



Phosphamétallapropènes $-\text{P}=\text{C}(\text{X})-\text{E}(\text{X}')<$ et phosphamétallaallènes $-\text{P}=\text{C}=\text{E}<$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$)

Fatima Ouhsaine

► To cite this version:

Fatima Ouhsaine. Phosphamétallapropènes $-\text{P}=\text{C}(\text{X})-\text{E}(\text{X}')<$ et phosphamétallaallènes $-\text{P}=\text{C}=\text{E}<$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$). Chimie. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2009. Français. NNT : . tel-00450166

HAL Id: tel-00450166

<https://theses.hal.science/tel-00450166>

Submitted on 25 Jan 2010

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.



THESE

Dans le cadre d'une procédure de co-tutelle
présentée devant l'Université Sidi Mohamed
Ben Abdellah - Fès



en vue de l'obtention du **Doctorat de l'Université de Toulouse**
délivré par **l'Université Toulouse III – Paul Sabatier** et du **Doctorat**
National délivré par **l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah - Fès**

Soutenue le 16 mai 2009

par

Fatima OUHSAINÉ

**Phosphamétallapropènes $-P=C(X)-E(X')<$
et phosphamétallaallènes $-P=C=E<$ (E = Si, Ge)**

JURY

M. A. Iraqi	Professeur à l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Fès Doyen de la Faculté des Sciences	Président
M. J. –M. Sotiropoulos	Chargé de Recherche au C.N.R.S. Pau	Rapporteur
M. A. Khallaayoun	Professeur à l'Université Ibn Zohr, Agadir	Rapporteur
M. M. Lachkar	Professeur à l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Fès	Examineur
M. R. Martino	Professeur à l'Université Paul Sabatier, Toulouse	Examineur
M. H. Ranaivonjatovo	Chargé de Recherche au C.N.R.S, Toulouse	Directeur de thèse
M. M. Lazraq	Professeur à l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Fès	Directeur de thèse

Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée UMR-CNRS 5069
Université Paul Sabatier, Bat 2R1 - 118 route de Narbonne - 31062 Toulouse cedex 9

Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire et Organométallique
Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Faculté des Sciences Dhar El Mahraz B.P. 1796 Atlas Fès.

REMERCIEMENTS

*Ces travaux de thèse ont été réalisés au Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (LHFA - UMR 5069 du CNRS) de l'Université Paul Sabatier de Toulouse en cotutelle avec le Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Organométalliques et Moléculaires de l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah de Fès, sous la direction conjointe de Monsieur **Jean Escudié**, Monsieur **Henri Ranaivonjatovo** et du Professeur **Mohamed Lazraq** dans le cadre de l'action intégrée Franco-Marocaine Volubilis MA/05/123. Je remercie donc tout particulièrement le comité Mixte Interuniversitaire Franco-Marocain pour son soutien financier.*

Je remercie également la direction du LHFA de m'avoir accueillie, ainsi que l'ensemble des personnes avec lesquelles j'ai eu le plaisir de travailler pendant la préparation de ma thèse.

A mes directeurs de thèse,

Monsieur Jean Escudié

Directeur de Recherche au CNRS, LHFA, Université Paul Sabatier, Toulouse

Je voudrais adresser toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse qui a suivi de près ces travaux de la première année de thèse à la rédaction. Merci de m'avoir accueillie dans votre équipe et de m'avoir soutenue dans les périodes tempétueuses pour moi; merci de m'avoir enseigné la pratique des sciences et la rigueur de la démarche expérimentale, de m'avoir transmis votre capacité d'enthousiasme et votre force; merci de m'avoir offert cette grande liberté de travail et de m'avoir accordé votre confiance. J'ai énormément appris de vous et je garderai longtemps le souvenir de votre enseignement et de votre humanité.

Monsieur Henri Ranaivonjatovo

Chargé de Recherche au CNRS, LHFA, Université Paul Sabatier, Toulouse

Mes remerciements vont également à mon co-directeur de thèse. Je suis très honorée d'avoir pu bénéficier de vos remarques et de vos compétences tout au long de la préparation

de ma thèse. Je tiens à vous présenter ma profonde reconnaissance et mon respect. Je garderai en mémoire vos grandes qualités, tant humaines qu'intellectuelles, votre gentillesse et votre humour.

