (tube scellé).

IV. Réactivité du lithien $\text{Ar}_2\text{GeF}(\text{OLi})$

Dans les paragraphes suivants, nous allons présenter diverses réactions impliquant le fluorogermanolate de lithium **43**, afin de mettre en évidence un comportement de type germanone. Pour cela, nous l'écrivons dans les prochaines équations, en équilibre avec la germanone complexée au LiF.

IV.1. Réaction d'hydrolyse

Le dihydroxydiarylgermane $\text{Ar}_2\text{Ge}(\text{OH})_2$ est obtenu presque quantitativement après addition d'une quantité stoechiométrique d'eau :



La formation de **45**, véritable « hydrate de germanone » peut être, dans sa formule, considéré comme le résultat de l'addition d'une molécule d'eau à la germanone **44**.

Les gem-diols tels le composé **45** sont peu nombreux dans la littérature. Seulement cinq de formule générale $(\text{R}_2\text{Ge}(\text{OH})_2)$ avec R = alkyl ou aryl) ont été structurellement décrits : $(2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Ge}(\text{OH})_2$ [109], $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OH})_2$ [110, 139], $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_2\text{Ge}(\text{OH})_2$ [140], $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Ge}(\text{OH})_2$ [141], $(\text{Tpp})\text{Ge}(\text{OH})_2$ [142]. Et quatre autres $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{OH})_2$ [143],

[139] H. Puff, S. Franken, W. Schwab, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 254, 33.

[140] C. Glidewell, M.B. Hursthouse, D. Lloyd, K.W. Lumbard, R.L. Short, *J. Chem. Research*, **1986**, 400, 3319.

[141] C. Hung-Cheh, L. Su-Mi, U. Chuen-Her, *Acta Cryst.*, **1992**, C48, 991.

[142] S-J. Lin, Y-J. Chen, J-H. Chen, F-L. Liao, S-L. Wang, S-S. Wang, *Polyhedron* **1997**, 16, 2843.

[143] G. Duverneuil, P. Mazerolles, E. Perrier, *Appl. Organometal. Chem.*, **1994**, 8, 119.

(2,6-Me₂C₆H₃)₂Ge(OH)₂ [144], (C₆Cl₅)₂Ge(OH)₂ [145] et Tbt(Tip)Ge(OH)₂ [127] ont été uniquement caractérisés par les méthodes spectroscopiques usuelles.

En RMN ¹H, le composé **45** ne possède plus de système AB pour les protons benzyles mais un singulet à 4,12 ppm. En effet, l'atome de germanium n'est plus chiral et la coordination des atomes d'azote sur le germanium n'existe plus. La molécule possède un axe de symétrie C₂.

Ce qui est confirmé par l'étude de diffraction des rayons X de **45**.

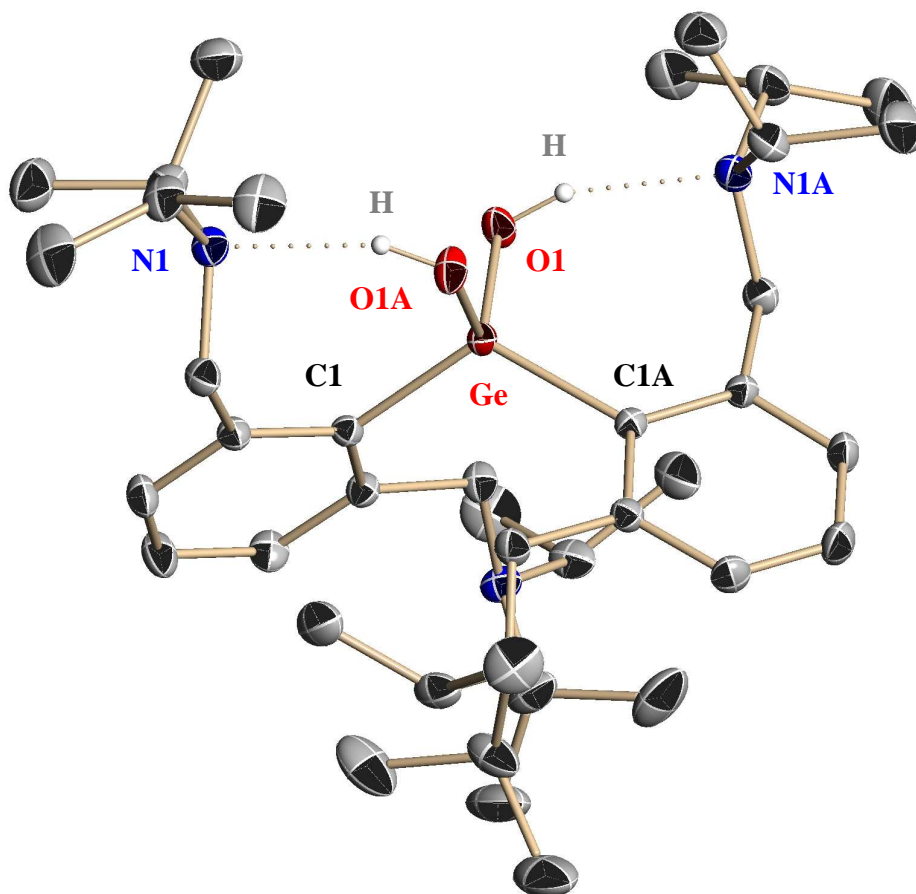


Figure 59 : structure à l'état solide de **45**

[144] S. Masamune, Y. Hanzawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 6136.

[145] L. Fajari, J. Carilla, L. Julia, J. Riera, A. Parraga, M. Coll, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *474*, 89.

Ge-O(1), Ge-O(1)A	1,752(2) Å	C(1)-Ge-O(1)A, C(1)A-Ge-(O1)	112,80(8)°
Ge-C(1), Ge-C(1)A	1,966(8) Å	C(1)-Ge-O(1), C(1)A-Ge-(O1)A	102,42(8)°
N(1)···H, N(1)A···H	1,936 Å	O(1)-Ge-O(1)A	107,89(4)°
N(1)A···O(1), N(1)···O(1)A	2,737 Å	C(1)-Ge-C(1)A	118,46(1)°

Tableau 35: longueurs et angles de liaison caractéristiques pour **45**

La liaison Ge-O (1,752 Å) est légèrement plus courte que la distance usuelle observée pour ce type de composés [9]. Cela peut s'expliquer par l'encombrement stérique des deux ligands aryles et par les deux liaisons hydrogènes intramoléculaires entre l'hydrogène des fonctions alcool et les atomes d'azote. Cette distance est même la plus courte liaison Ge-O des cinq gem-diols dont la structure a été décrite : 1,783 Å pour *t*-Bu₂Ge(OH)₂ [110, 139], 1,792 Å pour (2,6-Mes₂C₆H₃)₂Ge(OH)₂ [109], 1,809 Å pour (Tpp)Ge(OH)₂ [142], 1,779 Å pour [(Me₃Si)₂N]₂Ge(OH)₂ [140] et 1,793 Å pour HN(CH₂CH₂O)₂Ge(OH)₂ [141] proche de l'autre distance Ge-O des deux derniers germanediols, respectivement 1,751 Å et 1,762 Å (Tableau 36).

R	2,6- (iPr ₂ NCH ₂) C ₆ H ₃ (45)	<i>t</i> -Bu	2,6-Mes ₂ C ₆ H ₃	(Me ₃ Si) ₂ N	HN(CH ₂ C H ₂ O) ₂	(Tpp)
Ge-O	1,7522	1,783	1,802- 1,782	1,779- 1,751	1,793- 1,762	1,809
Ge-C	1,9668	1,953	1,978	-	-	
C-Ge-C	118,46	121,8	122,3	-	-	
O-Ge-O	107,84	103,04	105,31	110,4	96,80	180,0

Tableau 36 : longueurs de liaison (Å) et angles (deg) des germanediols structuralement caractérisés

En ce qui concerne la longueur de la liaison Ge-C (1,966 Å) dans le composé **45**, elle est proche de la moyenne des longueurs de liaisons observées pour les autres gem-diols. Pour **45**, l'angle C-Ge-C (118,46°) est sensiblement plus petit que dans *t*-Bu₂Ge(OH)₂ (121,8°) et dans (2,6-Mes₂C₆H₃)₂Ge(OH)₂ (122,3°). Cette même différence est présente au niveau de l'angle O-Ge-O : **45** possède l'angle le plus grand (107,84°) par rapport aux deux autres

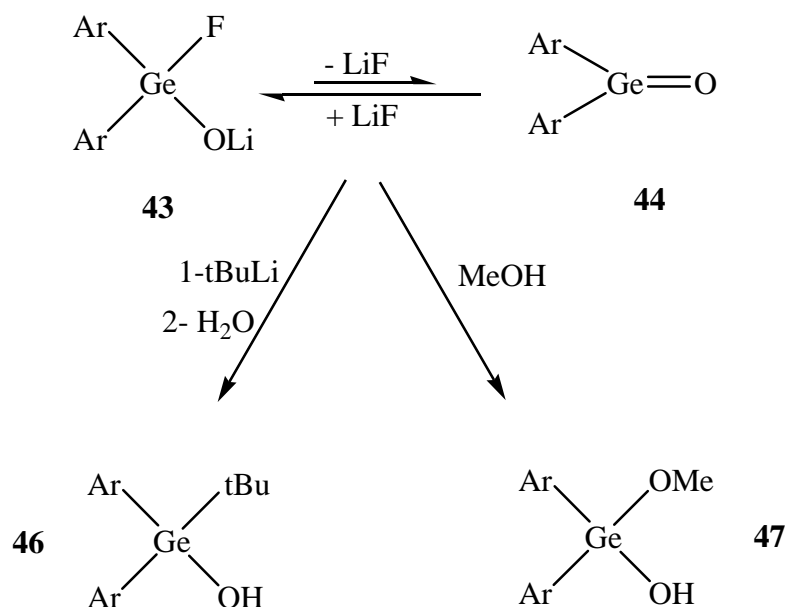
structures dans laquelle cet angle a été mesuré (Tableau 36), respectivement $103,04^\circ$ et $105,31^\circ$.

Dans le gem-diol **45**, la distance N...H ($1,936 \text{ \AA}$) est nettement plus courte que la distance de Van der Waals pour une telle liaison N...H-O ($2,75 \text{ \AA}$) [146] et indique une forte interaction qui conduit à la forme bicyclique monomérique.

Si nous comparons les composés **41** et **45** qui diffèrent par la présence de groupements méthoxy dans **41** au lieu de groupements hydroxy dans **45**, l'absence de liaison hydrogène, dans **41** fait que l'angle O-Ge-O est plus petit ($106,64(9)^\circ$) que dans **45** ($107,84^\circ$). Par contre, l'angle C-Ge-C est plus petit ($116,49(8)^\circ$).

IV.2. Réactivité de type germanone

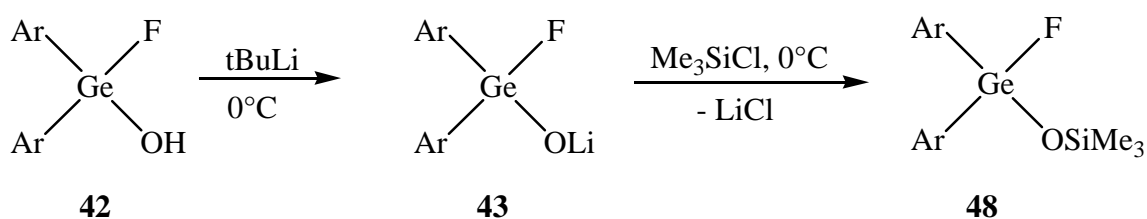
Afin de s'assurer que le fluorohydroxygermanolate de lithium **43** constituait bien un équivalent synthétique de la germanone **44**, nous avons réalisé deux autres réactions de caractérisation. L'attaque nucléophile de l'anion tertio-butyle suivie de l'hydrolyse d'une part puis la méthanolyse directe, d'autre part.



[146] W.C. Hamilton, J.A. Ibers, *Hydrogen Bonding in Solids*; W.A. Benjamin, New York, **1968**, p 16.

L'addition nucléophile d'un équivalent de tBuLi à la température ambiante sur le dérivé **43** conduit, après hydrolyse au germanol **46** avec un rendement de 60%. Par ailleurs, l'addition d'un équivalent de méthanol à **43** nous permet d'isoler le méthoxygermanol **47** avec un rendement de 80%, toujours à température ambiante. Une réactivité de germanone avec de l'éthanol a été décrite dans la littérature [126b], mais à haute température (130°C).

Cependant nous avons vérifié, qu'à 0°C nous n'observons pas de réactivité de type germanone qui se déroule vers 10°C. En effet, l'addition de méthanol sur **43** à 0°C conduit exclusivement au fluorohydroxygermane **42**. Si nous piégeons cette même réaction, toujours à 0°C avec le chlorotriméthylsilane, nous obtenons quantitativement le fluorosiloxygermane **48**.

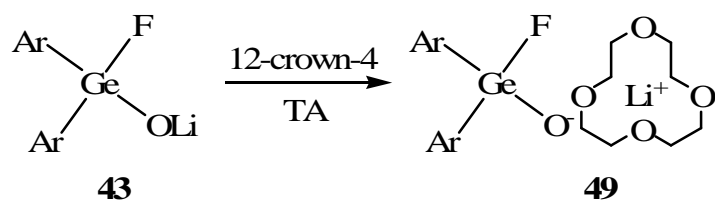


Cette réactivité caractéristique nous permet de présenter $\text{Ar}_2\text{GeF(OLi)}$ **43** comme un équivalent synthétique de germanone. A la température ambiante, on peut considérer ce composé comme étant une germanone complexée par le fluorure de lithium.

Il n'a pas été possible d'obtenir un monocristal de **43** du fait de son extrême sensibilité vis à vis de l'oxygène et de l'hydrolyse. Cependant, nous avons exalté son caractère de germanone en chélatant le lithium par un éther-couronne afin de favoriser la décomplexation du lithium et le départ de LiF.

V. Synthèse du complexe $\text{Ar}_2\text{Ge(F)OLi}$ -éther couronne

Pour cela, nous avons utilisé comme agent chélatant le 1,4,7,10-tétraoxacyclododécane (12-crown-4) dont la structure est adaptée pour crypter spécifiquement le cation Li^+ . L'addition d'une quantité stoechiométrique d'éther couronne sur une solution du lithiogermanolate **43** conduit presque quantitativement au complexe **49** :



En RMN ^1H , les signaux des protons benzyles résonnent toujours sous la forme d'un système AX caractéristique (Figure 60). Mais ces signaux sont clairement observables à la température ambiante à la différence du composé **43**. Le même commentaire peut être fait pour les protons aromatiques.

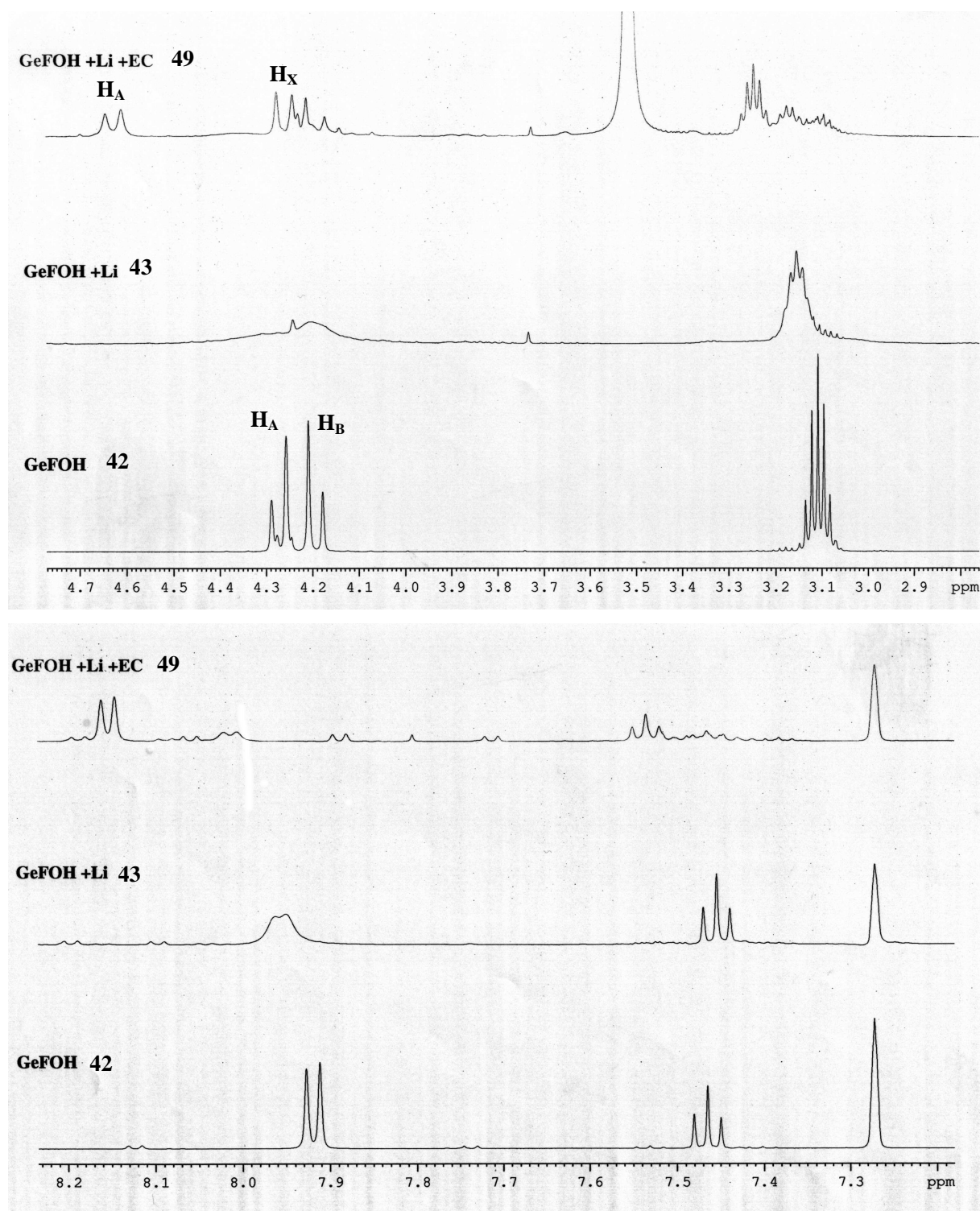


Figure 60 : Spectres RMN ^1H des composés **42**, **43** et **49**

En RMN ^{19}F , les composés **42** et **48** résonnent sous la forme de singulets à $-138,03$ ppm et à $-139,20$ ppm ce qui correspond à des déplacements chimiques standards pour ces

types de composés. Cependant le composé **43** possède un signal plus large et plus déblindé à -129,37 ppm (Figure 61).