*Monsieur le Professeur **Mohamed Lazraq***

Professeur à l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Fès

Je voudrais également remercier mon co-directeur de thèse marocain de m'avoir permis de découvrir la beauté et quelques secrets de la chimie organométallique. Je vous remercie également pour votre très grande pédagogie qui m'a beaucoup apporté.

A mon Président de thèse,

*Monsieur le Professeur **Ahmed Iraqi***

Doyen de la Faculté des Sciences Dhar El Mehraz, Fès

Qu'il me soit permis ici de vous remercier très sincèrement pour avoir jugé ce travail malgré vos nombreuses obligations. Je suis particulièrement honorée de vous avoir vu assumer la Présidence de ce Jury de thèse.

A mon Jury de thèse,

*Monsieur le Professeur **Robert Martino***

Professeur à l'Université Paul Sabatier, Toulouse; Directeur de l'Ecole Doctorale

Je vous remercie vivement d'avoir accepté de juger ce travail. Je suis très sensible à l'honneur que vous me faites d'en être l'examineur. Je suis très honorée d'avoir pu bénéficier de vos remarques éclairées et tiens à vous assurer de ma grande estime et de ma profonde gratitude.

*Monsieur **Jean Marc Sotiropoulos***

Chargé de Recherche au C.N.R.S., Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau

Qu'il me soit aussi permis de vous remercier très sincèrement pour avoir spontanément accepté de juger ce travail et d'en être le rapporteur. Je suis très honorée d'avoir pu bénéficier de vos conseils et tiens à vous assurer de ma considération la plus respectueuse.

*Monsieur le Professeur **Abdelhay Khallaayoun**
Professeur à l'Université Ibn Zohr, Agadir*

Je vous remercie vivement d'avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteur. J'ai été touchée par votre gentillesse et par l'intérêt porté à mes travaux de recherche.

*Monsieur le Professeur **Mohamed Lachkar**
Professeur à l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Fès*

Je vous remercie d'avoir accepté d'être examinateur de cette thèse. En effet, c'est un grand honneur pour moi que vous puissiez la juger étant donné votre expérience et la qualité de vos travaux en chimie organométallique.

Je remercie énormément Madame **Annie Castel**; son sourire et son soutien au cours de la rédaction ont été une aide précieuse que je n'oublierai jamais.

Un grand merci au Professeur **Heinz Gornitzka** et au Docteur **Nathalie Saffon** pour toutes les analyses structurales par rayons X que vous m'avez faites; merci pour votre gentillesse et votre disponibilité.

Je remercie également **Christian Pradel**, responsable de la spectrométrie de masse au Laboratoire HFA, pour tous les spectres.

Je voudrais adresser mes remerciements à l'ensemble de l'équipe du Laboratoire HFA avec dans le désordre **Maryse Beziat, Isabelle Favier, Pierre Hernandez, Olivier Volpato, Marie Josée Pedussault**.

Je remercie aussi les membres du service commun de RMN **Marc Vedrenne, Pierre Lavedan, Claude Andreu** et **Yannick Coppel**.

Ces années m'ont permis de rencontrer des personnes avec lesquelles j'ai passé des moments très agréables. Je les remercie pour la bonne ambiance qu'ils ont su installer au sein du laboratoire. Je commencerai par Nadia, qui m'a toujours encouragée et remonté le moral dans les moments difficiles, Dumitru, Lucian, Dimitri, Raluca, Neli, Rami; je remercie aussi

des étudiants marocains de Toulouse avec lesquels j'ai partagé des bons moments : Hatim, Majdouline, Asma, Younes.

Je remercie aussi toutes les personnes extérieures au labo qui m'ont soutenue : Soumia, Najat, Keltoum, Asma, Fouzia, Hicham, Younes, Hind.

Enfin, je remercie mes parents **Abderahmane** et **Saidia** pour la confiance qu'ils m'ont accordée tout au long de mes études, et mes sœurs et frère Latifa, Hicham et Naima; merci pour votre soutien : malgré les kilomètres **vous êtes restés près de moi et je vous dédie cette thèse.**



Table des matières

Table des matières

Introduction générale	3
Généralités et techniques	5
Symboles et abréviations	7

Chapitre I

Revue bibliographique sur les phosphallènes, silaallènes, azasilaallènes et germaallènes.

Introduction.....	11
A. Phosphaallènes --P=C=C<	13
I. Synthèse	13
1) Elimination de silanolate de lithium (voie de synthèse a)	14
2) Réaction de Peterson (voie de synthèse b).....	14
3) Réaction de Wittig (voie de synthèse c)	15
4) Réaction entre un λ^5 -phosphaallène et une chlorophosphine (voie de synthèse d)	16
5) Réarrangement à partir d'un 1,3-phosphabutatriène (voie de synthèse e). 16	
6) Réarrangement d'une alcynylphosphine (voie de synthèse f)	17
7) Réaction à partir d'un C,C-dichlorophosphirane (voie de synthèse g).....	18
8) Réaction du 3-(2,4,6-tri-tert-butylphosphène)quadricyclane en présence de CuCl_2 (voie de synthèse h)	19
II. Caractérisation et propriétés physico-chimiques des 1-phosphaallènes	19
1) Géométrie.....	19
2) RMN	20
3) Spectroscopie UV	21
4) Chiralité.....	22
III. Etudes théoriques	22
1) Géométrie et ordre de stabilité des isomères	22
2) Structure électronique	22
3) Spectroscopie IR	23
IV. Réactivité	23
1) Action des réactifs protoniques.....	23
2) Réaction avec H_2O_2	24
3) Action du soufre.....	24
4) Action du dichlorocarbène	24
5) Cycloadditions [2+2]	25
6) Action de métaux de transition	25
B. Silaallènes >Si=C=C< stables.....	27
I. Synthèse	27
1) Méthode « intermoléculaire »	27

2)	Méthode « intramoléculaire »	29
II.	Etudes physico-chimiques	30
1)	Spectroscopie IR et UV	30
2)	Etudes structurales aux rayons RX	30
3)	RMN	31
4)	Etudes théoriques	31
5)	Stabilité des isomères C ₂ SiH ₄	32
III.	Réactivité	32
1)	Réaction de cyclisation en présence d'acide.....	33
2)	Réaction de cyclisation sous irradiation	33
3)	Réaction de cyclisation par thermolyse	33
4)	Action des réactifs protoniques et du benzaldéhyde.....	34
C.	Dérivés >SiCN	35
I.	Synthèse	35
1)	A partir de (t-Bu ₂ Si) ₃ et d'un isonitrile.....	35
2)	A partir d'un disilène et d'un isonitrile.....	36
II.	Etudes physicochimiques.....	37
1)	RMN	37
2)	Calculs théoriques.....	37
III.	Réactivité	38
D.	Germaallènes >Ge=C=C<	39
I.	Synthèse	39
1)	A partir d'un alcynylfluorogermane	39
2)	A partir d'un telluragermirane	39
3)	A partir d'un germylène.....	40
4)	A partir d'un l'haloalcénylgermane	40
II.	Etudes physicochimiques.....	41
1)	RMN	41
2)	Structures aux rayons X.....	41
III.	Réactivité	42
1)	Réactions de cycloaddition	42
2)	Autres réactions	42
	Conclusion	44

Chapitre II

Synthèse et première structure aux rayons X d'un phosphagermaallène –P=C=Ge< stable

	Introduction	53
A.	Rappels bibliographiques	54
1)	Choix des substituants.....	54
(a)	Sur le phosphore	54
(b)	Sur le germanium.....	54
2)	Choix de la méthode de synthèse.....	54
I.	Synthèse du premier phosphagermaallène ArP=C=GeMes ₂ 1	55
1)	Préparation du précurseur	55

2)	Synthèse du phosphagermaallène $\text{ArP}=\text{C}=\text{GeMes}_2$	56
3)	Caractérisation chimique de $\text{ArP}=\text{C}=\text{GeMes}_2$	56
4)	Calculs théoriques	59
II.	Essai de synthèse du phosphagermaallène $\text{ArP}=\text{C}=\text{Ge}(t\text{-Bu})_2$	60
III.	Synthèse du premier phosphagermaallène stable 27	62
(a)	Synthèse de $\text{Tip}(t\text{-Bu})\text{GeF}_2$	62
(b)	Nouvelle méthode de synthèse de $\text{Tip}(t\text{-Bu})\text{GeF}_2$	63
(c)	Synthèse de $\text{ArP}=\text{C}(\text{Cl})\text{GeTip}(t\text{-Bu})\text{F}$	64
(d)	Synthèse de $\text{ArP}=\text{C}=\text{GeTip}(t\text{-Bu})^2$	67
B.	Première structure aux rayons X d'un 1,3-phosphagermaallène	69
I.	Comparaison avec d'autres hétéroallènes	72
	Partie expérimentale	73