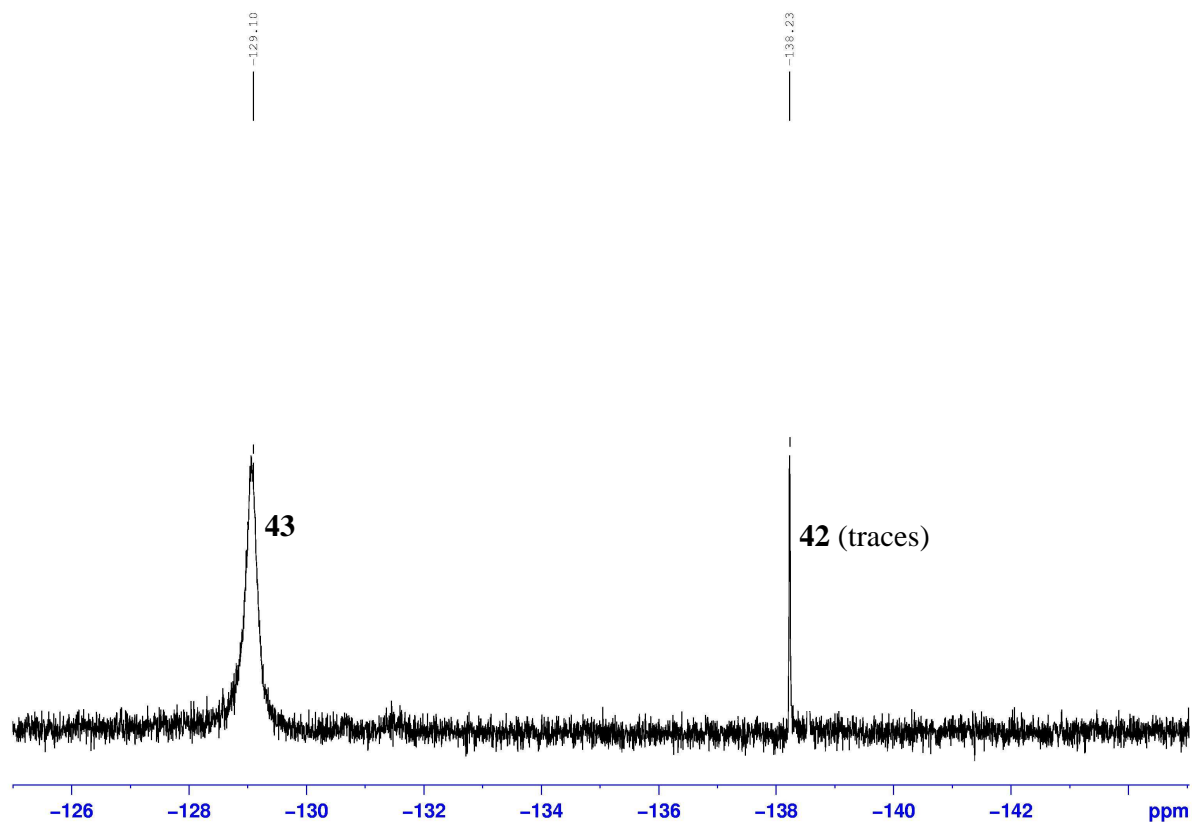


Figure 61 : Spectre RMN ^{19}F de complexe **43**

Cette différence de plus de 10 ppm peut s'expliquer par l'allongement de la liaison Ge-F et l'augmentation de la densité électronique sur le fluor. Lorsque l'éther couronne est additionné, le signal devient si large qu'il n'est plus observable. Ce phénomène est connu et a été observé dans le cas d'anions fluorures peu complexés (« naked fluorine ») [147]. Cela suggère qu'en solution, le fluor s'éloigne du germanium, et le composé **49** peut être ainsi décrit comme une germanone complexée par le fluorure de lithium.

La germanone est ainsi stabilisée thermodynamiquement par cette complexation.

Au niveau de la réactivité, si un équivalent d'eau est additionné à **49** nous obtenons uniquement et logiquement le gem-diol **45**.

Une analyse obtenue par diffraction des rayons X de **49** nous a permis de confirmer la structure de ce complexe éther couronne-germanolate de lithium.

[147] J.M. Miller, J.H. Clark, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1982**, 1318.

Dans cette structure, il y a en fait un axe d'ordre 2 qui passe par le germanium. Cette symétrie est à l'origine d'un désordre au niveau des atomes de lithium, d'oxygène et de fluor. Ainsi, il y a pour ces atomes deux possibilités, au niveau des positions, ayant chacune 50% de probabilité. Il est possible d'attribuer les bonnes positions relatives des atomes d'oxygène et de fluor, par contre ce n'est pas aussi simple pour l'atome de lithium.

Pour cela il est nécessaire de regarder en détail la géométrie autour du germanium (Figure 62).

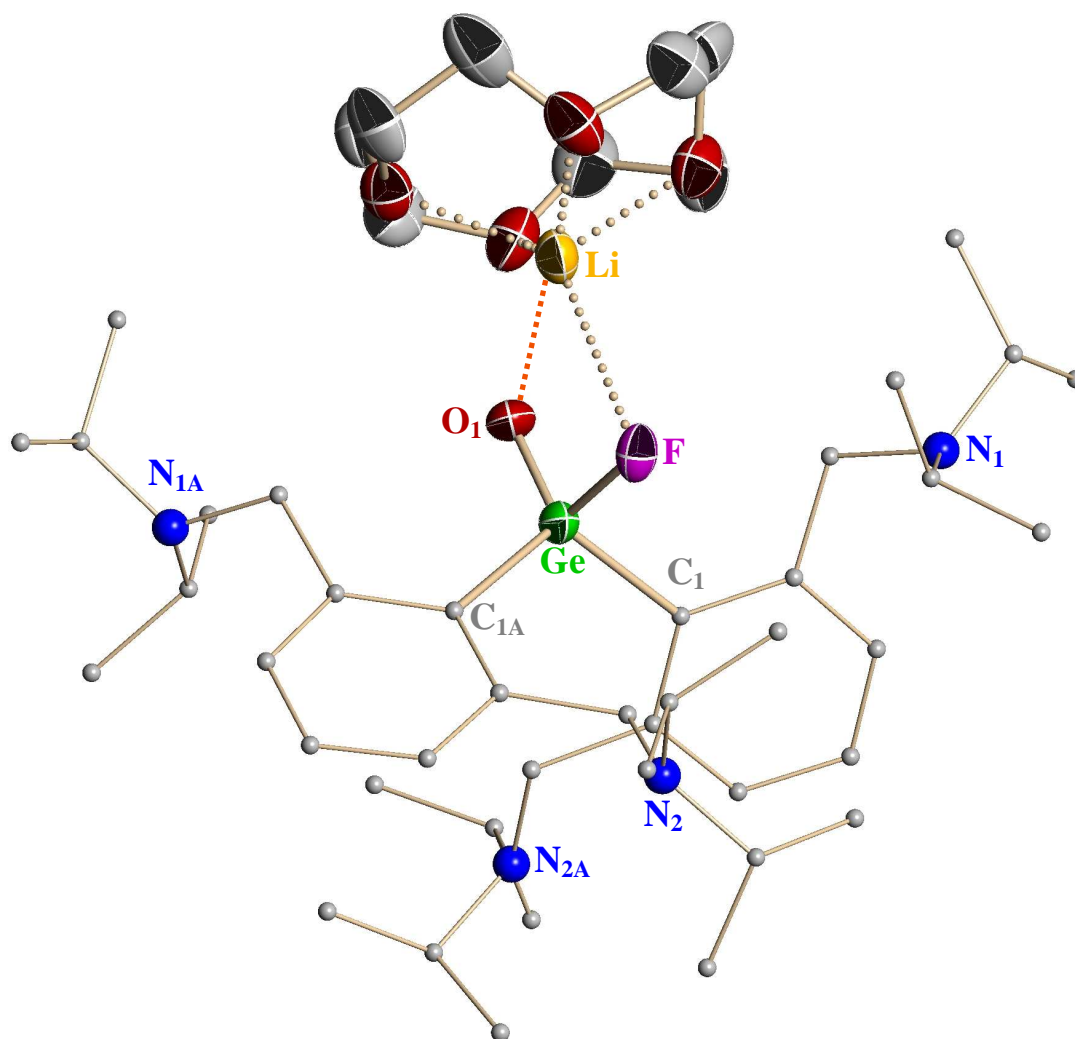


Figure 62 : structure à l'état solide de **49**

Ge-O(1) Ge-O(1)#1	1,607(5) Å	O(1)-Ge-F(1) O(1)#1-Ge-F(1)#1	106,4(3)°
Ge-F(1) Ge-F(1)#1	1,911(4) Å	O(1)-Ge-F(1)#1 O(1)#1-Ge-F(1)	43,8(2)°
Ge-C(1) Ge-C(1)#1	1,977(4) Å	O(1)-Ge-C(1)# O(1)#1-Ge-C(1)	115,9(2)°
Ge-Li(1) Ge-Li(1)#1	3,135(12) Å	F(1)-Ge-C(1) F(1)#1-Ge-C(1)#1	94,32(18)°
O1-Li1		O(1)-Ge-C(1) O(1)#1-Ge-C(1)#1	120,0(2)°
		O(1)-Ge-O(1)#1	62,5(4)°
		F(1)#1-Ge-F(1)	150,2(3)°

Tableau 38 : longueurs et angles de liaison caractéristique pour **49**

La liaison Ge(1)-F(1) (1,911(14) Å) est nettement plus longue que celle observée dans le fluorohydroxygermane **42** (1,753(10) Å) de départ. Par ailleurs, en regardant les atomes C(1), C(1A) et O(1), la somme des angles autour du germanium est de 349,5° ce qui est proche de la valeur standard (360°) pour une structure plane.

Mais la donnée la plus importante concerne la liaison Ge-O qui est en fait la liaison germanium-oxygène la plus courte jamais rapportée dans la littérature. La valeur de 1,607(5) Å pour Ge-O est en accord avec une longueur de liaison double germanium-oxygène, une simple liaison étant comprise entre 1,75 et 1,85 Å [9].

Des calculs théoriques ont montré un raccourcissement de 8 à 10 % concernant les doubles liaisons M=E (M = C, Si, Ge, Sn; E = O, S, Se, Te) par rapport aux simples liaisons correspondantes [148]. Dans notre cas, la distance Ge-O est même plus courte que la double liaison prédite par N. Tokitoh et al. (1,634 Å) pour H₂Ge=O [148].

Les données de RMN ¹⁹F, la longue liaison Ge-F et l'extraordinaire courte liaison Ge-O, nous permettent de raisonnablement postuler que l'atome de lithium Li(1A), qui est le plus proche de l'atome de fluor, est le bon choix dans la structure.

[148] H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, S. Nagase, M. Goto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 11096.

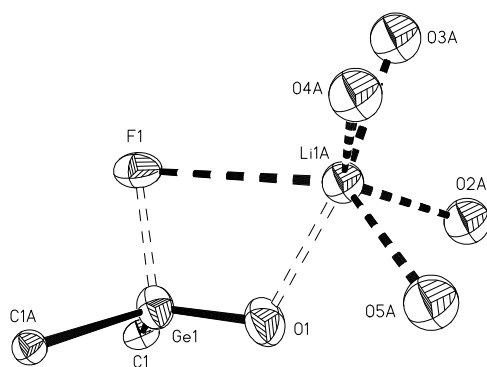


Figure 63 : RX simplifié de **49**

Sur cette vue simplifiée, on peut donc mieux visualiser la complexation de la germanone par LiF-éther couronne.

VI. Conclusion

Si la réaction de déhydrofluoruration d'un fluorohydroxygermane ne permet pas d'accéder directement à la germanone, le fluorogermanolate de lithium $\text{Ar}_2\text{Ge}(\text{F})\text{OLi}$ **43** peut être présenté comme son équivalent synthétique sous la forme d'un complexe avec LiF. Les réactions avec l'eau, le tert-butyllithium et le méthanol révèlent une réactivité de type germanone. La complexation avec le fluorure de lithium peut être interprétée comme une stabilisation thermodynamique de la germanone. Le caractère polaire de la liaison germanium-oxygène est accentué par l'effet électronique du fluor qui augmente l'électrophilie de l'atome de germanium et favorise les réactions d'additions nucléophiles.

L'utilisation de l'éther couronne (12-crown-4), comme agent de chélation du cation Li^+ renforce le comportement « germanone » du complexe, et nous a permis de caractériser structuralement un complexe de germanone.

La valeur observée de 1,607(5) Å pour la liaison Ge-O est une valeur en adéquation parfaite avec celle attendue pour une double liaison Ge=O. Cette longueur de liaison Ge-O est la plus courte jamais reportée dans la littérature.

Ces résultats nous encouragent donc à poursuivre dans cette voie en augmentant, la stabilisation cinétique par des substituants plus encombrants, on devrait par ailleurs améliorer nos chances d'isoler une germanone stable, par notre méthode.

Cependant le travail reste en cours concernant la suite de la réactivité, inscrite dans la stratégie de synthèse, type « Colvin », afin d'accéder aux germa-alcynes.

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail a été d'obtenir une triple liaison germanium-carbone qui reste à ce jour inconnue. Pour cela, notre stratégie de synthèse a été de générer un germylène-carbène, isomère structural d'un germyne, par décomposition photochimique d'un diazogermylène.

Afin de stabiliser une telle espèce, nous avons dans un premier temps opté pour une stabilisation thermodynamique en utilisant des effets électroniques, ceci en s'appuyant sur des calculs théoriques. Cette voie ne nous a pas permis d'obtenir le diazogermylène oxygéné attendu. Comme souvent pour isoler des composés à liaisons multiples du groupe 14, ce sont les stabilisations cinétiques qui permettent d'obtenir les meilleurs résultats. Ainsi, nous avons allié les effets stériques et électroniques avec notre ligand : le 2-(diisopropylamino)méthyl-4,6-di-tert-butylphényl. Nous avons mis en évidence la formation d'un germyne issu de la photolyse du diazogermylène correspondant, que nous avons piégé chimiquement.

Par ailleurs, nous avons obtenu une famille de composés inédite alliant à la fois la fonction diazoïque et une double liaison germanium-élément du groupe 16, nous permettant d'envisager une nouvelle voie vers le germyne par une réaction de type Colvin. Cependant, l'étude des premiers comportements photochimique et thermique conduit à des issues différentes, mais toutefois intéressantes pour la suite.

Enfin, en vue de stabiliser différemment la triple liaison germanium-carbone, une autre approche a été étudiée avec la complexation du diazogermylène à un métal de transition : le tungstène pentacarbonyle. Ces premiers essais ont montré, que lors de la photolyse, il y avait simultanément départ de N_2 et formation du germyne, mais également décomplexation. Le choix du métal paraît donc primordial, et ce travail, très prometteur doit être poursuivi.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous avons exploré une nouvelle voie d'accès aux germanones. L'obtention de cette première structure de germanone complexée par le fluorure de lithium est un fait très important. D'une part, pour la chimie de ces nouvelles espèces, que sont ces analogues lourds des cétones, mais également pour notre stratégie de synthèse du germa-alcyne, par l'utilisation de la réaction de Colvin.

A la vue de l'ensemble de ce travail, il paraît nécessaire d'augmenter la stabilisation cinétique de nos structures. Pour cela, si le ligand sur le germanium s'est avéré un bon choix, il va falloir introduire sur la fonction diazoïque des groupements plus encombrants.

La complexation de ces nouveaux diazogermylènes sur des métaux de transition est par ailleurs une voie d'accès très prometteuse à ces triples liaisons, tout comme la nouvelle stratégie de synthèse abordée, par la réaction de Colvin.

Partie expérimentale

I. Procédures générales

I.1. Préparation

Les composés synthétisés étant sensibles à l'oxygène et à l'hydrolyse, toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère inerte d'argon ou d'azote secs à l'aide d'une rampe à vide en utilisant la technique standard des «Schlenks». Tous les solvants ont été distillés avant utilisation, les plus couramment employés comme l'éther et le tétrahydrofurane (THF) sur LiAlH_4 , le pentane et le toluène sur sodium métal. Le complexe GeCl_2 -dioxane a été préparé selon la méthode décrite dans la littérature.

I.2. Appareillage

Les composés décrits ont été caractérisés à l'aide des techniques habituelles:

- Les spectres de RMN ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker AC 200 et Bruker Avance 300; 400 et 500. Le type de noyau étudié, la fréquence et le solvant utilisés sont indiqués pour chacun des composés. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en parties par million (ppm) avec les références externes suivantes: SiMe_4 (TMS) pour les RMN ^1H , ^{13}C et ^{29}Si , CFCl_3 pour la RMN ^{19}F .
- Les spectres de masse par impact électronique à 70 eV ou par ionisation chimique (CH_4 ou NH_3) ont été respectivement obtenus sur les spectromètres Hewlett Packard 5989A et Nermag R10-10H.
- Les spectres IR ont été réalisés sur un spectromètre Perkin-Elmer série 1600 à transformée de Fourier.
- Les spectres UV ont été effectués sur un spectromètre Hewlett Packard 8453.
- Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un microscope à platine chauffante Leitz Biomed 350, dans des capillaires scellés sous argon.

I.3. Synthèse du dichlorogermylène-dioxane

A une solution de GeCl_4 (128,8 g, 0,60 mol) dans du toluène (80 mL) est ajouté du triéthylsilane (69,85 g, 0,60 mol) et du dioxane (53 mL). Le mélange est chauffé au reflux du toluène pendant 4 jours. Après filtration de GeCl_2 -dioxane, ce dernier est lavé plusieurs fois au pentane puis séché sous vide. (120 g, Rdt = 86 %).

II. Germylènes oxygénés

II.1. Complexes dimésityloxygermylène-amine

II.1.1. Synthèse du dimésityloxygermylène-triéthylamine (1)

Une solution de 2,4,6-triméthylphénol (0,51 g, 3,74 mmol) dans 5 mL de toluène est canulée, sous agitation magnétique, à une solution de GeCl_2 .dioxane (0,43 g, 1,87 mmol) dans 8 mL de toluène. La triéthylamine est ajoutée à la seringue et au goutte à goutte (7,48 mmol, $V = 1$ mL). Il se forme instantanément un précipité blanc de chlorhydrate. La solution reste sous agitation pendant 2h. La solution est filtrée pour éliminer le chlorhydrate. Tout le solvant est évaporé sous vide, une gomme jaune est isolée (0,37g, Rdt = 57 %).

RMN ^1H (250,1 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0,69 (t, $^3J_{\text{H/H}} = 7,5$ Hz, 9H, $\text{CH}_3(\text{Et}_3\text{N})$); 2,20 (s, 6H, p- CH_3); 2,42 (q, $^3J_{\text{H/H}} = 7,5$ Hz, 6H, $\text{CH}_2(\text{Et}_3\text{N})$); 2,51 (s, 12H, o- CH_3); 6,82 (s, 4H, méta-H).

RMN ^{13}C (75,4 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 16,51 (CH_3 , Et_3N); 20,26 (o- CH_3); 20,38 (p- CH_3); 23,07 (CH_2 , Et_3N); 128,59 (2,6-aryl-C); 129,18 (3,5-aryl-C); 132,01 (4-aryl-C); 152,93 (1-aryl-C).

SM-IE (70 eV), m/z (%): 209 [MesOGe^+ , 10%], 135 [MesO^+ , 100%].

II.1.2. Synthèse du dimésityloxygermylène-diéthylamine (2)

Une solution de 2,4,6-triméthylphénol (3,52 g, 25,88 mmol) dans 5 mL de toluène est canulée, sous agitation magnétique, à une solution de GeCl_2 (3,00 g, 12,94 mmol) dans 30 mL de toluène. La diéthylamine est ajoutée à la seringue et au goutte à goutte (5,4 mL, 51,76 mmol). Il se forme instantanément un précipité blanc de chlorhydrate. La solution reste sous agitation durant toute la nuit. La solution est filtrée pour éliminer le chlorhydrate. Tout le solvant est évaporé sous vide, une gomme jaune est isolée (5,26 g, Rdt = 97%).

RMN ^1H (250,1 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0,68 (t, $^3J_{\text{H/H}} = 7,3$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(\text{Et}_2\text{NH})$); 2,21 (s, 6H, p- CH_3); 2,38 (s, 12H, o- CH_3); 2,57 (q, $^3J_{\text{H/H}} = 7,3$ Hz, 4H, $\text{CH}_2(\text{Et}_2\text{NH})$); 6,84 (s, 4H, méta-H).

RMN ^{13}C (62,9 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 8,24(CH_3 , Et_2NH); 20,24(o- CH_3); 20,89 (p- CH_3); 45,42 (CH_2 , (Et_2NH)); 128,48 (2,6-aryl-C); 129,61 (3,5-aryl-C); 137,82 (4-aryl-C); 153,62 (1-aryl-C).