Chapitre III

Réactivité du phosphagermaallène $\text{ArP}=\text{C}=\text{Ge}(t\text{-Bu})\text{Tip}$ vis-à-vis des chalcogènes, des composés carbonylés et du disulfure de carbone

	Introduction	85
A.	Action des chalcogènes (soufre, sélénium, tellure)	86
I.	Rappel bibliographique sur la réactivité des chalcogènes avec divers hétéroallènes	86
1)	Phosphaallène $\text{ArP}=\text{C}=\text{CPh}_2$	86
2)	Diphosphaallène $\text{ArP}=\text{C}=\text{PAr}$	86
3)	Germaallène $\text{Tbt}(\text{Mes})\text{Ge}=\text{C}=\text{CR}_2$	87
II.	Action des chalcogènes.....	88
1)	Soufre.....	91
(a)	Action d'un équivalent de soufre sur le phosphagermaallène	91
(b)	Réactivité du phosphaméthylène thiagermirane avec le soufre.....	92
(c)	Hydrolyse du méthylèthioxophosphorane 12	96
2)	Sélénium	97
(a)	Action d'un équivalent de sélénium sur le phosphagermaallène.....	97
(b)	Réactivité du phosphaméthylène sélénagermirane.....	100
3)	Tellure	103
B.	Action des composés carbonylés	106
I.	Rappel bibliographique	106
	Action du benzaldéhyde, de la benzophénone et de la fluorénone	106
II.	Travail personnel	108
1)	Action de l'acétophénone	108
2)	Action des composés carbonylés α,β -insaturés	110
(a)	Action du cinnamaldéhyde	111
(b)	Action du crotonaldéhyde.....	114
(c)	Action de la méthyl vinyl cétone	117
(d)	Action de l'acrylate de méthyle	120

3) Comparaison entre la réactivité du phosphagermaallène et celle du germène $\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{CR}_2$	123
4) Etude théorique	123
5) Action du disulfure de carbone sur le phosphagermaallène	126
Conclusion	130
Partie expérimentale	131

Chapitre IV

Synthèse de phosphasilapropènes précurseurs potentiels de phosphasilaallènes $-\text{P}=\text{C}=\text{Si}<$

Introduction	157
A. Rappels bibliographiques	158
I. Synthèse du premier phosphasilaallène $\text{ArP}=\text{C}=\text{Si}(\text{Ph})\text{Tip}$ 1	158
1) Dimérisation	160
2) Addition de méthanol	161
II. Essai de synthèse du chlorophosphasilaallène $\text{ArP}=\text{C}=\text{Si}(\text{CMeR}_2)\text{Cl}$	162
B. Tentatives de synthèse d'un nouveau phosphasilaallène	164
I. Synthèse des précurseurs	164
1) Considérations générales	164
2) Synthèse de $\text{ArP}=\text{C}(\text{Cl})-\text{Si}(\text{Cl})\text{MeCMeR}_2$ 9 et $\text{ArP}=\text{C}(\text{Cl})-\text{Si}(\text{Cl})\text{PhCHR}_2$ 11	165
II. Etudes cristallographiques de 9 et 11	166
III. Essai de synthèse d'un phosphasilaallène à partir de 11	169
Partie expérimentale	171
 Conclusion	 181
Perspectives	184



Introduction générale

Introduction générale

L'étude des hétéroallènes $E=C=E'$, analogues supérieurs des allènes, pour lesquels E et E' sont des éléments lourds des groupes 14 et 15 est relativement récente. L'engouement suscité par ces hétéroallènes est dû au fait qu'ils apparaissent comme des briques moléculaires de choix en synthèse hétérocyclique et organométallique grâce notamment à la présence de deux doubles liaisons juxtaposées; de plus ils sont également très intéressants d'un point de vue théorique avec notamment la connaissance de la nature des doubles liaisons et de la géométrie de la molécule pour déterminer s'ils présentent une structure proche de celle des allènes ou non.

De nombreux travaux ont concerné des hétéroallènes du type $-P=C=E$ ($E = C, N, P, As, O, S$). Par contre très peu ont été faits sur les phosphamétallaallènes $-P=C=E_{14}$ ($E_{14} = Si, Ge$) pour lesquels le laboratoire HFA a joué le rôle de pionnier.

Nous nous sommes donc particulièrement intéressés à ce type de dérivés et nous avons décidé au cours de ce travail de continuer l'étude de ces phosphasila- et phosphagermaallènes.

Notre travail sera développé en quatre chapitres :

Le premier chapitre est une mise au point bibliographique sur l'état actuel des recherches dans le domaine des hétéroallènes comportant un seul élément lourd des groupes 14 et 15. Nous présentons les différentes voies d'accès à des dérivés du type $-P=C=C<$, $>Si=C=C<$, $>Si=C=N-$, $>Ge=C=C<$ et tous les composés stables de ces familles synthétisés à ce jour.

Dans le second chapitre, après un rappel bibliographique sur les dérivés comportant deux éléments lourds, à savoir un phosphore et un germanium tels que $-P=C=Ge<$, nous présenterons une nouvelle synthèse et la première structure par rayons X du

phosphagermaallène stable $\text{ArP}=\text{C}=\text{Ge}(\text{t-Bu})\text{Tip}$ (Ar = 2,4,6-tri-*tert*-butylphényle, Tip = 2,4,6-triisopropylphényle).

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la réactivité du phosphagermaallène $\text{ArP}=\text{C}=\text{GeTip}(\text{t-Bu})$. Après un bref rappel bibliographique sur les réactions qui avaient déjà été faites, nous décrirons de nombreuses réactions d'addition avec des chalcogènes, des aldéhydes et cétones α -éthyléniques, des cétones possédant un hydrogène en α d'un groupe CO, des acrylates et du disulfure de carbone.

Cette étude de réactivité sera complétée par une étude théorique afin de comprendre les mécanismes des réactions.

Enfin, dans le quatrième chapitre, après un court rappel bibliographique sur les phosphasilaallènes $-\text{P}=\text{C}=\text{Si}<$, dérivés comportant un atome de silicium et un de phosphore doublement liés, nous décrirons la synthèse et deux structures aux rayons X de précurseurs potentiels de phosphasilaallènes et les premiers essais de synthèse de tels hétéroallènes.

Généralités et techniques

I. Procédures générales

Les manipulations ont été effectuées sous atmosphère inerte d'argon à l'aide d'une rampe à vide en utilisant la technique standard des tubes de Schlenk. Tous les solvants ont été séchés à partir de l'appareil purificateur de solvants MBRAUN MB SPS-800.

II. Appareillage

Les composés décrits dans ce mémoire ont été caractérisés à l'aide des techniques habituelles :

Résonance magnétique nucléaire en phase liquide:

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker AC et Avance. Le type de noyau ainsi que la fréquence sont indiqués pour chacun des composés. Les spectres ont été généralement réalisés en solution dans le CDCl_3 . Dans le cas contraire, le solvant est précisé.

- Pour le proton, les spectres ont été enregistrés sur des spectromètres Avance 300 à 300,13 MHz (référence TMS).
- Les spectres de RMN du ^{13}C ont été enregistrés sur des spectromètres Avance 300 à 75,47 MHz (référence TMS).
- Les spectres de RMN du ^{19}F ont été enregistrés sur un spectromètre Avance 300 à 282,38 MHz (référence CFCl_3).
- Les spectres de RMN du ^{31}P ont été enregistrés sur un spectromètre Avance 300 à 121.51 MHz (référence H_3PO_4).
- Les spectres de RMN du ^{77}Se ont été enregistrés sur un spectromètre Avance 400 à 76.31 MHz (référence Me_2Se).

- Les spectres de RMN du ^{125}Te ont été enregistrés sur un spectromètre Avance 500 à 175.85 MHz (référence Me_2Te).

Spectrométrie de masse:

Les spectres de masse ont été réalisés en impact électronique sur un spectromètre de masse Hewlett-Packard 5989A ou en ionisation chimique (DCI/NH_3) sur un spectromètre Rybermag R10-10.