SM-IE (70 eV), m/z (%): 344 [$(\text{MesO})_2\text{Ge}^+$, 10%], 209 [MesOGe^+ , 20%], 119 [Mes^+ , 100%].

II.1.3. Synthèse du dimésityloxygermylène-diisopropylamine (3)

A une solution de dichlorogermylène (1,12 g, 4,84 mmol) dans 20 mL de toluène, maintenue sous agitation magnétique, est canulée une solution de 2,4,6-triméthylphénol (1,32 g, 9,67 mmol) dans 5 mL de toluène. La diisopropylamine est ajoutée au goutte à goutte ($V = 2,72$ mL, 19,35 mmol). Il se forme instantanément le précipité de chlorhydrate d'ammonium. La solution est agitée toute la nuit. Après filtration et évaporation des solvants, une gomme est isolée (1,66 g, Rdt = 50 %).

RMN ^1H (250,1 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 2,12 (s, 6H, p- CH_3); 2,31 (s bosse, 12H, o- CH_3); 6,71 (s, 4H, méta-H).

RMN ^{13}C (250 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 20,08 (o- CH_3); 20,93 (p- CH_3); 128,44 (2,6-aryl-C); 129,24 (3,5-aryl-C); 138,14 (4-aryl-C); 153,45 (1-aryl-C).

L'analyse est conforme au dimère décrit par C. S. Weinert [86j].

II.1.4. Synthèse du dimésityloxygermylène-tétraméthyléthylènediamine (4)

A une solution de dichlorogermylène (2,32 g, 9,98 mmol) dans 30 mL de toluène, maintenue sous agitation magnétique, est canulée une solution de 2,4,6-triméthylphénol (2,72 g, 19,96 mmol) dans 20 mL de toluène. La tétraméthyléthylènediamine est ajoutée à la seringue et au goutte à goutte (6,1 mL, 39,92 mmol). Il se forme instantanément le chlorhydrate d'ammonium. La solution est maintenue sous agitation pendant 16h. Après filtration et évaporation des solvants, une gomme jaune est isolée (4,23 g, Rdt = 92 %).

RMN ^1H (250,1 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 2,05 (s, 12H, CH_3 (TMEDA)); 2,23 (s, 6H, p- CH_3); 2,37 (s, 12H, o- CH_3); 2,40 (s, 4H, CH_2 (TMEDA)); 6,84 (s, 4H, méta-H).

RMN ^{13}C (62,9 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 19,81 (o- CH_3); 21,22 (p- CH_3); 44,98 (CH_3 (TMEDA)); 55,74 (CH_2 (TMEDA)); 128,41 (2,6-aryl-C); 130,19 (3,5-aryl-C); 138,32 (4-aryl-C); 154,80 (1-aryl-C).

SM-IE (70 eV), m/z (%): 344 [$(\text{MesO})_2\text{Ge}^+$, 20%], 209 [MesOGe^+ , 31%], 119 [Mes^+ , 100%].

II.1.5. Synthèse du dimésityloxygermylène-1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane (5)

A une solution de dichlorogermylène (0,93 g, 3,99 mmol) dans 20 mL de toluène maintenue sous agitation magnétique, est canulée une solution de 2,4,6-triméthylphénol (1,09 g, 7,98 mmol) dans 5 mL de toluène. On additionne au goutte à goutte du 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane (15 mL). Il se forme instantanément le chlorhydrate d'ammonium. La solution est maintenue sous agitation pendant 16h. Après filtration et évaporation des solvants, une gomme jaune est isolée (0,92 g, Rdt = 51 %).

RMN ¹H (250,1 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 2,22 (s, 6H, p-CH₃); 2,28 (s, 12H, o-CH₃); 2,33 (s, 12H, CH₂ (DABCO)); 6,82 (s, 4H, méta-H).

RMN ¹³C (75,4 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 17,17 (o-CH₃); 20,33 (p-CH₃); 45,06 (CH₂ (DABCO)); 129,31 (3,5-aryl-C); 129,47 (2,6-aryl-C); 131,07 (4-aryl-C); 150,85 (1-aryl-C).

SM-IE (70 eV), m/z (%): 344 [(MesO)₂Ge⁺, 13%], 135 [MesO⁺, 100%].

II.1.6. Synthèse du dimésityloxygermylène-dicyclohexylamine (6)

A une solution de dichlorogermylène (1,75 g, 7,57 mmol) dans 30 mL de toluène maintenue sous agitation magnétique, est canulée une solution de 2,4,6-triméthylphénol (2,06 g, 15,1 mmol) dans 7,75 mL de toluène. On additionne au goutte à goutte la dicyclohexylamine (V = 6,05 mL, 30,28 mmol). Il se forme instantanément le chlorhydrate d'ammonium. La solution est maintenue sous agitation pendant 16h. Après filtration et évaporation des solvants, une gomme jaune est isolée (1,94g, Rdt = 49 %).

RMN ¹H (250,1 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 2,20 (s, 6H, p-CH₃); 2,37 (s, 12H, o-CH₃); 6,80 (s, 4H, méta-H).

RMN ¹³C (75,4 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 16,94 (o-CH₃); 20,32 (p-CH₃); 25,10 (3,5-CH₂-dicyclohexylamine); 26,35 (4-CH₂-dicyclohexylamine); 34,39 (2,6-CH₂-dicyclohexylamine); 52,79 (CH-dicyclohexylamine); 129,02 (3,5-aryl-C); 129,63 (2,6-aryl-C); 131,94 (4-aryl-C); 151,35 (1-aryl-C).

SM-IE (70 eV), m/z (%): 344 [(MesO)₂Ge⁺, 20%], 135 [MesO⁺, 100%].

II.2. Réactivité des complexes dimésityloxygermylène-amine

II.2.1. Synthèse du dimésityloxygermacyclopent-3-ène (7)

A une solution de dimésityloxygermylène **4** (0,21 g, 2,90 mmol) dans 5 mL de toluène. On ajoute environ dix équivalents de 2,3-diméthyl-1,3-butadiène ($V = 1$ mL, 21 mmol). La solution reste sous agitation pendant 2h à température ambiante. On évapore le solvant et le résidu est isolé (0,21 g, Rdt = 17 %).

RMN ^1H (250,1 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 1,37 (s, 6H, CH_3); 1,61 (s, 4H, CH_2); 2,17 (s, 6H, p- CH_3); 2,32 (s, 12H, o- CH_3); 6,79 (s, 4H, méta-H).

RMN ^{13}C (75,4 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 15,43 (CH_3 cyclo); 16,99 (o- CH_3); 20,21 (p- CH_3); 23,08 (CH_2 cyclo); 122,55 (Cq cyclo); 128,83 (2,6-aryl-C); 129,14 (3,5-aryl-C); 130,40 (4-aryl-C); 150,26 (1-aryl-C).

SM-IE (70 eV), m/z (%): 426 [M^+ , 2]; 344 [$(\text{ArO})_2\text{Ge}$, 6] $^+$; 209 [ArOGe , 20] $^+$; 119 [Mes, 100] $^+$

II.2.2. Synthèse du l'iododimésityloxyméthylgermane (8)

A une solution de dimésityloxygermylène **4** (0,21 g, 0,45 mmol) dans 4 mL de toluène, on ajoute sous agitation magnétique de l'iodure de méthyle (0,03 mL, 0,45 mmol). La solution est maintenue sous agitation pendant 1h30. Le solvant est évaporé et le produit est repris au pentane (0,17 g, 80 %).

RMN ^1H (300,1 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0,52 (s, 3H, CH_3); 2,13 (s, 6H, p- CH_3); 2,23 (s, 12H, o- CH_3); 6,73 (s, 4H, méta-H).

RMN ^{13}C (75,4 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 15,43 (Me); 17,05(o- CH_3); 20,32 (p- CH_3); 128,93 (2,6-aryl-C); 129,32 (3,5-aryl-C); 131,05 (4-aryl-C); 151,10 (1-aryl-C).

SM-IE (70 eV), m/z (%): 358 [$\text{M}^{+} - \text{I}$]; 223 [$\text{M}^{+} - \text{I-ArO}$].

II.2.3. Synthèse du dimésityloxydiméthylthiogermane (9)

A une solution de dimésityloxygermylène (1,50 g, 3,59 mmol) dans 12,8 mL de toluène. On ajoute à la seringue un équivalent de diméthyldisulfure ($V = 0,32$ mL, 3,59 mmol). La solution est agitée pendant toute la nuit. Le solvant est évaporé sous vide, le produit est sous la forme d'une poudre blanche (0,76 g, Rdt = 48 %).

RMN ^1H (400,1 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 1,72 (s, 6H, S- CH_3); 2,14 (s, 6H, p- CH_3); 2,43 (s, 12H, o- CH_3); 6,75 (s, 4H, méta-H).

RMN ^{13}C (100,6 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 9,35 (S- CH_3); 17,85 (o- CH_3); 20,73 (p- CH_3); 129,71 (3,5-aryl-C); 129,76 (2,6-aryl-C); 131,77 (4-aryl-C); 152,5 (1-aryl-C).

SM-IE (70 eV), m/z (%): 438 [M^+ , 50]; 303 [M^+ - ArO, 50]; 135 [ArO, 100]⁺.

PF : 132° C.

Synthèse du bis(triméthylsilyl)peroxyde¹⁴⁹:

A une solution de 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) (10,02 g, 89 mmol) dans 150 mL de THF est ajoutée à 0° C une solution de peroxyde d'hydrogène (33 %, 23 mL, 180 mmol). Il se forme immédiatement le complexe DABCO...2H₂O₂ sous la forme d'un solide blanc. Le solide est filtré mais on récupère peu de produit. Le solvant est évaporé sous vide puis ajout de 50 mL de THF. On filtre à nouveau puis on sèche le solide sous vide pendant 3 h (11,46 g, Rdt = 71 %).

Le complexe DABCO...2H₂O₂ (11,46 g, 63,66 mmol) et le DABCO (11,40 g, 101,8 mmol) sont mis à sécher sous vide dans un bicol pendant 3h. On met le bicol sous courant d'argon puis on le place dans un bain de glace. Du dichlorométhane (200 mL) est additionné à 0° C, puis on ajoute à la seringue le chlorotriméthylsilane (31,9 mL, 0,25 mol). La solution reste sous agitation magnétique à 0° C pendant 3 h. On filtre la solution pour éliminer le chlorhydrate. On distille le dichlorométhane car le produit a un point d'ébullition inférieur à 100° C. On ajoute du pentane (200 mL), on filtre puis on distille le pentane. Le produit est une huile incolore mais il reste du pentane, la quantité de produit est estimée en RMN (85 %).

RMN ^1H (300,1 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0,189 (s, 18 H, SiMe₃).

RMN ^{13}C (75,4 MHz, C_6D_6), δ (ppm): -1,68 (SiMe₃).

RMN ^{29}Si (59,63 MHz, C_6D_6), δ (ppm): -26,56 (SiMe₃).

II.2.4. Synthèse du dimésityloxybis(triméthylsilyloxy)germane (10)

A une solution de dimésityloxygermylène **4** (1,27 g, 2,76 mmol) dans 10 mL de toluène, maintenue sous agitation magnétique, est additionnée à - 78° C du bis(triméthylsilyl)peroxyde (1,62 g, 2,76 mmol) dans 5 mL de pentane. La solution est agitée

¹⁴⁹ P. Babin, B. Bennetau, J. Dunoques, *Synthetic Communications* **1992**, 22, 2849.

30 minutes à basse température puis on la laisse revenir à TA. Le milieu réactionnel est évaporé sous vide pour éliminer la TMEDA. Le produit est une huile (1,12 g, 78 %).

RMN ^1H (500,13 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0,06(s, 18H, SiMe_3); 2,10 (s, 6H, p- CH_3); 2,32 (s, 12H, o- CH_3); 6,71 (s, 4H, méta-H).

RMN ^{13}C (100,61 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 2,09 (OSiMe_3); 17,60(o- CH_3); 20,85 (p- CH_3); 129,23 (3,5-aryl-C); 129,47 (2,6-aryl-C); 131,65 (4-aryl-C); 150,51 (1-aryl-C).

RMN ^{29}Si (59.63 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 15.93 (SiMe_3).

SM-IE (70 eV),m/z (%): 522 [M^+ , 100]; 386 [M^+ - ArO, 90]; 298 [M^+ - 2ArO - OSiMe_3 , 50].

II.2.5. Synthèse du dimésityloxygermylène-trichloroborane (11)

A une solution de dimésityloxygermylène **4** (1,5 mmol, 0,69 g) dans 10 mL de toluène, est ajoutée une solution de trichloroborane (1,5 mmol, 1 M, 1,5 mL) dans l'hexane. Il se forme instantanément un précipité blanc.

RMN ^1H (300,13 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 2,13 (s, 6H, p- CH_3); 2,33 (s, 12H, o- CH_3); 6,74 (s, 4H, méta-H).

RMN ^{13}C (75.4 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 16,81(o- CH_3); 20,36 (p- CH_3); 129,31 (3,5-aryl-C); 132,19 (2,6-aryl-C); 137,54 (4-aryl-C); 148,58 (1-aryl-C).

II.2.6. Formation des alcènes germaniés **12** et **13**

A une solution de dimésityloxygermylène **4** (0,82 g, 1,78 mmol) dans 5 mL de toluène, on ajoute un équivalent de diméthylacétylènedicarboxylate (1,78 mmol, 0,25 mL). Une coloration jaune apparaît à -60°C . Une solution de 2,4,6-triméthylphénol (1,78 mmol, 0,24 g) dans 5 mL de toluène est ajoutée à -60°C . On laisse le mélange réactionnel revenir à la température ambiante. Après évaporation des solvants, une gomme brune est mise à recristalliser dans du pentane. Des cristaux jaunes sont isolés (Rdt = 60 %).

RMN ^1H (300,13 MHz, C_6D_6), δ (ppm): isomère Z: 2,11 (s, 9 H, p- CH_3); 2,38 (s, 18H, o- CH_3); 2,87 (s, 3H, COOMe); 3,32 (s, 3H, COOMe); 6,46 (s, 1H, $\text{CH}=\text{C}$); 6,70 (s, 6 H, méta).

RMN ^1H (300,13 MHz, C_6D_6), δ (ppm): isomère E: 2,06 (s, 9 H, p- CH_3); 2,27 (s, 18H, o- CH_3); 3,00 (s, 3H, COOMe); 3,26 (s, 3H, COOMe); 6,64 (s, 6 H, méta); 7,25 (s, 1H, $\text{CH}=\text{C}$).

RMN ^{13}C (75.4 MHz, C_6D_6), δ (ppm): isomère Z: 17,40 (o- CH_3); 20,33 (p- CH_3); 52,17 (COOMe); 52,58 (COOMe); 129,06 (3,5-aryl-C); 129,49 (2,6-aryl-C); 130,58 (4-aryl-C); 136,80 (C=CH); 146,00(1-aryl-C); 151,99 ($\underline{\text{C}}=\text{CH}$); 166,22 (COOMe); 166,62 ($\underline{\text{C}}\text{OOMe}$).

RMN ^{13}C (75.4 MHz, C_6D_6), δ (ppm): isomère E: 17,15 (o- CH_3); 20,26 (p- CH_3); 51,51 (COOMe); 51,67 (COOMe); 129,31 (3,5-aryl-C); 129,03 (2,6-aryl-C); 131,47 (4-aryl-C); 143,25 (C=CH); 137,50(1-aryl-C); 150,82 ($\underline{\text{C}}=\text{CH}$); 163,61 (COOMe); 163,93 (COOMe)

SM-IE (70 eV), m/z (%): 487 [M^+ - ArO, 100]; 622 [M^+]

SM-IC (NH_3): 622 [$\text{M}+\text{H}^+$]; 640 [$\text{M}+\text{NH}_3$] $^+$

PF : 160° C.

II.3. Synthèse des complexes chloromésityloxygermylène-amine

II.3.1. Synthèse du chloromésityloxygermylène-triéthylamine (15)

Une solution de dimésityloxygermylène (0,64 g, 1,87 mmol) dans 5 mL de toluène est canulée à une solution de GeCl_2 (0,43 g, 1,87 mmol) dans 5 mL de toluène. La solution devient jaune plus intense. La solution reste sous agitation magnétique pendant 1h. Tout le solvant est évaporé sous vide, une gomme jaune est isolée (0,62 g, Rdt = 68%).

RMN ^1H (250,1 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0.68 (t, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 7,5$ Hz, 9H, $\text{CH}_3(\text{Et}_3\text{N})$); 2,20 (s, 3H, p- CH_3); 2,41 (q, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 7,5$ Hz, 6H, $\text{CH}_2(\text{Et}_3\text{N})$); 2,52 (s, 6H, o- CH_3); 6,83 (s, 2H, méta-H).

SM-IE (70 eV), m/z (%): 244 [M^{+*}]; 179 [$\text{M}^{+*} - 2\text{Me}-\text{Cl}$].

II.3.2. Synthèse du chloromésityloxygermylène-diéthylamine (16)

Une solution de dimésityloxygermylène (1,06 g, 2,47 mmol) dans 5 mL de toluène est canulée une solution de GeCl_2 (0,58 g, 2,47 mmol) dans 10 mL de toluène. La solution devient jaune plus intense. On ajoute de la diéthylamine ($V = 0,26$ mL, 2,47 mmol). La solution reste sous agitation magnétique toute la nuit. Tout le solvant est évaporé sous vide, une gomme jaune est isolée (0,63 g, 80 %).

RMN ^1H (250,1 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0.68 (t, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 7.3$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(\text{Et}_2\text{NH})$); 2,23 (s, 3H, p- CH_3); 2,47 (s, 6H, o- CH_3); 2,52 (q, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 7.3$ Hz, 4H, $\text{CH}_2(\text{Et}_2\text{NH})$); 6,87 (s, 2H, méta-H).

II.3.3. Synthèse du chloromésityloxygermylène-tétraméthyléthylènediamine (17)

A une solution de dichlorogermylène (0,58 g, 2,5 mmol) dans 10 mL de THF, maintenue sous agitation magnétique, on canule la solution de dimésityloxygermylène (1,15 g, 2,5 mmol) dans 10 mL de THF. La solution reste sous agitation pendant 2 h. Tout le solvant est évaporé sous vide, une gomme jaune est isolée (0,82 g, 91 %).

RMN ^1H (250,1 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 2,20 (s, 3H, p- CH_3); 2,20 (s, 12H, CH_3 (TMEDA)); 2,38 (s, 6H, o- CH_3); 2,87 (s, 4H, CH_2 (TMEDA)); 6,80 (s, 2H, méta-H).

RMN ^{13}C (75,4 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 18,70 (o- CH_3); 20,36 (p- CH_3); 44,52 (CH_3 (TMEDA)); 55,12 (CH_2 (TMEDA)); 128,96 (2,6-aryl-C); 129,46 (3,5-aryl-C); 131,77 (4-aryl-C); 153,08 (1-aryl-C).

SM-IE (70 eV), m/z (%): 244 [MesOGeCl^+ , 15%], 135 [MesO^+ , 100%].

II.3.4. Synthèse du chloromésityloxygermacyclopent-3-ène (18)

On dissout le chloromésityloxygermylène (0,77 g, 2,44 mmol) dans du 2,3-diméthyl-1,3-butadiène (3 mL, 24,4 mmol). La solution est agitée pendant 16h à froid. Tout le solvant est évaporé sous vide, une gomme est isolée (0,58 g, 73 %).

RMN ^1H (250,1 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 1,38 (s, 6H, CH_3); 1,51 (s, 4H, CH_2); 2,16 (s, 3H, p- CH_3); 2,27 (s, 6H, o- CH_3); 6,77 (s, 2H, méta-H).

SM-IE (70 eV), m/z (%): 426 [$(\text{ArO})_2\text{Ge}..\text{DMB}$, 2]; 326 [M^+ , 12]; 344 [$(\text{ArO})_2\text{Ge}$, 3] $^+$; 121 [ArOH-CH_3 , 100].

II.4. Essai de synthèse du mésityloxydiazogermylène 20

Une solution de lithiotriméthylsilyldiazométhane (14,0 mmol) est préparée à partir de n-BuLi (14,0 mmol, 8,75 mL, 1,6 M dans l'hexane) ajoutée lentement à -78°C à une solution de triméthylsilyldiazométhane (14,0 mmol, 7,0 mL, 2,0 M dans l'éther) dans le THF (10 mL). Le lithien obtenu est ensuite ajouté à -78°C goutte à goutte à une solution de chloromésityloxygermylène (14,0 mmol) dans du THF (40 mL). La solution brune résultante est maintenue sous agitation magnétique pendant 16h après son retour à température ambiante. Les solvants sont évaporés et le résidu est repris au pentane. Après filtration et concentration sous vide, une gomme brune est isolée (3,05 g, Rdt = 67%).

RMN ¹H (300,1 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 0,16 (s, 9H, SiMe₃); 2,14 (s, 3H, p-CH₃); 2,16 (s, 6H, o-CH₃); 6,74 (s, 2H, méta-H).

RMN ¹³C (75,4 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 0,54 (SiMe₃); 17,49 (o-CH₃); 20,29 (p-CH₃); 29,84 (CN₂); 127,80 (2,6-aryl-C); 129,26 (3,5-aryl-C); 130,08 (4-aryl-C); 150,46 (1-aryl-C).

RMN ²⁹Si (59,63 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 16,80 (SiM₃).

IR (C₆D₆): ν = 2044 cm⁻¹.

III. Etude du chlorogermylène et du diazogermylène

III.1. Synthèse halogénure ArBr

Les composés suivants sont connus dans la littérature:

- 3,5-di-tert-butyltoluène,
- 2-méthyl-4,6-di-tert-butylbromobenzène,
- 2-bromo-1-bromométhyl-3,5-di-tert-butylbenzène.

La description de leurs caractéristiques physico-chimiques était incomplète c'est pourquoi nous proposons de l'achever dans ce paragraphe.

III.1.1. Synthèse du 3,5-di-tert-butyltoluène

A une solution de 2-chloro-2-méthylpropane (100 g, 1,07 mol) dans du toluène (50 g, 58,2 mL) maintenue sous agitation magnétique et à 0°C, est ajoutée lentement durant 1 heure du trichlorure d'aluminium (5 g, 0,03 mol). L'agitation est poursuivie pendant dix-huit heures. Les sels d'aluminium sont dissous avec de l'eau (200 mL). La phase organique est extraite à l'éther puis est mise à sécher sur Na₂SO₄. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Une huile jaune est isolée (91,0 g, Rdt = 85%).

RMN ¹H (300,1 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 1,32 (s, 18H, C(CH₃)₃); 2,27 (s, 3H, CH₃); 7,09 (dd, 2H, o-H); 7,35 (t, 1H, p-H).

RMN ¹³C (75,4 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 21,66 (Me); 31,57(C(CH₃)₃); 34,47 (C(CH₃)₃); 119,12 (4-aryl-C); 123,34 (2,6-aryl-C); 136,79 (1-aryl-C); 150,46 (3,5-aryl-C).

III.1.2. Synthèse du 2-méthyl-4,6-di-tert-butylbromobenzène

A une solution de 3,5-di-tert-butyltoluène (49,71 g, 0,24 mol) dans de l'acide acétique glacial (325 mL), maintenue sous agitation magnétique, est ajoutée une solution diluée d'acide nitrique (200 mL d'acide nitrique dans 200 mL d'eau). Le dibrome (36,38 g, 0,24 mol) est ajouté au goutte à goutte puis une solution de nitrate d'argent (50 g, 0,28 mol) dans de l'eau (200 mL) est ajoutée pendant 3h. Le mélange réactionnel est agité durant seize heures. Le mélange est filtré pour éliminer le précipité vert qui contient le produit sous forme d'une huile jaune. Le solide est lavé à l'éther (200 mL). La phase organique est mise à sécher pendant deux jours sur Na₂SO₄. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu huileux est distillé sous vide pour isoler le produit sous forme d'une huile jaune (59,00 g, Rdt = 87%).

Eb: 102°C / 0,32 mmHg (littérature: 87-89°C / 0,20 mmHg).

RMN ¹H (300,1 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 1,23 (s, 9H, C₆(CH₃)₃); 1,57 (s, 9H, C₄(CH₃)₃); 2,36 (s, 3H, CH₃); 7,05 (d, 1H, H₃); 7,39 (d, 1H, H₅).

RMN ¹³C (75,4 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 25,48 (Me); 30,01 (C₆(CH₃)₃); 30,96 (C₄(CH₃)₃); 34,28 (C₆(CH₃)₃); 37,413 (C₄(CH₃)₃); 122,71 (5-aryl-C); 122,81 (1-aryl-C); 126,02 (3-aryl-C); 139,32 (2-aryl-C); 147,31 (6-aryl-C); 149,00 (4-aryl-C).

III.1.3. Synthèse du 2-bromo-1-bromométhyl-3,5-di-tert-butylbenzène

Sont solubilisés dans CCl₄ (370 mL), le 2-méthyl-4,6-di-tert-butylbromobenzène (59,00 g, 0,21 mol), le *N*-bromosuccinimide (37,12 g, 0,21 mol) ainsi qu'une quantité catalytique de AIBN. Le mélange est maintenu au reflux du solvant et sous agitation magnétique durant six heures. Il est ensuite filtré puis le filtrat jaune est concentré à l'évaporateur rotatif; une huile jaune est isolée (68,42 g, Rdt = 90%).

RMN ¹H (300,1 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 1,14 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,48 (s, 9H, C(CH₃)₃); 4,40 (s, 2H, CH₂); 7,14 (d, 1H, H₃); 7,43 (d, 1H, H₅).

RMN ¹³C (75,4 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 25,48 (Me); 30,01 (C(CH₃)₃); 30,96 (C(CH₃)₃); 34,28 (C₆(CH₃)₃); 37,413 (C₄(CH₃)₃); 122,71 (5-aryl-C); 122,81 (1-aryl-C); 126,02 (3-aryl-C); 139,32 (2-aryl-C); 147,31 (6-aryl-C); 149,00 (4-aryl-C).

III.1.4. Synthèse du 1-bromo-2-(diisopropylamino)méthyl-4,6-di-tert-butylbenzène

Une solution de diisopropylamine iPr_2NH (74 mL, 0,41 mol) et de 2-bromo-1-bromométhyl-3,5-di-tert-butylbenzène (68,42 g, 0,19 mol) dans le toluène (400 mL) est portée au reflux du solvant pendant 48h. Le solide blanc de bromure de diisopropylammonium est ensuite filtré et le filtrat jaune est concentré sous vide. Une huile jaune est obtenue après distillation sous vide (140 g, Rdt = 90 %).

Eb: 122°C / 0,20 mmHg

RMN 1H (300,1 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0,96 (d, $^3J_{H/H} = 6,0$ Hz, 12H, $CH(\underline{CH_3})_2$); 1,36 (s, 9H, $C(\underline{CH_3})_3$); 1,63 (s, 9H, $C(\underline{CH_3})_3$); 2,93 (sept, $^3J_{H/H} = 6,0$ Hz, 2H, $\underline{CH}(\underline{CH_3})_2$); 3,89 (s, 2H, CH_2); 7,52 (d, $^4J_{H/H} = 3,0$ Hz, 1H, H_5); 7,98 (d, $^4J_{H/H} = 3,0$ Hz, 1H, H_3).

RMN ^{13}C (75,4 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 20,68 ($CH(\underline{CH_3})_2$); 30,16 ($C(\underline{CH_3})_3$); 31,26 ($C(\underline{CH_3})_3$); 34,71 ($\underline{C}(\underline{CH_3})_3$); 37,21 ($\underline{C}(\underline{CH_3})_3$); 48,63 ($\underline{CH}(\underline{CH_3})_2$); 51,02 (CH_2); 121,30 (1-aryl-C); 123,09 (5-aryl-C); 125,65 (3-aryl-C); 142,94 (2-aryl-C); 146,80 (4-aryl-C); 148,82 (6-aryl-C).

SM – IE (70 eV), m/z (%): 381 (M^+ , 17); 366 (M^+ - Me, 50); 281 (M^+ -N(iPr) $_2$, 100).

III.2. Synthèse de ArGeCl : 1-chloro-1-[2-(diisopropylamino)méthyl-4,6-di-tert-butylbenzène]germylène 21

Une solution de *n*-butyllithium (1,75 mmol, 1,1 mL, 1,6 M dans l'hexane) est additionnée par un goutte à goutte lent à une solution de 1-bromo-2-(diisopropylamino)méthyl-4,6-di-tert-butylbenzène (0,61 g, 1,59 mmol) dans le THF (6 mL) à -78°C. Le mélange marron est maintenu sous agitation magnétique pendant 30 minutes puis additionné goutte à goutte à une solution de $GeCl_2$ -dioxane (1,59 mmol, 0,37 g) à -78°C dans le THF (6 mL). Le milieu réactionnel jaune est ensuite porté à la température ambiante pendant trente minutes. Les solvants sont évaporés et le résidu est repris par le pentane (20 mL). Le mélange est ensuite filtré et un solide jaune est obtenu après évaporation du pentane (0,516 g, Rdt = 79 %).

RMN 1H (300,1 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0,75 (d, $^3J_{H/H} = 9,0$ Hz, 3H, $CH(\underline{CH_3})_2$); 0,80 (d, $^3J_{H/H} = 9,0$ Hz, 3H, $CH(\underline{CH_3})_2$); 0,82 (d, $^3J_{H/H} = 9,0$ Hz, 3H, $CH(\underline{CH_3})_2$); 1,32 (d, $^3J_{H/H} = 9,0$ Hz, 3H, $CH(\underline{CH_3})_2$); 1,35 (s, 9H, $C(\underline{CH_3})_3$); 1,62 (s, 9H, $C(\underline{CH_3})_3$); 3,04 (sept, $^3J_{H/H} = 6,0$ Hz, 1H, $\underline{CH}(\underline{CH_3})_2$); 3,77-4,57 (système AX, $^2J_{H/H} = 15,0$ Hz, 2H, CH_2N); 4,08 (sept, $^3J_{H/H} = 6,0$ Hz, 1H, $\underline{CH}(\underline{CH_3})_2$); 7,02 (d, $^4J_{H/H} = 3,0$ Hz, 1H, H_5); 7,48 (d, $^4J_{H/H} = 3,0$ Hz, 1H, H_3).

RMN ^{13}C (75,4 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 18,16 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 20,61 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 20,97 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 22,69 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 31,35 ($\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$); 33,22 ($\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$); 34,59 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 37,47 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 51,17 ($\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$); 57,47 ($\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$); 60,23 (CH_2); 117,67 (3-aryl-C); 120,69 (5-aryl-C); 146,79 (2-aryl-C); 150,65 (4-aryl-C); 155,43 (6-aryl-C); 156,56 (1-aryl-C).

SM – IE (70 eV), m/z (%): 411 (M^+ , 85); 376 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 90); 368 ($\text{M}^+ - \text{iPr}$, 100); 354 ($\text{M}^+ - \text{tBu}$, 60).

PF: 168°C.

III.3. Synthèse du $\text{ArGe}(\text{CN}_2)\text{SiMe}_3$: 1-[2-(diisopropylamino)méthyl-4,6-di-tert-butylbenzène]germylène 22

Une solution de lithiotriméthylsilyldiazométhane (7,52 mmol) est préparée à partir de la quantité stœchiométrique de *n*-BuLi (8,27 mmol, 5,2 mL, 1,6 M dans l'hexane) ajoutée lentement à -78°C à une solution de triméthylsilyldiazométhane (7,52 mmol, 3,76 mL, 2 M dans l'hexane) dans le THF (10 mL). Le lithien obtenu est ensuite ajouté à -78°C goutte à goutte à une solution de 1-chloro-1-[2-(diisopropylamino)méthyl-4,6-di-tert-butylbenzène]germylène (2,882g, 7,52 mmol) dans le THF (15 mL). La solution brune résultante est maintenue sous agitation magnétique pendant 2h après son retour à la température ambiante. Les solvants sont évaporés et le résidu est repris par le pentane. Après filtration et concentration sous vide, (2,94 g, Rdt = 80%).

RMN ^1H (300,1 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0,35 (s, 9H, Me_3Si); 0,84 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 6H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 0,90 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 1,25 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 1,35 (s, 9H, $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$); 1,58 (s, 9H, $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$); 3,14 (sept, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 1H, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$); 3,82-3,93 (système AB, $^2\text{J}_{\text{H/H}} = 15,0$ Hz, 2H, CH_2N); 3,87 (sept, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 1H, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$); 7,15 (d, $^4\text{J}_{\text{H/H}} = 3,0$ Hz, 1H, H_3); 7,54 (d, $^4\text{J}_{\text{H/H}} = 3,0$ Hz, 1H, H_5).

RMN ^{13}C (75,4 MHz, C_6D_6), δ (ppm): -0,28 (CH_3Si); 18,68 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 20,58 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 21,63 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 23,40 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 26,82 (CN_2); 31,37 ($\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$); 32,11 ($\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$); 34,50 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 37,37 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 51,80 ($\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$); 57,37 ($\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$); 60,17 (CH_2); 118,24 (3-aryl-C); 120,66 (5-aryl-C); 145,98 (2-aryl-C); 149,64 (4-aryl-C); 153,88 (1-aryl-C); 155,60 (6-aryl-C).

RMN ^{29}Si (59,63 MHz, C_6D_6), δ (ppm): -0,25

IR (C_6D_6): $\nu(\text{CN}_2) = 2002,9 \text{ cm}^{-1}$.

PF: 112,9°C (décomp).

SM – IE (70 eV), m/z (%): 489 (M^+ , 20); 446 (M^+ - iPr, 5); 376 (ArGe, 100).

UV (pentane) λ_{\max} (ϵ): 366 nm (126).

III.4. Piégeage du germyne

III.4.1. ArGe(OtBu)(OH)CH₂SiMe₃ 24

Une solution de diazogermylène (77 mg, 0,16 mmol) dans 2 mL de tertibutanol et 2,8 μ l d'eau est photolysée à la température ambiante dans un schlenk en verre pendant 1h45. Le tertibutanol est ensuite évaporé, le produit est repris dans du C₆D₆ (74 mg, Rdt = 85%).

RMN ¹H (300,1 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 0,30 (s, 9H, Me₃Si); 0,74-0,87 (système AB, ²J_{H/H} = 15,0 Hz, 2H, CH₂SiMe₃); 1,05 (d, ³J_{H/H} = 6,0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂); 1,11 (d, ³J_{H/H} = 6,0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂); 1,36 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,36 (s, 9H, OC(CH₃)₃); 1,65 (s, 9H, C(CH₃)₃); 3,00 (sept, ³J_{H/H} = 6,0 Hz, 2H, CH(CH₃)₂); 3,90-4,48 (système AB, ²J_{H/H} = 15,0 Hz, 2H, CH₂N); 7,62 (d, ⁴J_{H/H} = 3,0 Hz, 1H, H₅); 7,98 (br, ⁴J_{H/H} = 3,0 Hz, 1H, H₃).

RMN ¹³C (75,4 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 1,01 (CH₃Si); 13,13 (CH₂SiMe₃); 19,98 (CH(CH₃)₂); 21,73 (CH(CH₃)₂); 31,11 (C(CH₃)₃); 32,65 (OC(CH₃)₃); 33,33 (C(CH₃)₃); 34,66 (C(CH₃)₃); 37,13 (C(CH₃)₃); 47,37 (CH(CH₃)₂); 51,36 (CH₂NiPr₂); 73,38 (OC(CH₃)₃); 121,96 (5-aryl-C); 128,70 (3-aryl-C); 137,82 (1-aryl-C); 147,00 (2-aryl-C); 150,86 (4-aryl-C); 155,14 (6-aryl-C).

RMN ²⁹Si (59,63 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 0,73.

SM – IE (70 eV), m/z (%): 536 (M-OH, 10); 480 (M-OtBu, 30); 436 (M-OH-NiPr₂, 100).

SM – CI (NH₃), m/z (%): 554 (M + H⁺, 100).

III.4.2. ArGe(OH)₂CH₂SiMe₃ 25

Une solution de diazogermylène (77 mg, 0,16 mmol) dans 2 mL de tertibutanol et 5,6 μ l d'eau est photolysée à la température ambiante dans un schlenk en verre pendant 1h45. Le tertibutanol est ensuite évaporé, le produit est repris dans du C₆D₆ (Rdt = 89%).

RMN ¹H (300,1 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 0,35 (s, 9H, Me₃Si); 0,69 (s, 2H, CH₂SiMe₃); 1,01 (d, ³J_{H/H} = 6,0 Hz, 12H, CH(CH₃)₂); 1,33 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,58 (s, 9H, C(CH₃)₃); 3,01 (sept, ³J_{H/H} = 6,0 Hz, 2H, CH(CH₃)₂); 4,01 (s, 2H, CH₂NiPr₂); 7,43 (d, ⁴J_{H/H} = 3,0 Hz, 1H, H₃); 7,63 (d, ⁴J_{H/H} = 3,0 Hz, 1H, H₅).

RMN ¹³C (75,4 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 1,03 (CH₃Si); 12,44 (CH₂SiMe₃); 20,24 (CH(CH₃)₂); 30,96 (C(CH₃)₃); 33,20 (C(CH₃)₃); 34,22 (C(CH₃)₃); 37,19 (C(CH₃)₃); 46,76 (CH(CH₃)₂);

51,49 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{NiPr}_2$); 122,18 (5-aryl-C); 128,70 (3-aryl-C); 137,86 (1-aryl-C); 143,44 (2-aryl-C); 150,38 (4-aryl-C); 156,36 (6-aryl-C).

RMN ^{29}Si (59,63 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 1,09

IR (C_6D_6): 3617,8 (large) 3802,1 (fin)

SM – IE (70 eV), m/z (%): 480 [(M – OH), 100].

PF: 127°C.

III.5. Complexation au tungstène pentacarbonyle

III.5.1. Synthèse de ArGeCl.W(CO)_5 (27)

Une solution de chlorogermylène dans le THF (10 mL) est additionnée goutte à goutte et à la température ambiante à une solution de $\text{W(CO)}_5\cdot\text{THF}$ (1,36 mmol), préparée par photolyse du tungstène hexacarbonyle W(CO)_6 (0,48 g, 1,36 mmol) dans le THF (50 mL); celle-ci est réalisée à l'aide d'une lampe basse pression au mercure immergée dans un Schlenk en quartz. La solution jaune résultante est maintenue sous agitation magnétique pendant 12h. Un solide jaune est obtenu après évaporation du solvant (0,43 g, Rdt = 43 %).

RMN ^1H (300,1 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0,68 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 9,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 0,78 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 9,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 0,92 (br, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 0,96 (br, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 1,25 (s, 9H, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$); 1,66 (s, 9H, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$); 2,89 (br, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$); 3,77 (br, 2H, CH_2N); 6,83 (d, $^4\text{J}_{\text{H/H}} = 3,0$ Hz, 1H, H_3); 7,50 (d, $^4\text{J}_{\text{H/H}} = 3,0$ Hz, 1H, H_5).

RMN ^{13}C (75,4 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 14,04 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 19,38 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 20,59 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 20,83 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 30,98 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$); 33,24 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$); 34,56 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 37,64 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 48,86 ($\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$); 54,46 (CH_2); 118,22 (3-aryl-C); 123,08 (5-aryl-C); 145,57 (1-aryl-C); 152,61 (4-aryl-C); 154,70 (6-aryl-C); 190,81 (CO); 198,89 (CO).

SM – CI (NH_3), m/z (%): 770 ($\text{M}+\text{NH}_4^++\text{NH}_3$, 5); 753 ($\text{M}+\text{NH}_4^+$, 50); 736($\text{M}+\text{H}^+$, 5); 700 (ArGeW(CO)_5 , 100).

IR (C_6D_6): $\nu(\text{CO}) = 1934, 1976, 2067 \text{ cm}^{-1}$.

PF: 142°C .

III.5.2. Synthèse du diazogermylène. $W(CO)_5$ (28)

Une solution de diazogermylène (0,6 g, 1,29 mmol) dans le THF (10 mL) est additionnée goutte à goutte et à la température ambiante à une solution de $W(CO)_5 \cdot THF$ (1,29 mmol), préparée par photolyse de $W(CO)_6$ (1,29 mmol, 0,46 g) dans le THF (60 mL); celle-ci est réalisée à l'aide d'une lampe basse pression au mercure immergée dans un Schlenk en quartz. La solution jaune résultante est maintenue sous agitation magnétique pendant 12h. Les solvants sont évaporés et le résidu est repris par le pentane. Après filtration et concentration sous vide, (0,38 g, Rdt = 39%).

RMN 1H (300,1 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0,75 (d, $^3J_{H/H} = 6,0$ Hz, 6H, $CH(\underline{CH}_3)_2$); 0,90 (br, 9H, $CH(\underline{CH}_3)_2$); 1,25 (s, 9H, $C(\underline{CH}_3)_3$); 1,65 (s, 9H, $C(\underline{CH}_3)_3$); 2,89 (sept, $^3J_{H/H} = 6,0$ Hz, 1H, $\underline{CH}(\underline{CH}_3)_2$); 3,37 (s, 1H, $C(N_2)H$); 3,58-3,84 (système AB, $^2J_{H/H} = 15,0$ Hz, 2H, CH_2N); 3,87 (br, 1H, $\underline{CH}(\underline{CH}_3)_2$); 6,86 (d, $^4J_{H/H} = 3,0$ Hz, 1H, H_3); 7,54 (d, $^4J_{H/H} = 3,0$ Hz, 1H, H_5).

RMN ^{13}C (75,4 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 19,53 ($CH(\underline{CH}_3)_2$); 19,92 ($CH(\underline{CH}_3)_2$); 20,61 ($CH(\underline{CH}_3)_2$); 20,66 ($CH(\underline{CH}_3)_2$); 36,61 (CN_2); 30,96 ($C(\underline{CH}_3)_3$); 33,62 ($C(\underline{CH}_3)_3$); 34,33 ($\underline{C}(\underline{CH}_3)_3$); 37,71 ($\underline{C}(\underline{CH}_3)_3$); 48,22 ($\underline{CH}(\underline{CH}_3)_2$); 48,63 ($\underline{CH}(\underline{CH}_3)_2$); 56,90 (CH_2); 118,28 (3-aryl-C); 124,80 (5-aryl-C); 140,42 (1-aryl-C); 151,60 (4-aryl-C); 151,82 (2-aryl-C); 156,25 (6-aryl-C); 190,80 (CO); 199,96 (CO).

IR (C_6D_6): $\nu(CN_2) = 2002,9$ cm^{-1} ; $\nu(CO) = 1921, 1976, 2062$ cm^{-1} .

SM – CI (NH_3), m/z (%): 700 ($ArGeW(CO)_5$, 100). 376 ($ArGe$, 100).

PF: 186°C.

UV (pentane) λ_{max} (ϵ): 352 nm (1094).

IV. Synthèse des composés doublement liés $Ge=X$ ($X = S, Se, Te$)

IV.1. Réactivité du chlorogermylène vis à vis des éléments du groupe 16

IV.1.1. Synthèse de la chlorogermathione (29)

A une suspension de soufre élémentaire (18 mg, 0,58 mmol) dans 5 mL de THF est ajoutée une solution de chlorogermylène (0,24 g, 0,58 mmol) dans 10 mL de THF. Le mélange reste 1h sous agitation magnétique. Le solvant est évaporé et un solide blanc est isolé (0,25 g, 95 %).

RMN ^1H (300,1 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0,74 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 0,76 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 3,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 0,83 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 1,27 (s, 9H, $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$); 1,65 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 1,83 (s, 9H, $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$); 3,68-3,81 (système AB, $^2\text{J}_{\text{H/H}} = 15,0$ Hz, 2H, CH_2N); 4,26 (sept, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 1H, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$); 4,38 (sept, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 1H, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$); 6,86 (d, $^4\text{J}_{\text{H/H}} = 3,0$ Hz, 1H, H_3); 7,55 (d, $^4\text{J}_{\text{H/H}} = 3,0$ Hz, 1H, H_5).

RMN ^{13}C (75,4 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 19,16 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 19,30 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 20,04 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 23,12 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 31,06 ($\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$); 32,35 ($\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$); 34,80 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 37,44 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 54,02 ($\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$); 54,91 (CH_2); 60,24 ($\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$); 118,20 (3-aryl-C); 123,03 (5-aryl-C); 136,21 (1-aryl-C); 141,18 (2-aryl-C); 153,87 (4-aryl-C); 154,73 (6-aryl-C).

SM – IE (70 eV), m/z (%): 400 (M-iPr, 100).

PF: 191°C.

IV.1.2. Synthèse de la chlorogermasélénone (30)

A une suspension de sélénium élémentaire (4 mg, 0,5 mmol) dans 4 mL de THF est ajoutée une solution de chlorogermylène (0,21 g, 0,5 mmol) dans 6 mL de THF. Le mélange reste 1h sous agitation magnétique. Le solvant est évaporé et un solide blanc est isolé (0,23 g, 94 %).

RMN ^1H (300,1 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0,69 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 0,70 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 3,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 0,80 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 1,26 (s, 9H, $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$); 1,66 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 1,86 (s, 9H, $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$); 3,65-3,78 (système AB, $^2\text{J}_{\text{H/H}} = 15,0$ Hz, 2H, CH_2N); 4,35 (sept, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 1H, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$); 4,41 (sept, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 1H, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$); 6,82 (d, $^4\text{J}_{\text{H/H}} = 3,0$ Hz, 1H, H_3); 7,54 (d, $^4\text{J}_{\text{H/H}} = 3,0$ Hz, 1H, H_5).

RMN ^{13}C (75,4 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 18,91 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 19,46 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 20,25 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 23,11 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 31,02 ($\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$); 32,66 ($\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$); 34,77 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 37,62 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 54,21 ($\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$); 54,59 (CH_2); 60,14 ($\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$); 117,90 (3-aryl-C); 123,11 (5-aryl-C); 137,16 (1-aryl-C); 141,64 (2-aryl-C); 153,73 (4-aryl-C); 154,95 (6-aryl-C).

SM – IE (70 eV), m/z (%): 491 (M, 50); 448 (M - iPr, 100); 411 (M - Se, 100).

PF: 178°C.

IV.2. Réactivité de la diazogermathione

IV.2.1. Synthèse de la diazogermathione (31)

A une suspension de soufre élémentaire (38 mg, 1,2 mmol) dans 5 mL de THF est ajoutée une solution de diazogermylène (0,58 g, 1,2 mmol) dans 8 mL de THF. Le mélange reste 1h sous agitation magnétique. Le solvant est évaporé et un solide blanc est isolé (0,63 g, 100 %).

Toute l'analyse RMN a été effectuée à 213 K.

RMN ^1H (400,1 MHz, C_7D_8), δ (ppm): 0,40 (bosse, 9H, Me_3Si); 0,63 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 0,80 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 0,90 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 1,27 (s, 9H, $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$); 1,67 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 1,82 (s, 9H, $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$); 3,66-3,81 (système AB, $^2\text{J}_{\text{H/H}} = 15,0$ Hz, 2H, CH_2N); 4,14 (sept, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 1H, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$); 4,30 (sept, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 1H, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$); 6,88 (d, $^4\text{J}_{\text{H/H}} = 3,0$ Hz, 1H, H_3); 7,59 (d, $^4\text{J}_{\text{H/H}} = 3,0$ Hz, 1H, H_5).

RMN ^{13}C (100,6 MHz, C_7D_8), δ (ppm): -0,42 (CH_3Si); 18,23 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 19,88 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 20,17 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 23,93 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 26,83 (CN_2); 31,02 ($\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$); 32,03 ($\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$); 34,68 ($\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$); 37,71 ($\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$); 52,45 ($\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$); 54,76 (CH_2); 59,07 ($\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$); 117,15 (3-aryl-C); 122,71 (5-aryl-C); 132,50 (1-aryl-C); 142,65 (2-aryl-C); 153,18 (4-aryl-C); 155,97 (6-aryl-C).

RMN ^{29}Si (59,63 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 1,59.

IR (C_6D_6): $\nu(\text{CN}_2) = 2028,9 \text{ cm}^{-1}$.

PF: 188°C (décomp).

SM – IE (70 eV), m/z (%): 493 (M- N_2 , 30); 478 ($^+$ -iPr, 100); 376 (ArGe, 80).

UV (pentane) λ_{max} (ϵ): 364 nm (94).

IV.2.2. Produit de thermolyse de la diazogermathione (32)

Une solution de diazogermathione **31** (62 mg, 0,12 mmol) dans 0,6 mL de C_6D_6 est chauffée 16h à 150°C dans un tube de RMN scellé. Le rendement est calculé en fonction des signaux du spectre ^1H (Rdt = 90 %).

RMN ^1H (300,1 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0,45 (s, 18H, Me_3Si); 0,63 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 6H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 0,80 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 6H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 0,81 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 6H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 1,26 (s, 18H, $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$); 1,63 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 6H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 1,83 (s, 18H, $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$);

3,58-3,73 (système AB, $^2J_{\text{H/H}} = 15,0$ Hz, 4H, CH_2N); 4,12 (sept, $^3J_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 4,35 (sept, $^3J_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 6,76 (d, $^4J_{\text{H/H}} = 3,0$ Hz, 2H, H_3); 7,53 (d, $^4J_{\text{H/H}} = 3,0$ Hz, 2H, H_5).

RMN ^{13}C (75,4 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 3,03 (CH_3Si); 19,61 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 20,15 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 20,60 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 23,93 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 31,47 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 32,55 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 34,64 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 37,28 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 53,18 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 54,17 (CH_2); 57,42 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 117,18 (3-aryl-C); 122,48 (5-aryl-C); 134,86 (1-aryl-C); 142,26 (2-aryl-C); 153,95 (4-aryl-C); 155,25 (6-aryl-C); 191,19 (C-Si).

RMN ^{29}Si (79,49 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 11,52.

IV.2.3. Produit d'hydrolyse de la diazogermathione (33)

La diazogermathione **31** est solubilisé dans 1 mL de DMSO- d_6 . Le solvant est évaporé, puis le solide est repris avec du C_6D_6 .

RMN ^1H (300,1 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0,68 (d, $^3J_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 0,69 (d, $^3J_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 0,89 (d, $^3J_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,26 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,49 (d, $^3J_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,82 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 2,93 (s, 1H, CHN_2); 3,35-3,68 (système AB, $^2J_{\text{H/H}} = 15,0$ Hz, 2H, CH_2N); 3,82 (sept, $^3J_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 4,33 (sept, $^3J_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 6,79 (d, $^4J_{\text{H/H}} = 3,0$ Hz, 1H, H_3); 7,55 (d, $^4J_{\text{H/H}} = 3,0$ Hz, 1H, H_5).

RMN ^{13}C (75,4 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 18,55 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 19,07 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 20,19 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 23,27 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 30,76 (CHN_2); 31,03 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 32,11 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 34,67 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 37,70 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 52,76 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 54,60 (CH_2); 59,66 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 117,51 (3-aryl-C); 122,66 (5-aryl-C); 133,02 (1-aryl-C); 142,51 (2-aryl-C); 153,18 (4-aryl-C); 156,32 (6-aryl-C).

IR (C_6D_6): $\nu(\text{CN}_2) = 2054,8 \text{ cm}^{-1}$.

PF: 161°C (décomp).

SM – IE (70 eV), m/z (%): 406 (M-*i*Pr, 60); 376 (ArGe, 100).

IV.2.4. Produit de thermolyse de 33 (34)

Une solution de **33** (62 mg, 0,12 mmol) dans 0,6 mL de C_6D_6 est chauffée 16h à 150°C dans un tube de RMN scellé. Le rendement est calculé en fonction des signaux du spectre ^1H (Rdt = 70 %).

RMN ^1H (300,1 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0,83 (br, 12H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 0,90 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 6H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 1,29 (s, 18H, $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$); 1,60 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 6H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 1,87 (s, 18H, $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$); 3,75-3,87 (système AB, $^2\text{J}_{\text{H/H}} = 15,0$ Hz, 4H, CH_2N); 4,29 (sept, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 2H, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$); 4,51 (sept, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 2H, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$); 6,03 (s, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$); 6,87 (d, $^4\text{J}_{\text{H/H}} = 3,0$ Hz, 2H, H_3); 7,56 (d, $^4\text{J}_{\text{H/H}} = 3,0$ Hz, 2H, H_5).

RMN ^{13}C (75,4 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 19,63 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 20,15 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 20,57 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 23,97 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 126,48 ($\text{CH}=\text{CH}$).

IV.2.5.Synthèse de la diazogerma-sélénone (35)

A une suspension de sélénium élémentaire (58 mg, 0,73 mmol) dans 6 mL de THF est ajoutée une solution de diazogermylène (0,36 g, 0,73 mmol) dans 6 mL de THF. Le mélange reste 1h sous agitation magnétique. Le solvant est évaporé et un solide blanc est isolé (0,38 g, 92 %).

Toute l'analyse RMN a été effectuée à 213 K.

RMN ^1H (400,1 MHz, C_7D_8), δ (ppm): 0,48 (bosse, 9H, Me_3Si); 0,63 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 0,79 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 0,88 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 1,25 (s, 9H, $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$); 1,68 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 1,81 (s, 9H, $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$); 3,65-3,82 (système AB, $^2\text{J}_{\text{H/H}} = 15,0$ Hz, 2H, CH_2N); 4,15 (sept, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 1H, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$); 4,32 (sept, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 1H, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$); 6,86 (d, $^4\text{J}_{\text{H/H}} = 3,0$ Hz, 1H, H_3); 7,55 (d, $^4\text{J}_{\text{H/H}} = 3,0$ Hz, 1H, H_5).

RMN ^{13}C (100,6 MHz, C_7D_8), δ (ppm): -0,41 (CH_3Si); 18,17 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 20,35 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 20,45 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 23,89 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 27,34 (CN_2); 30,99 ($\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$); 32,22 ($\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$); 34,65 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 37,83 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 52,97 ($\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$); 54,79 (CH_2); 59,27 ($\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$); 117,10 (3-aryl-C); 122,81 (5-aryl-C); 132,37 (1-aryl-C); 143,14 (2-aryl-C); 153,14 (4-aryl-C); 156,13 (6-aryl-C).

RMN ^{29}Si (79,49 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 1,73.

IR (C_6D_6): $\nu(\text{CN}_2) = 2029,3 \text{ cm}^{-1}$.

PF: 194°C (décomp).

SM – IE (70 eV), m/z (%): 569 (M, 80); 524 (M- iPr, 100); 496 (M- SiMe_3 , 80); 454 (ArGeSe, 100).

UV (pentane) λ_{max} (ϵ): 368 nm (5896).

IV.2.6. Produit de thermolyse de la diazogersélénone (36)

Une solution de diazogermaisélénone **35** (62 mg, 0,12 mmol) dans 0,6 mL de C₆D₆ est chauffée 144h à 150°C dans un tube de RMN scellé. Le rendement est calculé en fonction des signaux du spectre RMN ¹H (Rdt = 60 %).

RMN ¹H (300,1 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 0,45 (s, 18H, Me₃Si); 0,63 (d, ³J_{H/H} = 6,0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂); 0,80 (d, ³J_{H/H} = 6,0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂); 0,81 (d, ³J_{H/H} = 6,0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂); 1,26 (s, 18H, C(CH₃)₃); 1,63 (d, ³J_{H/H} = 6,0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂); 1,83 (s, 18H, C(CH₃)₃); 3,58-3,73 (système AB, ²J_{H/H} = 15,0 Hz, 4H, CH₂N); 4,12 (sept, ³J_{H/H} = 6,0 Hz, 2H, CH(CH₃)₂); 4,35 (sept, ³J_{H/H} = 6,0 Hz, 2H, CH(CH₃)₂); 6,76 (d, ⁴J_{H/H} = 3,0 Hz, 2H, H₃); 7,53 (d, ⁴J_{H/H} = 3,0 Hz, 2H, H₅).

IV.2.7. Synthèse de la diazogermetellurone (37)

A une suspension de sélénium élémentaire (45,4 mg, 0,36 mmol) dans 6 mL de THF est ajoutée une solution de diazogermylène (0,178, g, 0,36 mmol) dans 6 mL de THF. Le mélange reste 1h sous agitation magnétique. Le solvant est évaporé et un solide blanc est isolé (0,19 g, 87%).

Toute l'analyse RMN a été effectuée à 253 K.

RMN ¹H (400,1 MHz, C₇D₈), δ (ppm): 0,44 (br, 9H, Me₃Si); 0,73 (d, ³J_{H/H} = 6,0 Hz, 3H, CH(CH₃)₂); 0,80 (d, ³J_{H/H} = 6,0 Hz, 3H, CH(CH₃)₂); 0,88 (d, ³J_{H/H} = 6,0 Hz, 3H, CH(CH₃)₂); 1,30 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,58 (d, ³J_{H/H} = 6,0 Hz, 3H, CH(CH₃)₂); 1,75 (s, 9H, C(CH₃)₃); 3,72-3,85 (système AB, ²J_{H/H} = 15,0 Hz, 2H, CH₂N); 3,95 (br, 1H, CH(CH₃)₂); 4,07 (sept, ³J_{H/H} = 6,0 Hz, 1H, CH(CH₃)₂); 6,97 (d, ⁴J_{H/H} = 3,0 Hz, 1H, H₃); 7,55 (d, ⁴J_{H/H} = 3,0 Hz, 1H, H₅).

RMN ¹³C (100,6 MHz, C₇D₈), δ (ppm): -0,28 (CH₃Si); 18,93 (CH(CH₃)₂); 20,06 (CH(CH₃)₂); 22,10 (CH(CH₃)₂); 23,26 (CH(CH₃)₂); 26,66 (CN₂); 31,34 (C(CH₃)₃); 33,44 (C(CH₃)₃); 34,61 (C(CH₃)₃); 37,90 (C(CH₃)₃); 53,41 (CH(CH₃)₂); 56,17 (CH₂); 58,87 (CH(CH₃)₂); 117,46 (3-aryl-C); 122,27 (5-aryl-C); 132,37 (1-aryl-C); 144,62 (2-aryl-C); 152,00 (4-aryl-C); 156,19 (6-aryl-C).

RMN ²⁹Si (79,49 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 1,62.

IR (C₆D₆): ν(CN₂) = 2024,6 cm⁻¹.

PF: 163,6°C (décomp).

SM – IE (70 eV), m/z (%): 615 (M, 10); 489 (M- Te, 10); 376 (ArGe, 100).

UV (pentane) λ_{\max} (ϵ): 344 nm (290).

V. Equivalent synthétique d'une germanone

V.1. Synthèse du ligand

V.1.1. Synthèse du 1-bromo-2,6-bis(bromométhyl)benzène

Sont solubilisés dans CCl_4 (150 mL), le 2-bromométhaxylène (0,13 mol, 24,95 g), le *N*-bromosuccinimide (0,27 mol, 48,01 g) ainsi qu'une quantité catalytique de AIBN. Le mélange est maintenu au reflux du solvant et sous agitation magnétique durant 6 heures. Il est ensuite filtré puis le filtrat jaune est concentré à l'évaporateur rotatif; un solide blanc que l'on sèche sous vide est alors obtenu. Celui-ci est ensuite recristallisé dans l'hexane (150 mL), et isolé sous la forme de cristaux blancs (21,11 g, Rdt = 46%).

PF: 95°C (littérature: 97-98°C).

RMN ^1H (300,1 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 4,65 (s, 4H, CH_2Br); 7,29 (t, $^3J_{\text{H/H}} = 6,7$ Hz, 1H, 4-aryl-H); 7,42 (d, $^3J_{\text{H/H}} = 6,7$ Hz, 2H, 3,5-aryl-H).

RMN ^{13}C (75,4 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 33,92 (CH_2Br); 126,69 (1-aryl-C); 128,08 (4-aryl-C); 131,45 (3,5-aryl-C); 138,52 (2,6-aryl-C).

SM – IE (70 eV), m/z (%): 342 (M^+ , 11); 263 ($\text{M}^+ - \text{Br}$, 100); 182 ($\text{M}^+ - \text{Br}_2$, 35); 103 ($\text{M}^+ - \text{Br}_3$, 32).

V.1.2. Synthèse du 1-bromo-2,6-bis[(diisopropylamino)méthyl]benzène

Une solution de diisopropylamine $i\text{Pr}_2\text{NH}$ (0,30 mol, 42 mL) et de 1-bromo-2,6-bis(bromométhyl)benzène (0,06 mol, 21,11 g) dans le toluène (250 mL) est portée au reflux du solvant pendant 48h. Le solide blanc de bromure de diisopropylammonium est ensuite filtré et le filtrat orange est concentré sous vide. Le solide obtenu est ensuite recristallisé dans le pentane à -20°C sous la forme de cristaux blancs (22,70 g, Rdt = 96%).

PF: 76°C.

RMN ^1H (300,1 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0,95 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,5$ Hz, 24H, $\text{CH}_3(i\text{Pr})$); 2,95 (sept, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,5$ Hz, 4H, $\text{CH}(i\text{Pr})$); 3,88 (s, 4H, CH_2N); 7,28 (t, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 7,6$ Hz, 1H, 4-aryl-H); 7,77 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 7,6$ Hz, 2H, 3,5-aryl-H).

RMN ^{13}C (75,4 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 20,91 ($\text{CH}_3(i\text{Pr})$); 49,00 ($\text{CH}(i\text{Pr})$); 50,17 (CH_2N); 124,80 (1-aryl-C); 126,96 (3,5-aryl-C); 128,59 (4-aryl-C); 142,12 (2,6-aryl-C).

SM – IE (70 eV), m/z (%): 382 (M^+ , 18); 367 ($\text{M}^+ - \text{Me}$, 100); 282 ($\text{M}^+ - \text{NiPr}_2$, 26); 182 ($\text{M}^+ - 2(\text{NiPr}_2)$, 56).

V.2. Synthèse de $\text{Ar}_2\text{Ge}(\text{OMe})_2$ (**41**)

Deux équivalents du lithien ArLi ($\text{R} = i\text{Pr}$) (4,70 mmol, 1,80 g) dans le THF (15 mL), préparé comme décrit pour la synthèse du chlorogermylène ArGeCl ($\text{R} = i\text{Pr}$), sont ajoutés goutte à goutte à une solution de tétraméthoxygermane $\text{Ge}(\text{OMe})_4$ (2,35 mmol, 0,46 g) dans le THF (15 mL) à la température de -78°C . La solution orange est alors laissée sous agitation magnétique à la température ambiante pendant 1h puis le THF est évaporé sous vide. Le résidu est ensuite traité par du pentane (30 mL) et filtré puis **41** est recristallisé à -20°C sous la forme d'un solide blanc (1,21 g, Rdt = 70%).

RMN ^1H (300,1 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 1,02 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,7$ Hz, 48H, $\text{CH}_3(i\text{Pr})$); 3,03 (sept, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,7$ Hz, 8H, $\text{CH}(i\text{Pr})$); 3,69 (s, 6H, $\text{CH}_3(\text{OMe})$); 4,09 (s, 8H, CH_2N); 7,44 (t, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 7,6$ Hz, 2H, 4-aryl-H); 8,04 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 7,6$ Hz, 4H, 3,5-aryl-H).

RMN ^{13}C (75,4 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 21,08 ($\text{CH}_3(i\text{Pr})$); 49,41 ($\text{CH}(i\text{Pr})$); 49,72 (CH_2N); 51,92 (OMe); 126,14 (3,5-aryl-C); 130,60 (4-aryl-C); 132,68 (1-aryl-C); 148,56 (2,6-aryl-C).

PF: 144°C .

SM - IE (70 eV), m/z (%): 710 ($\text{M}^+ - \text{MeOH}$, 29); 667 ($\text{M}^+ - \text{MeOH} - i\text{Pr}$, 100); 635 ($\text{M}^+ - 2\text{MeOH} - i\text{Pr}$, 19).

SM – IC (NH_3): 743 (MH^+ , 100); 711 ($\text{MH}^+ - \text{MeOH}$, 6).

V.3. Synthèse de Ar_2GeFOH (**42**)

Une solution de $\text{Ar}_2\text{Ge}(\text{OMe})_2$ (0,89 mmol, 0,66 g) dans le toluène est chauffée en présence de AgF (1,26 mmol, 0,16 g) et un équivalent d'eau en tube scellé à 110°C pendant 6h. Le solvant est éliminé sous vide et le résidu est repris par du pentane; les sels d'argent non solubles sont éliminés par filtration. Après évaporation du solvant, des cristaux blancs de **42** sont obtenus (0,5 g, Rdt = 78%).

RMN ^1H (300,1 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0,94 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,7$ Hz, 24H, $\text{CH}_3(i\text{Pr})$); 0,97 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,7$ Hz, 24H, $\text{CH}_3(i\text{Pr})$); 2,99 (sept, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,7$ Hz, 8H, $\text{CH}(i\text{Pr})$); 4,08, 4,15 (système AB, $^2\text{J}_{\text{H/H}} = 16,5$ Hz, 8H, CH_2N); 7,35 (t, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 7,6$ Hz, 2H, 4-aryl-H); 7,80 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 7,6$ Hz, 4H, 3,5-aryl-H); 9,72 (s, 1H, OH).

RMN ^{19}F (282,4 MHz, C_6D_6), δ (ppm): -138,03.

RMN ^{13}C (75,4 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 21,17 ($\text{CH}_3(i\text{Pr})$); 48,40 ($\text{CH}(i\text{Pr})$); 50,94 (d, $^4\text{J}_{\text{C/F}} = 2,6$ Hz, CH_2N); 128,34 (3,5-aryl-C); 130,63 (4-aryl-C); 135,96 (d, $^2\text{J}_{\text{C/F}} = 14,7$ Hz, 1-aryl-C); 147,42 (2,6-aryl-C).

PF: 139°C.

SM - IC (NH_3): 717 (MH^+).

IR (CHCl_3): $\nu(\text{OH}) = 3638.0 \text{ cm}^{-1}$.

V.4. Synthèse de $\text{Ar}_2\text{GeF}(\text{OLi})$ (**43**)

Une solution de *t*-BuLi (51 μL , 1,7 M dans le pentane, 0,08 mmol) est ajoutée à une solution de fluorohydroxygermane **42** (59 mg, 0,08 mmol) dans 0,7 mL de C_6D_6 (Rdt quantitatif).

RMN ^1H (300,1 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0,87 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 24H, $\text{CH}_3(i\text{Pr})$); 0,89 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 24H, $\text{CH}_3(i\text{Pr})$); 3,05 (br, 8H, $\text{CH}(i\text{Pr})$); 4,05-4,21 (système AB, $^2\text{J}_{\text{H/H}} = 15,0$ Hz, 8H, CH_2N); 7,35 (t, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 2H, 4-aryl-H); 7,85 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,0$ Hz, 4H, 3,5-aryl-H); 9,72 (s, 1H, OH).

RMN ^{19}F (282,4 MHz, C_6D_6), δ (ppm): -129,37.

RMN ^{13}C (75,4 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 20,49 ($\text{CH}_3(i\text{Pr})$); 20,75 ($\text{CH}_3(i\text{Pr})$); 47,44 ($\text{CH}(i\text{Pr})$); 48,07 ($\text{CH}(i\text{Pr})$); 49,90 (br, CH_2N); 125,38 (3,5-aryl C); 128,61 (4-aryl C); 139,21 (d, 1-aryl C, $^2\text{J}_{\text{CF}} = 15.1$ Hz); 147,64 (2,6-aryl C).

V.4.1. Synthèse du gem-diol $\text{Ar}_2\text{Ge}(\text{OH})_2$ (**45**)

Méthode A : Une solution de *t*-BuLi (0,2 mL, 1,7 M in pentane, 0,35 mmol) est ajoutée à une solution de fluorohydroxygermane **42** (0,252 mg, 0,35 mmol) dans 0,7 mL de C_6D_6 . Un équivalent d'eau est ajouté (8 μL , 0,44 mmol). Le rendement de **45** est estimé avec le spectre de RMN (Rdt = 90%).

Méthode B : Un mélange de $\text{Ar}_2\text{Ge}(\text{OMe})_2$ (0,46 mmol, 0,34 g) dans le toluène et de Bu_4NF (0,6 mmol, 0,6 mL, 1M dans le THF) est porté au reflux des solvants pendant 3h. Les solvants sont ensuite évaporés sous vide et le résidu est repris par du pentane pour être recristallisé à la température de -20°C sous la forme de cristaux blancs de **29** (0,20 g, Rdt = 30%).

RMN ^1H (300,1 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0,97 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,7$ Hz, 24H, $\text{CH}_3(i\text{Pr})$); 3,06 (sept, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,7$ Hz, 8H, $\text{CH}(i\text{Pr})$); 4,12 (s, 8H, CH_2N); 7,28 (t, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 7,6$ Hz, 2H, 4-aryl-H); 7,62 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 7,6$ Hz, 4H, 3,5-aryl-H), 7,87 (s, 2H, OH).

RMN ^{13}C (75,4 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 20,78 ($\text{CH}_3(i\text{Pr})$); 48,21 ($\text{CH}(i\text{Pr})$); 51,50 (CH_2N); 129,35 (3,5-aryl-C); 129,55 (4-aryl-C); 140,21 (1-aryl-C); 146,29 (2,6-aryl-C).

PF (dec): 167°C .

SM - IC (NH_3): 715 (MH^+).

IR (CHCl_3): $\nu(\text{OH}) = 3640,0 \text{ cm}^{-1}$.

V.4.2. Synthèse de $\text{Ar}_2\text{GeOH}t\text{Bu}$ (**46**)

A une solution de Ar_2GeFOLi (0,13 mmol) dans C_6D_6 (0,7 mL) est ajoutée une solution de $t\text{BuLi}$ (0,26 mmol, 0,2 mL, 1,7 M dans le pentane). Après 30 minutes d'agitation, la réaction est stoppée et le produit piégé par addition d'eau. La solution est évaporée sous vide puis reprise par du toluène et filtrée. Après élimination de $\text{Ar}_2\text{Ge}(\text{OH})_2$ **45** par cristallisation, le filtrat conduit à **46** (59 mg, Rdt = 60%).

RMN ^1H (300,1 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 1,0 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,4$ Hz, 48H, $\text{CH}_3(i\text{Pr})$); 1,55 (s, 9H, $t\text{Bu}$); 3,01 (sept, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 6,4$ Hz, 8H, $\text{CH}(i\text{Pr})$); 3,79, 4,04 (système AB, $^2\text{J}_{\text{H/H}} = 15$ Hz, 8H, CH_2N); 7,43 (t, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 7,6$ Hz, 2H, 4-aryl-H); 8,11 (d, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 7,6$ Hz, 4H, 3,5-aryl-H); 8,17 (s, 1H, OH).

RMN ^{13}C (75,4 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 21,43 ($\text{CH}_3(i\text{Pr})$); 21,62 ($\text{CH}_3(i\text{Pr})$); 28,97 ($\text{CH}_3(t\text{Bu})$); 48,14 ($\text{CH}(i\text{Pr})$); 50,96 (CH_2N); 114,44 ($\text{C}(t\text{Bu})$); 126,67 (3,5-aryl-C); 129,40 (4-aryl-C); 139,57 (1-aryl-C); 147,94 (2,6-aryl-C).

SM - IC (CH_4): 755 (MH^+ , 100); 737 ($\text{MH}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 42).

IR (CHCl_3): $\nu(\text{OH}) = 3644,0 \text{ cm}^{-1}$.

V.4.3. Synthèse de Ar₂Ge(OMe)OH (47)

A une solution de Ar₂GeFOLi (0,24 mmol) dans C₆D₆ (0,7 mL) est ajouté un équivalent de méthanol (0,24 mmol, 0,16 mL). La solution est évaporée sous vide puis reprise par du pentane et conduit à **47** (134 mg, Rdt = 80%).

RMN ¹H (300,1 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 0,97 (d, ³J_{H/H} = 6,0 Hz, 48H, CH₃(*i*Pr)); 3,01 (sept, ³J_{H/H} = 6,0 Hz, 8H, CH(*i*Pr)); 3,74 (s, 3H, OMe); 4,03, 4,15 (système AB, ²J_{H/H} = 15,0 Hz, 8H, CH₂N); 7,35 (t, ³J_{H/H} = 6,0 Hz, 2H, 4-aryl-H); 7,71 (s, 1H, OH); 7,83 (d, ³J_{H/H} = 6,0 Hz, 4H, 3,5-aryl-H).

RMN ¹³C (75,4 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 20,44 (CH₃(*i*Pr)); 47,70 (OMe); 47,96 (CH(*i*Pr)); 50,30 (CH₂N); 114,44 (C(*t*Bu)); 127,54 (3,5-aryl-C); 129,68 (4-aryl-C); 136,38 (1-aryl-C); 147,40 (2,6-aryl-C).

SM - IC (NH₃): 729 (MH⁺, 20).

V.4.4. Synthèse de Ar₂Ge(F)OSiMe₃ (48)

Une solution de Ar₂GeFOH (0,14 mmol, 0,10 g) dans l'éther (10 mL) est traitée par une solution de *t*BuLi (0,15 mmol, 0,09 mL, 1,7 M dans le pentane). Le lithien orange formé est laissé sous agitation magnétique durant 30 min puis goutte à goutte est ajouté Me₃SiCl (0,14 mmol, 0,02 mL). Après 30 minutes, un léger précipité se forme qui est filtré. Le filtrat est repris par du pentane pour éliminer les sels résiduels par filtration. La solution de **48** (80 mg, Rdt = 73%) est alors analysée.

RMN ¹H (300,1 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 0,31 (s, 9H, OSiMe₃), 0,97 (d, ³J_{H/H} = 6,4 Hz, 24H, CH₃(*i*Pr)); 1,0 (d, ³J_{H/H} = 6,4 Hz, 24H, CH₃(*i*Pr)); 3,01 (sept, ³J_{H/H} = 6,4 Hz, 8H, CH(*i*Pr)); 4,09, 4,15 (système AB, ²J_{H/H} = 16,2 Hz 8H, CH₂N); 7,43 (t, ³J_{H/H} = 7,6 Hz, 2H, 4-aryl-H); 8,06 (d, ³J_{H/H} = 7,6 Hz, 4H, 3,5-aryl-H).

RMN ¹⁹F (282,4 MHz, C₆D₆), δ (ppm): -139,2.

RMN ¹³C (62,9 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 20,97 (CH₃(*i*Pr)); 21,35 (CH₃(*i*Pr)); 48,53 (CH(*i*Pr)); 49,70 (CH₂N); 126,65 (3,5-aryl-C); 131,06 (4-aryl-C); 133,85 (d, ²J_{C/F} = 13,4 Hz, 1-aryl-C); 148,37 (2,6-aryl-C).

SM - IC (NH₃): 787 (M⁺ - F + NH₄⁺, 100); 717 (M⁺ - OSiMe₃ + NH₄⁺, 30).

V.5. Synthèse de Ar₂GeFOLi-crown 12-4 (49)

Une solution d'éther couronne 12-4 (V= 16 μ L, 0,09 mmol) est ajoutée à une solution de **43** (0,09 mmol) dans 0,7 mL de C₆D₆ (64 mg, Rdt = 85 %).

RMN ¹H (500,1 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 1,00 (d, ³J_{H/H} = 6,0 Hz, 24H, CH₃(*i*Pr)); 1,09 (d, ³J_{H/H} = 6,0 Hz, 24H, CH₃(*i*Pr)); 3,16 (sept, ³J_{H/H} = 6,0 Hz, 8H, CH(*i*-Pr)); 3,6 (s, 1H, crown) ; 4,19-4,56 (système AB, ²J_{H/H} = 15,0 Hz, 8H, CH₂N); 7,44 (t, ³J_{H/H} = 6,0 Hz, 2H, 4-aryl-H); 8,04 (d, ³J_{H/H} = 6,0 Hz, 4H, 3,5-aryl-H).

RMN ¹³C (125,7 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 20,94 (CH₃(*i*-Pr)); 20,83 (CH₃(*i*-Pr)); 48,48 (CH(*i*-Pr)); 49,49 (CH₂N); 71,13 (crown 12-4); 125,47 (3,5-aryl C); 128,13 (4-aryl C); 141,66 (1-aryl C); 148,44 (2,6-aryl C).

PF: 43°C.

Annexe

ANNEXE : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

Détermination des structures par diffraction des rayons X: un résumé des données collectées du cristal et des détails de l'affinage est présenté. Les cristaux ont été prélevés sous un flux d'argon et immédiatement enduits d'une couche d'huile. Un cristal a été sélectionné pour l'analyse sous argon à basse température (193(2) K) sur un diffractomètre Bruker-AXS CCD 1000 (longueur d'onde 0,71073 Å) et une correction d'absorption semi-empirique a été utilisée [150]. La structure a été résolue par les méthodes directes (SHELXS-97) [151] et les paramètres ont été raffinés par la méthode de moindres carrés sur F^2 [152]. Les valeurs R sont définies comme $R1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ et $wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2)^{0,5}$.

[150] SADABS, Program for data collection, Bruker-AXS.

[151] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, **1990**, A46, 467.

[152] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, University de Göttingen, **1997**.

Produit 9 : (MesO)₂Ge(SMe)₂

Formule brute	C ₂₀ H ₂₈ GeO ₂ S ₂		Echelle θ de collecte des données	1,67 to 26,69°
Masse moléculaire	437,13		Echelles des indices hkl	-8<=h<=8 -19<=k<=14, -24<=l<=21
Système cristallographique	Monoclinique		Réflexions recueillies	11552
Groupe d'espace	P2(1)/n		Réflexions indépendantes	4338 [R(int) = 0,0602]
Paramètres de maille	a = 6.95(2) Å b = 15.75(4) Å c = 19.26(5) Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 92.35(6)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	Précision autour de θ	97,4 %
Volume	2106(10) Å ³		Max/min de transmission	
Groupe formulaire Z	4		Données/contraintes/paramètres	4338 / 0 / 234
Densité (calculée)	1,378 Mg/m ³		Qualité d'ajustement sur F²	1,037
Coefficient d'absorption	1,663 mm ⁻¹		Indices finaux R[I>2σ(I)]	R1 = 0,0316, wR2 = 0,0816
F(000)	912		Indices R (toutes données)	R1 = 0,0382, wR2 = 0,0852
Dimension du cristal	0,2 x 0,4 x 0,4 mm ³		$\Delta\rho$ (min/max)	0,650 and – 0,494 e.Å ⁻³

Produit 12

Formule brute	$C_{33}H_{40}GeO_7$		Echelle θ de collecte des données	5,16 to 20,81°
Masse moléculaire	621,24		Echelles des indices hkl	-11 \leq h \leq 11, -11 \leq k \leq 11, -13 \leq l \leq 9
Système cristallographique	Triclinic		Réflexions recueillies	5470
Groupe d'espace	P-1		Réflexions indépendantes	3204 [R(int) = 0,1514]
Paramètres de maille	a = 11.258(4) Å b = 11.634(4) Å c = 13.549(4) Å	α = 83.046(7)° β = 80.076(7)° γ = 63.381(7)°	Précision autour de θ	98 %
Volume	1560.9(9) Å ³		Max/min de transmission	
Groupe formulaire Z	2		Données/contraintes/ paramètres	3204 / 106 / 381
Densité (calculée)	1,322 Mg/m ³		Qualité d'ajustement sur F²	0,814
Coefficient d'absorption	1,027 mm ⁻¹		Indices finaux R[I>2σ(I)]	R1 = 0,0666, wR2 = 0,0940
F(000)	652		Indices R (toutes données)	R1 = 0,1803, wR2 = 0,1269
Dimension du cristal	0,05 x 0,1 x 0,1 mm ³		$\Delta\rho$ (min/max)	0,504 and – 0,503 e.Å ⁻³

Produit 14

Formule brute	C ₄₂ H ₅₀ Ge ₂ O ₉		Echelle θ de collecte des données	1,48 to 26,40°
Masse moléculaire	844,00		Echelles des indices hkl	-11<= h <=13, -21<= k <=22, -26<= l <=16
Système cristallographique	Monoclinique		Réflexions recueillies	23421
Groupe d'espace	P2(1)/n		Réflexions indépendantes	8259 [R(int) = 0,0857]
Paramètres de maille	a = 10,5248(13) Å b = 18,167(2) Å c = 21,396(2) Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 97,962(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	Précision autour de θ	99,4 %
Volume	4051,6(8) Å ³		Max/min de transmission	
Groupe formulaire Z	4		Données/contraintes/paramètres	8259 / 114 / 545
Densité (calculée)	1,384 Mg/m ³		Qualité d'ajustement sur F²	0,950
Coefficient d'absorption	1,537 mm ⁻¹		Indices finaux R[I>2σ(I)]	R1 = 0,0494, wR2 = 0,0818
F(000)	1752		Indices R (toutes données)	R1 = 0,1105, wR2 = 0,0981
Dimension du cristal	0,05 x 0,1 x 0,6 mm ³		$\Delta\rho$ (min/max)	0,471 and – 0,345 e.Å ⁻³

Diazogermylène 22

Formule brute	C ₂₅ H ₄₅ GeN ₃ Si		Echelle θ de collecte des données	5,11 to 24,71°
Masse moléculaire	488,32		Echelles des indices hkl	-13<= h <=13, -25<= k <=20, -11<= l <=13
Système cristallographique	Monoclinic		Réflexions recueillies	7123
Groupe d'espace	Cc		Réflexions indépendantes	3972 [R(int) = 0,0227]
Paramètres de maille	a = 11,688(2) Å b = 22,024(4) Å c = 11,117(19) Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 97,968(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	Précision autour de θ	99,1 %
Volume	2834,2(8) Å ³		Max/min de transmission	1,0000000 and 0,700600
Groupe formulaire Z	4		Données/contraintes/paramètres	3972 / 94 / 310
Densité (calculée)	1,144 Mg/m ³		Qualité d'ajustement sur F²	1,025
Coefficient d'absorption	1,138 mm ⁻¹		Indices finaux R[I>2σ(I)]	R1 = 0,0340, wR2 = 0,0772
F(000)	1048		Indices R (toutes données)	R1 = 0,0405, wR2 = 0,0807
Dimension du cristal	0,2 x 0,2 x 0,3 mm ³		$\Delta\rho$ (min/max)	0,308 and -0,267 e.Å ⁻³

Piégeage triple liaison : produit 25

Formule brute	C ₂₅ H ₄₉ GeNO ₂ Si		Echelle θ de collecte des données	5,14 to 23,26°
Masse moléculaire	496,33		Echelles des indices hkl	-24<= h <=24, -13<= k <=11, -23<= l <=25
Système cristallographique	Monoclinic		Réflexions recueillies	12395
Groupe d'espace	C2/c		Réflexions indépendantes	4067 [R(int) = 0,0841]
Paramètres de maille	a = 21,8065(17) Å b = 12,4031(10) Å c = 23,1368(18) Å	α = 90° β = 113,376(2)° γ = 90°	Précision autour de θ	98,9 %
Volume	5744,1(8) Å ³		Max/min de transmission	1,000000 and 0,515960
Groupe formulaire Z	8		Données/contraintes/paramètres	4067 / 0 / 290
Densité (calculée)	1,148 Mg/m ³		Qualité d'ajustement sur F²	0,938
Coefficient d'absorption	1,127 mm ⁻¹		Indices finaux R[I>2σ(I)]	R1 = 0,0453, wR2 = 0,0683
F(000)	2144		Indices R (toutes données)	R1 = 0,0922, wR2 = 0,0772
Dimension du cristal	0,2 x 0,3 x 0,4 mm ³		$\Delta\rho$ (min/max)	0,330 and -0,287 e.Å ⁻³

Produit 27 : ArGeCl.W(CO)₅

Formule brute	C ₂₆ H ₃₆ ClGeNO ₅ W		Echelle θ de collecte des données	5,15 to 23,25°
Masse moléculaire	734,45		Echelles des indices hkl	-13<= h <=13, -12<= k <=8, -23<= l <=23
Système cristallographique	Monoclinic		Réflexions recueillies	12463
Groupe d'espace	P2(1)/c		Réflexions indépendantes	4091 [R(int) = 0,0573]
Paramètres de maille	a = 12,2398(17) Å b = 11,6204(16) Å c = 20,877(3) Å	α = 90° β = 103,902(3)° γ = 90°	Précision autour de θ	98,8 %
Volume	2882,4(7) Å ³		Max/min de transmission	1,000000 and 0, 622770
Groupe formulaire Z	4		Données/contraintes/paramètres	4091 / 0 / 326
Densité (calculée)	1,692 Mg/m ³		Qualité d'ajustement sur F²	1,018
Coefficient d'absorption	5,157 mm ⁻¹		Indices finaux R[I>2σ(I)]	R1 = 0,0417, wR2 = 0,0958
F(000)	1448		Indices R (toutes données)	R1 = 0,0644, wR2 = 0,1056
Dimension du cristal	0,05 x 0,2 x 0,4 mm ³		$\Delta\rho$ (min/max)	2,668 and - 1,328 e.Å ⁻³

Produit **28** : Diazogermylène.W(CO)₅

Formule brute	C ₂₈ H ₃₇ GeN ₃ O ₅ W		Echelle θ de collecte des données	5,21 to 23,25°
Masse moléculaire			Echelles des indices hkl	-11 \leq h \leq 13, -11 \leq k \leq 9, -23 \leq l \leq 26
Système cristallographique	Monoclinic		Réflexions recueillies	12228
Groupe d'espace	P2(1)/n		Réflexions indépendantes	4123 [R(int) = 0,0867]
Paramètres de maille	a = 12,171(3) Å b = 10,258(2) Å c = 23,596(5) Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 100,437(5)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	Précision autour de θ	98,9 %
Volume	2897,2(11) Å ³		Max/min de transmission	1,0000000 and 0,533035
Groupe formulaire Z	6		Données/contraintes/paramètres	4123 / 0 / 344
Densité (calculée)	1,697 Mg/m ³		Qualité d'ajustement sur F²	1,027
Coefficient d'absorption	5,044 mm ⁻¹		Indices finaux R[I>2σ(I)]	R1 = 0,0546, wR2 = 0,1007
F(000)	1464		Indices R (toutes données)	R1 = 0,0930, wR2 = 0,1119
Dimension du cristal	0,1 x 0,1 x 0,4 mm ³		$\Delta\rho$ (min/max)	2,037 and -1,294 e.Å ⁻³

Diazogermathione 31

Formule brute	C ₂₅ H ₄₅ GeN ₃ SSi		Echelle θ de collecte des données	5,19 to 22,46°
Masse moléculaire	520,38		Echelles des indices hkl	-11<=h<=10, -19<=k<=18, -16<=l<=16
Système cristallographique	Monoclinic		Réflexions recueillies	11644
Groupe d'espace	P2(1)/n		Réflexions indépendantes	3697 [R(int) = 0,1089]
Paramètres de maille	a = 10,4218(10) Å b = 18,0753(17) Å c = 15,7116(16) Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 103,689(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	Précision autour de θ	98,7 %
Volume	2875,6(5) Å ³		Max/min de transmission	
Groupe formulaire Z	4		Données/contraintes/paramètres	3697 / 42 / 315
Densité (calculée)	1,202 Mg/m ³		Qualité d'ajustement sur F²	0,958
Coefficient d'absorption	1,196 mm ⁻¹		Indices finaux R[I>2σ(I)]	R1 = 0,0512, wR2 = 0,0838
F(000)	1112		Indices R (toutes données)	R1 = 0,1132, wR2 = 0,1003
Dimension du cristal	0,05 x 0,1 x 0,3 mm ³		$\Delta\rho$ (min/max)	0,340 and - 0,301 e.Å ⁻³

Produit **41** : Ar₂Ge(OMe)₂

Formule brute	C ₄₈ H ₉₀ GeN ₄ O ₂		Echelle θ de collecte des données	1,84 to 26,37°
Masse moléculaire	827,83		Echelles des indices hkl	-27<= h <=27, -20<= k <=19, -17<= l <=13
Système cristallographique	Monoclinic		Réflexions recueillies	14536
Groupe d'espace	Cc		Réflexions indépendantes	7327 [R(int) = 0,0197]
Paramètres de maille	a = 22,1986(8) Å b = 16,4261(6) Å c = 13,6740(5) Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 92,486(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	Précision autour de θ	99,9 %
Volume	4981,3(3) Å ³		Max/min de transmission	1,000000 and 0, 736970
Groupe formulaire Z	4		Données/contraintes/paramètres	7327 / 195 / 566
Densité (calculée)	1,104 Mg/m ³		Qualité d'ajustement sur F²	1,047
Coefficient d'absorption	0,653 mm ⁻¹		Indices finaux R[I>2σ(I)]	R1 = 0,0319, wR2 = 0,0784
F(000)	1816		Indices R (toutes données)	R1 = 0,0407, wR2 = 0,0845
Dimension du cristal	0,3 x 0,3 x 0,4 mm ³		$\Delta\rho$ (min/max)	0,478 and -0,198 e.Å ⁻³

Produit 42 : Ar₂GeFOH

Formule brute	C ₄₀ H ₇₁ FgeN ₄ O		Echelle θ de collecte des données	2,13 to 26,42°
Masse moléculaire	715,60		Echelles des indices hkl	-15<= h <=13, -16<= k <=12, -16<= l <=16
Système cristallographique	Triclinic		Réflexions recueillies	12022
Groupe d'espace	P-1		Réflexions indépendantes	8290 [R(int) = 0,0173]
Paramètres de maille	a = 12,1473(7) Å b = 13,0526(7) Å c = 13,0930(7) Å	α =94,458(10)° β = 90,934(10)° γ = 97,717(10)°	Précision autour de θ	98,1 %
Volume	2050,2(2) Å ³		Max/min de transmission	1,000000 and 0,651633
Groupe formulaire Z	2		Données/contraintes/paramètres	8290 / 0 / 441
Densité (calculée)	1,159Mg/m ³		Qualité d'ajustement sur F²	1,013
Coefficient d'absorption	0,785 mm ⁻¹		Indices finaux R[I>2σ(I)]	R1 = 0,0313, wR2 = 0,0754
F(000)	776		Indices R (toutes données)	R1 = 0,0403, wR2 = 0,0801
Dimension du cristal	0,4 x 0,6 x 0,8 mm ³		$\Delta\rho$ (min/max)	0,585 and -0,380 e.Å ⁻³

Produit **45** : Ar₂Ge(OH)₂

Formule brute	C ₄₀ H ₇₂ GeN ₄ O ₂		Echelle θ de collecte des données	1,84 to 26,38°
Masse moléculaire	713,61		Echelles des indices hkl	-13<=h<=16, -18<=k<=17, -11<=l<=13
Système cristallographique	Orthorhombique		Réflexions recueillies	12350
Groupe d'espace	P2(1)2(1)2		Réflexions indépendantes	4270 [R(int) = 0,0247]
Paramètres de maille	a = 13,0868(8) Å b = 14,4285(9) Å c = 11,0654(7) Å	$\alpha=90,0(10)^\circ$ $\beta=90,0(10)^\circ$ $\gamma=97,0(10)^\circ$	Précision autour de θ	99,9 %
Volume	2089,4(2) Å ³		Max/min de transmission	1,000000 and 0,807678
Groupe formulaire Z	2		Données/contraintes/paramètres	4270 / 0 / 222
Densité (calculée)	1,134Mg/m ³		Qualité d'ajustement sur F²	1,041
Coefficient d'absorption	0,768 mm ⁻¹		Indices finaux R[I>2σ(I)]	R1 = 0,0274, wR2 = 0,0691
F(000)	776		Indices R (toutes données)	R1 = 0,0321, wR2 = 0,0717
Dimension du cristal	0,2 x 0,3x 0,8 mm ³		$\Delta\rho$ (min/max)	0,381 and -0,159 e.Å ⁻³

Produit **49** : Ar₂GeFOLi-crown

Formule brute	C ₄₈ H ₈₆ FgeLiN ₄ O ₅		Echelle θ de collecte des données	5,15 to 22,46°
Masse moléculaire	897,74		Echelles des indices hkl	-23<=h<=24, -18<=k<=14, -14<=l<=13
Système cristallographique	Monoclinic		Réflexions recueillies	10216
Groupe d'espace	C2/c		Réflexions indépendantes	3255 [R(int) = 0,0850]
Paramètres de maille	a = 22,531(3) Å b = 17,331(2) Å c = 13,0616(15) Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 95,113(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	Précision autour de θ	98,5 %
Volume	5079,9(10) Å ³		Max/min de transmission	1,000000 and 0,682447
Groupe formulaire Z	4		Données/contraintes/paramètres	3255 / 133 / 347
Densité (calculée)	1,174 Mg/m ³		Qualité d'ajustement sur F²	1,059
Coefficient d'absorption	0,652 mm ⁻¹		Indices finaux R[I>2σ(I)]	R1 = 0,0563, wR2 = 0,0987
F(000)	1944		Indices R (toutes données)	R1 = 0,0945, wR2 = 0,1085
Dimension du cristal	0,1 x 0,2 x 0,4 mm ³		$\Delta\rho$ (min/max)	0,255 and - 0,224 e.Å ⁻³

Bibliographie

Bibliographie

- 1) P. P. Power, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 3463; b) S. Nagase, K. Kobayashi, N. Takagi, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *611*, 264; c) P. Jutzi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 3797; d) U. Siemeling, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, *36*, 831; e) P. P. Power, *Chem. Comm.*, **2003**, 2091.
- 2) a) D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1976**, 261; b) P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Dalton Trans.*, **1976**, 2268; c) D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Shilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1986**, 2387.
- 3) R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343; b) R. West, *Pure Appl. Chem.*, **1984**, *56*, 163; c) G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.*, **1985**, *85*, 419; d) R. West, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1987**, *26*, 1201; e) G. Raabe, J. Michl, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Ed. by S. Patai, Z. Rappoport, Wiley, New York, **1989**, Part 2, Chap. 17; f) T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 902; g) M. Wendebruch, *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, *130*, 275; h) J. Escudié, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, J. Satgé, *J. Coord. Chem. Rev.*, **1994**, *130*, 427; i) R. Okazaki, R. West, *Adv. Organomet. Chem.*, **1996**, *39*, 231; j) K. M. Baines, W. G. Stibbs, *Adv. Organomet. Chem.*, **1996**, *39*, 275; k) A. G. Brooks, M. A. Brooks, *Adv. Organomet. Chem.*, **1996**, *39*, 71; l) M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, *35*, 829; m) P. P. Power, *J. Soc. Chem., Dalton Trans.*, **1998**, 2939; n) J. Escudié, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *178-180*, 565; o) M. Wendebruch, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 373; p) B. Twamley, C. D. Sofield, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 3357; q) J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, *Adv. Organomet. Chem.*, **1999**, *44*, 113; r) M. Kira, T. Iwamoto, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *611*, 236; s) N. Tokitoh, R. Okazaki, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *210*, 251; t) N. Tokitoh, R. Okazaki, *Adv. Organomet. Chem.*, **2001**, *47*, 121; u) M. Wendebruch, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Ed. by Z. Rappoport, Y. Apeloig, Wiley, Chichester, U.K., **2001**, Vol. 3, Chap. 5; v) R. West, *Polyhedron* **2002**, *21*, 467; w) M. Wendebruch, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *646*, 39; x) A. Sekiguchi, V. Ya. Lee, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 1429; y) M. Wendebruch, *Organometallics* **2003**, *22*, 4348; z) V. Ya. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallics* **2004**, *23*, 2822.
- 4) a) K. W. Klinkhammer, T. F. Fässler, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 124; b) N. Tokitoh, K. Kishikawa, R. Okazaki, T. Sasamori, N. Nakata, N. Takeda, *Polyhedron* **2002**, *21*, 563.
- 5) L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 3524.
- 6) J. Su, X. -W. Li, R. C. Crittendon, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 5471
- 7) Y. Chen, M. Hartmann, M. Diedenhofen, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2052.
- 8) L. Pu, M. O. Senge, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 12682.
- 9) K. Baines, W. G. Stibbs, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, *145*, 157.
- 10) M. Stender, L. Pu, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 1820.
- 11) L. Pu, A. D. Phillips, A. F. Richards, M. Stender, R. S. Simons, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 11626.
- 12) M. Stender, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, *41*, 1785.

Bibliographie

- 13) T. L. Allen, W. H. Fink, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 407.
- 14) N. Takagi, S. Nagase, *Organometallics* **2001**, *20*, 5498.
- 15) M. Stender, A. D. Phillips, P. P. Power, *Chem. Commun.*, **2002**, 1312.
- 16) C. Cui, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 5062.
- 17) P. P. Power, *Appl. Organomet. Chem.*, **2005**, *19*, 488.
- 18) C. Cui, M. M. Olmstead, J. C. Fettinger, G. H. Spikes, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 17530.
- 19) C. Cui, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 6510.
- 20) G. H. Spikes, P. P. Power, *Chem. Comm.*, **2007**, 85.
- 21) a) Y. Jung, M. Brynda, P. P. Power, M. J. Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 7185; b) M. Lein, A. Krapp, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 6290.
- 22) G. H. Spikes, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 12232.
- 23) G. H. Spikes, Y. Peng, J. C. Fettinger, J. Steiner, P. P. Power, *Chem. Comm.*, **2005**, 6041.
- 24) Y. Sugiyama, T. Sasamori, Y. Hosoi, Y. Furukawa, N. Takagi, S. Nagase, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 1023.
- 25) A. D. Phillips, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 5930.
- 26) M. Weidenbruch, K. Kilian, K. Peters, H. G. v. Schnering, H. Marsmann, *Chem. Ber.*, **1995**, *128*, 983.
- 27) N. Wiberg, H. –W. Lerner, S. –K. Vasisht, S. Wagner, K. Karaghiosoff, H. Nöth, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1211.
- 28) Des distances aussi courtes que 2,479(4) Å ont été données dans la littérature pour des composés Sn(IV) et Sn(II), cf: M. Nardelli, C. Pelizzi, G. Pelizzi, P. Tarasconi, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1977**, *431*, 250.
- 29) M. M. Olmstead, R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 11705.
- 30) L. Pu, S. T. Haubrich, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *582*, 100.
- 31) a) N. Tokitoh, Y. Arai, T. Sasamori, R. Okazaki, S. Nagase, H. Uekusa, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 433; b) cf. ref. 3c): l'angle SbSbC(ipso) dans TbtSb=SbTbt de 101,4(1)° dévie fortement de l'angle d'hybridation sp² idéal et se rapproche de 90° ce qui suggère que le distibène a une double liaison non hybridée due à sa couche de valence 5s²5p³ de l'atome d'antimoine comme c'est aussi le cas dans le dibismuthène TbtBi=BiTbt (N. Tokitoh, Y. Arai, R. Okazaki, S. Nagase, *Science* **1997**, *277*, 78).
- 32) A. Sekiguchi, S. S. Ziegler, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 4241.
- 33) A. Sekiguchi, G. R. Gillette, R. West, *Organometallics* **1988**, *7*, 1226.
- 34) B. T. Colegrove, H. F. Shaefer III, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 1557.
- 35) M. Bogey, H. Bovin, C. Demynck, J. L. Destombes, *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, *66*, 413.
- 36) N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York **1985**.
- 37) M. Weidenbruch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 2222.
- 38) G. Maier, H. P. Reisenauer, A. Meudt, H. Egenolf, *Chem. Ber.*, **1997**, *130*, 1043.

Bibliographie

- 39) K. Kobayashi, S. Nagase, *Organometallics* **1997**, *16*, 2489.
- 40) R. Pietschnig, R. West, D. R. Powell, *Organometallics* **2000**, *19*, 2724.
- 41) K. Kobayashi, N. Takagi, S. Nagase, *Organometallics* **2001**, *20*, 234.
- 42) N. Wiberg, W. Niedermayer, H. Nöth, M. Warchhold, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, *627*, 1717.
- 43) a) N. Wiberg, W. Niedermayer, G. Fischer, H. Nöth, M. Suter, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1066; b) N. Wiberg, S. K. Vasisht, G. Fischer, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630.
- 44) N. Wiberg, C. M. M. Finger, K. Polborn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, *32*, 1054.
- 45) A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, *305*, 1755.
- 46) N. Takagi, S. Nagase, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2775.
- 47) A. Sekiguchi, M. Ichinohe, R. Kinjo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2006**, *79*, 825.
- 48) R. Kinjo, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Soc. Chem.*, **2007**, *129*, 26.
- 49) A. Sekiguchi, S. Inoue, S. Ichinohe, Y. Arai, *J. Am. Soc. Chem.*, **2004**, *126*, 9626.
- 50) M. Jakoubková, R. Fajgar, J. Tláškal, J. Pola, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *466*, 29.
- 51) M. Urbanová, E. A. Volnina, L. E. Gusel'nikov, Z. Bastl, J. Pola, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *509*, 73.
- 52) Y. Apeloig, M. Karni, *Organometallics* **1997**, *16*, 310 et références citées.
- 53) W. W. Harper, E. A. Ferrall, R. K. Hilliard, S. M. Stogner, R. S. Grev, D. J. Clouthier, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 8361.
- 54) M. Karni, Y. Apeloig, D. Schröder, W. Zummack, R. Rabezanna, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 332.
- 55) R. Srinivas, D. Sülzle, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 52.
- 56) T. C. Smith, H. Li, D. J. Clouthier, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 6068 et références citées.
- 57) D. S. Han, C. M. L. Rittby, W. R. M. Graham, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*, 3504.
- 58) J. Grunenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 4027.
- 59) S. M. Stogner, R. S. Grev, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*, 5458.
- 60) T. C. Smith, H. Li, D. J. Clouthier, C. T. Kingston, A. J. Merer, *J. Chem. Phys.*, **2000**, *112*, 8417.
- 61) C. Bibal, S. Mazières, H. Gornitzka, C. Couret, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *41*, 952.
- 62) D. Bethell, R. D. Howard, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 745.
- 63) C. Bibal, «*Vers la triple liaison germanium-carbone: les germynes*», **2002**, Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- 64) W. Setaka, K. Hirai, H. Tomioka, K. Sakamoto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 2696.
- 65) a) W. Gäde, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *213*, 451; b) D. Melzer, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, *263*, 67; c) J. D. Korb, I. Bernal, R. Hörlein, R. Serrano, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.*, **1985**, *118*, 340.
- 66) a) N. M. Kostić, R. F. Fenske, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, *233*, 337; b) F. Bottomley, S-K. Goh, *Polyhedron* **1996**, *15*, 3045.
- 67) R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 11966.
- 68) F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, **1984**, 5^{ème} ed, Clarendon Oxford, pp. 1279 et 1288.

Bibliographie

- 69) L. Y. Y. Chan, W. K. Dean, W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 1067.
- 70) F. Carré, E. Colomer, R. J. P. Corriu, A. Vioux, *Organometallics* **1984**, *3*, 970.
- 71) L. Pu, B. Twamley, S. T. Haubrich, M. M. Olmstead, B. V. Mork, R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 650.
- 72) P. Jutzi, C. Leue, *Organometallics* **1994**, *13*, 2898.
- 73) a) A. C. Filippou, A. I. Philippopoulos, P. Portius, D. U. Neumann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 2778 ; b) A. C. Filippou, P. Portius, A. I. Philippopoulos, *Organometallics* **2002**, *21*, 653.
- 74) A. C. Filippou, A. I. Philippopoulos, P. Portius, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2004**, *23*, 4503.
- 75) A. C. Filippou, G. Schnakenburg, A. I. Philippopoulos, N. Weidemann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 5979.
- 76) A. C. Filippou, N. Weidemann, , A. I. Philippopoulos, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 5987.
- 77) The W-Ge bond length of 5-W-Cl compares well with that of the germylidene complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{W}(\text{CO})_2(=\text{GeMe}_2)\text{GeMe}_3]$ (W-Ge 2,459(2) Å: K. Ueno, K. Yamaguchi, H. Ogino, *Organometallics* **1999**, *18*, 4468), but is smaller than those of other tungsten germylidene complexes (W-Ge 2,505(2) – 2,632(2) Å): a) G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, H. Lang, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, *282*, 331; b) P. Jutzi, B. Hampel, K. Stroppel, C. KrLger, K. Angermund, P. Hofmann, *Chem. Ber.*, **1985**, *118*, 2789; c) P. Jutzi, B. Hampel, M. B. Hursthouse, A. J. Howes, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *299*, 19; d) W.-W. du Mont, L. Lange, S. Pohl, W. Saak, *Organometallics* **1990**, *9*, 1395; e) N. Tokitoh, K. Manmaru, R. Okazaki, *Organometallics* **1994**, *13*, 167.
- 78) A. C. Filippou, P. Portius, A. I. Philippopoulos, H. Rohde, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 445.
- 79) A. C. Filippou, A. I. Philippopoulos, G. Schnakenburg, *Organometallic* **2003**, *22*, 3339.
- 80) A. C. Filippou, H. Rohde, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2243.
- 81) A. C. Filippou, N. Weidemann, G. Schnakenburg, H. Rohde, A. I. Philippopoulos, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 6512.
- 82) a) T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1889**, *22*, 2161; b) V. Jäger, *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl) Band V/2a* (Ed.: E. Müller), Thieme, Stuttgart, **1977**.
- 83) G. Bertrand, R. Reed, *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, *137*, 323.
- 84) A. Baceiredo, G. Bertrand, G. Sicard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 4781.
- 85) a) J. Satgé, G. Dousse, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, *61*, C 26; b) G. Dousse, J. Satgé, *Helv. Chim. Acta*, **1977**, *4*, 1381; c) L.D. Silverman, M. Zeldin, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 272; d) P. Rivière, A. Castel, J. Satgé, D. Guyot, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *315*, 157; e) M. Rivière-Baudet, M. Dahrouch, H. Gornitzka, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *595*, 153 ; f) S. Mazières, H. Lavayssière, G. Dousse, J. Satgé, *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, *252*, 25.
- 86) a) A. Rodgers, S.R. Stobart, *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, **1976**, 52; b) L.D. Silverman, M. Zeldin, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 270 and *Inorg. Chim. Acta*, **1979**, *37*, L489; c) B. Cetinkaya, I. Gümrükçü, M.F. Lappert, J.L. Atwood, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 2088; d) T. Fjeldberg, P.B.

Bibliographie

- Hitchcock, M.F. Lappert, S.J. Smith, A.J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 939; e) J. Barrau, G. Rima, T. El Amraoui, *Organometallics*, **1998**, *17*, 607 et *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *570*, 163; f) M.H. Castany, H. Lavayssière, G. Dousse, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **1998**, *28*, 781; g) N.N. Zemlyansky, I.V. Borisova, M.G. Kuznetsova, V.N. Khrustalev, Y.A. Ustynyuk, M.S. Nechaev, V.V. Lunin, J. Barrau, G. Rima, *Organometallics*, **2003**, *22*, 1675; h) N.N. Zemlyansky, I.V. Borisova, V.N. Khrustalev, M.Yu. Antipin, Y.A. Ustynyuk, M.S. Nechaev, V.V. Lunin, *Organometallics* **2003**, *22*, 5441; i) V.N. Khrustalev, I.A. Portnyagin, N.N. Zemlyansky, I.V. Borisova, Y.A. Ustynyuk, M.Yu. Antipin, M.S. Nechaev, R. West, *Appl. Organometal. Chem.*, **2005**, *19*, 774; j) C.S. Weinert, A.E. Fenwick, P.E. Fanwick, I.P. Rothwell, *Dalton Trans.*, **2003**, 532; k) C. Stanciu, A.F. Richards, M. Stender, M.M. Olmstead, P.P. Power, *Polyhedron*, **2006**, *25*, 477.
- 87) S.R. Stobart, *J. Chem. Soc. Chem., Commun.*, **1979**, 911.
- 88) J. Oláh, F. De Proft, T. Veszprémi, P. Geerlings, *J. Phys. Chem.*, **2005**, *109*, 1608.
- 89) N. Tokitoh, K. Kishikawa, T. Matsumoto, R. Okazaki. *Chem. Lett.*, **1995**, 827.
- 90) R. Chauvin, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 9194.
- 91) M. Ishikawa, H. Sakamoto, T. Tabuchi, *Organometallics*, **1991**, *10*, 3173.
- 92) K. Horchler von Locquenghien, R. Réau, G. Bertrand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1991**, 1192.
- 93) F. Castan, «Utilisation de substituants silylés et phosphorés dans la chimie des dérivés diazoïques et de leurs isomères nitrilimines» **1991**, thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- 94) M. Regitz, G. Maas, *Diazo Compounds: properties and synthesis*, **1986**, Academic Press, New York.
- 95) a) N. Jiang, Z. Ma, Z. Qu, X. Xing, L. Xie, J. Wang, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 893; M.P. Doyle, J.H. Griffin, V. Bagheri, R.L. Dorow, *Organometallics*, **1984**, *3*, 53; M.P. Doyle, *Chem. Rev.*, **1986**, *86*, 919.
- 96) Les calculs ont été réalisés par Jean-Marc Sotiropoulos et Karine Miqueu de l'Université de Pau
- 97) a) H. Schmidt, S. Keitemeyer, B. Neumann, H-G. Stammler, W. W. Schoeller, P. Jutzi, *Organometallics*, **1998**, *17*, 2149; b) P. Jutzi, S. Keitemeyer, B. Neumann, H-G. Stammler, *Organometallics*, **1999**, *18*, 4778.
- 98) M. Yoshifuji, K. Kamijo, K. Toyota, *Tetrahedron Letters*, **1994**, *35*, 3971.
- 99) M. J. Plater, S. Aiken, G. Bourhill, *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 2405.
- 100) L.R.C. Barclay, N.D. Hall, G.A. Cooke, *Can. J. Chem.*, **1962**, *40*, 1981.
- 101) M. Yoshifuji, K. Kamijo, K. Toyota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1993**, *66*, 3440.
- 102) J. A. M. van Beck, G. van. Koten, G. P. C. M. Dekker, E. Wissing, M. C. Zoutberg, C. H. Stam, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, *394*, 659.
- 103) M. F. Lappert, A. R. Sanger, P. P. Power, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, Wiley, Chichester, **1980**.
- 104) a) M. Veith, P. Hobein, R. Rösler, *Z. Naturforsch.*, **1989** *44b*, 1067; b) P. Jutzi, H. Schmidt, B. Neumann, H.-G. Stammler, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *499*, 7; c) M. Veith, M. Zimmer, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1996**, *622*, 1471; d) H. V. R. Dias, Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 4650; e) S.

- Benet, C. J. Cardin, D. J. Cardin, S. P. Constantine, P. Heath, H. Rashid, S. Teixeira, J. H. Thorpe, A. K. Todd, *Organometallics* **1999**, *18*, 389; f) S. S. Al-Juaid, A. G. Avent, C. Eaborn, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, D. J. Patel, J. D. Smith, *Organometallics* **2001**, *20*, 1223; g) Y. Ding, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 1190; h) A. E. Ayers, T. M. Klapötke, H. V. Rasika Dias, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 1000; i) Y. Ding, H. Hao, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **2001**, *20*, 4806; i) C. Bibal, S. Mazières, H. Gornitzka, C. Couret, *Polyhedron*, **2002**, *21*, 2827; k) W-P. Leung, C-W. So, Y-S. Wu, H-W. Li, T.C.W. Mak, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 513.
- 105) P. Jutzi, S. Keitemeyer, B. Neumann, A. Stammeler, H.-G. Stammeler, *Organometallics* **2001**, *20*, 42.
- 106) M. Driess, N. Dona, K. Merz, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 5971.
- 107) En considérant les longueurs de liaison proches de la somme des rayons de covalence des deux éléments concernés.
- 108) W. Kirmse, *Carbene Chemistry* (A. T. Blomquist Ed.), **1964**, Academic Press, New York.
- 109) L. Pu, N.J. Hardman, P.P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 5105.
- 110) J. Beckmann, K. Jurkschat, M. Schürmann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 939.
- 111) a) I. Saur, G. Rima, K. Miqueu, H. Gornitzka, J. Barrau, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *672*, 77; b) I. Saur, S. Garcia Alonso, H. Gornitzka, V. Lemierre, A. Chrostowska, J. Barrau, *Organometallics*, **2005**, *24*, 2988, c) C. Bibal, S. Mazières, H. Gornitzka, C. Couret, *Organometallics*, **2002**, *21*, 2940.
- 112) K. Tatsumi, R. Hoffmann, J.L. Templeton, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 466.
- 113) J.O. Glanville, J.M. Stewart, S.O. Grim, *J. Organomet. Chem.*, **1967**, *7*, 9.
- 114) D.H. Berry, R. Eisenberg, *Organometallics*, **1987**, *6*, 1796.
- 115) K. Muva, T. Aoyama, T. Shioiri, *Synlett.*, **1994**, 107.
- 116) G.Ossig, A. Meller, C. Brönneke, O. Müller, M. Schäfer, R. Herbst-Irmer, *Organometallics*, **1997**, *16*, 2116;
- 117) N. Takeda, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Handbook of Chalcogen Chemistry*; Devillanova, Francesco A. **2007**, 195.
- 118) a) W-P. Leung, K-H. Chong, Y-S. Wu, C-W. So, H-S. Chan, T.C.W. Mak, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, *4*, 808; b) Y. Ding, Q. Ma, I. Uson, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H-G. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 8542; c) Y. Ding, Q. Ma, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, I. Uson, M. Noltemeyer, H-G. Schmidt, *Organometallics*, **2002**, *21*, 5216; d)) Y. Ding, Q. Ma, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, I. Uson, M. Noltemeyer, H-G. Schmidt, *Dalton Trans.*, **2003**, *6*, 1094; e) I. Saur, G. Rima, H. Gornitzka, K. Miqueu, J. Barrau, *Organometallics*, **2003**, *22*, 1106; f) W-P. Leung, W-H. Kwok, Z-Y. Zhou, T.C.W. Mak, *Organometallics*, **2000**, *19*, 293; g) T. Matsumoto, N. Tokitoh, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 8811; h) N. Tokitoh, T. Matsumoto, K. Manmaru, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 8855; i) M. Veith, S. Becker, V. Huch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1989**, *28*, 1237; j) M. C. Kuchta, G. Parkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1351; k) M. Veith, A. Rammo, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1997**, *623*, 861; l) S.R. Foley, C. Bensimon, D.S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 10359.

Bibliographie

- 119) a) A.L. Allred, E.G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1958**, 5, 269; b) A.L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1961**, 17, 215.
- 120) L. Lange, B. Meyer, W-W. du Mont, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 329, C17.
- 121) K. Toyota, A. Nakamura, M. Yoshifuji, *Chem. Comm.*, **2002**, 3012.
- 122) H. Schnöckel, *J. Mol. Struct.*, **1981**, 70, 183.
- 123) R. Withnall, L. Andrews, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 94, 2351.
- 124) V. N. Khabashesku, S. E. Boganov, K. N. Kudin, J. L. Margrave, O. M. Nefedov, *Organometallics* **1998**, 17, 5041.
- 125) Pour des revues sur les germanones, voir: a) J. Barrau, G. Rima, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 178-180, 593; b) J. Barrau, J. Escudié, J. Satgé, *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 283; c) J. Satgé, *Adv. Organomet. Chem.*, **1982**, 21, 241; d) R. Okazaki, N. Tokitoh, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 625.
- 126) a) T. Matsumoto, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Chem. Commun.*, **1997**, 1553; b) N. Tokitoh, T. Matsumoto, R. Okazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1999**, 72, 1665.
- 127) K. Kishikawa, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Chem. Lett.*, **1996**, 695.
- 128) a) D. Ellis, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, 3397; b) P. Jutzi, H. Schmidt, B. Neumann, H. -G. Stammler, *Organometallics* **1996**, 15, 741.
- 129) S. Masamune, A. Batcheller, J. Park, W.M. Davis, *J. Am. Chem. Am.*, **1989**, 111, 1888.
- 130) A. Haas, A. -J. Kutsch, C. Krüger, *Chem. Ber.*, **1989**, 122, 271.
- 131) N. Tokitoh, T. Matsumoto, R. Okazaki, *Chem. Lett.*, **1995**, 1087.
- 132) G. L. Wegner, R. J. F. Berger, A. Schier, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2001**, 20, 418.
- 133) C. -L. Lin, M. -D. Su, S. -Y. Chu, *Chem. Phys.*, **1999**, 249, 145.
- 134) C. -L. Lin, M. -D. Su, S. -Y. Chu, *Chem. Commun.*, **1999**, 2383.
- 135) J. Kapp, M. Remko, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 4241.
- 136) J. Kapp, M. Remko, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 5745.
- 137) K. Iwanaga, J. Kobayashi, T. Kawashima, N. Takagi, S. Nagase, *Organometallics* **2006**, 25, 3388.
- 138) U. Anandhi, P. R. Sharp, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 3521.
- 139) H. Puff, S. Franken, W. Schwab, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 254, 33.
- 140) C. Glidewell, M.B. Hursthouse, D. Lloyd, K.W. Lumbard, R.L. Short, *J. Chem. Research*, **1986**, 400, 3319.
- 141) C. Hung-Cheh, L. Su-Mi, U. Chuen-Her, *Acta Cryst.*, **1992**, C48, 991.
- 142) S-J. Lin, Y-J. Chen, J-H. Chen, F-L. Liao, S-L. Wang, S-S. Wang, *Polyhedron* **1997**, 16, 2843.
- 143) G. Duverneuil, P. Mazerolles, E. Perrier, *Appl. Organometal. Chem.*, **1994**, 8, 119.
- 144) S. Masamune, Y. Hanzawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 6136.
- 145) L. Fajari, J. Carilla, L. Julia, J. Riera, A. Parraga, M. Coll, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 474, 89.
- 146) W.C. Hamilton, J.A. Ibers, *Hydrogen Bonding in Solids*; W.A. Benjamin, New York, **1968**, p 16.
- 147) J.M. Miller, J.H. Clark, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1982**, 1318.
- 148) H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, S. Nagase, M. Goto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 11096.
- 149) P. Babin, B. Bennetau, J. Dunoques, *Synthetic Communications* **1992**, 22, 2849.

Bibliographie

- 150) SADABS, Program for data collection, Bruker-AXS.
- 151) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr*, **1990**, *A46*, 467.
- 152) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, University de Göttingen, **1997**.