Analyse structurale par diffraction de rayons X:

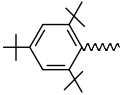
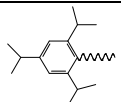
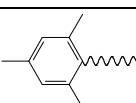
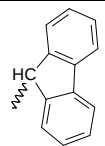
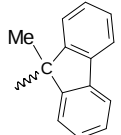
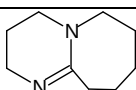
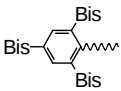
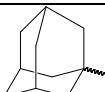
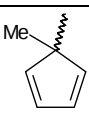
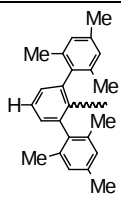
Les analyses par diffraction de rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre BRUKER AXS CCD 1000 utilisant une radiation au molybdène $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) couplé à un système à basse température (Kryoflex).

Autres techniques:

Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un microscope à platine chauffante Leitz Biomed 350 ou sur un appareil Electrothermal dans des capillaires scellés sous argon.

Les analyses élémentaires ont été effectuées au service de Microanalyse de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse.

Symboles et abréviations

Ar = 2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphényle	
Tip = 2,4,6-triisopropylphényle	
Mes = 2,4,6-triméthylphényle	
CHR ₂ = 9-fluorényle	
CMeR ₂ = 9-méthyl -9-fluorényle	
DBU = 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undéc-7-ène	
Tbt = 2,4,6-tris[bis(triméthylsilyl)méthyl]phényle	
Bis = bis(triméthylsilyl)méthyle	Bis = (Me ₃ Si) ₂ CH
Ad = 1-adamantyle	
Cp' = 1-méthylcyclopentadienyle	
Ar' = 2,6-bis(2,4,6-triméthylphényl)phényle	

Chapitre I

*Revue bibliographique sur les phosphallènes,
silaallènes, azasilaallènes et germaallènes.*

Introduction

L'étude des hétéroallènes du type $E=C=E'$ ($E, E' =$ éléments lourds des groupes 14 (Si, Ge, Sn) et 15 (N, P, As)), est en plein essor depuis la synthèse des premiers modèles stables il y a une vingtaine d'années. En effet en raison de leur insaturation (deux doubles liaisons) ils apparaissent comme des briques moléculaires pour la synthèse organique et organométallique.

Malheureusement plusieurs raisons rendent la synthèse et la stabilisation des hétéroallènes très difficiles :

- les liaisons multiples entre le carbone et les éléments de la troisième période ou de périodes supérieures sont en général très labiles et même instables, notamment en raison d'un faible recouvrement d'orbitales,
- de telles liaisons $p\pi-p\pi$ ne sont pas très stables en raison de la présence d'orbitales d vacantes de basse énergie sur les atomes lourds (Si, Ge) et la formation de dimères et d'oligomères est toujours énergétiquement favorable.

Toutes ces considérations et l'échec de nombreuses tentatives de synthèse de dérivés comprenant une ou deux doubles liaisons avec un élément « lourd » des groupes 14 et 15 découragèrent les recherches dans ce domaine pendant de très nombreuses années. C'est en 1981 que ce domaine de recherche sur les espèces à basse coordinence connut un véritable essor avec la synthèse des premiers dérivés stables comportant une seule double liaison $Si=C$, $Si=Si$ ou $P=P$ et en 1984 que le premier hétéroallène $-P=C=C<$ a été préparé.

La stabilisation de ces dérivés a été obtenue :

- principalement par l'utilisation de groupements très encombrants autour de l'insaturation gênant ainsi l'approche des molécules et empêchant par conséquent la formation de dimères ou d'oligomères.
- quelquefois par la complexation par des métaux de transition ou par une base de Lewis.

- beaucoup plus rarement par les effets électroniques qui même s'ils ne sont pas négligeables, ne jouent pas un rôle primordial.

Dans cette thèse portant sur les phosphasilaallènes -P=C=Si< et les phosphagermaallènes -P=C=Ge< , nous présenterons uniquement en bibliographie les hétéroallènes comprenant un atome de silicium, de germanium ou de phosphore. Les résultats pour les dérivés -P=C=Si< et -P=C=Ge< seront décrits dans les chapitres correspondants, à savoir les chapitres 4 (-P=C=Si<) et 2 (-P=C=Ge<).

Pour les hétéroallènes phosphorés, qui sont de très loin les plus nombreux, nous nous limiterons aux phosphallènes -P=C=C< , par analogie avec les phosphasilaallènes -P=C=Si< et phosphagermaallènes -P=C=Ge< puisqu'ils comprennent tous en position 1 un élément du groupe 15 (P) et en position 3 un élément du groupe 14 (C, Si ou Ge).

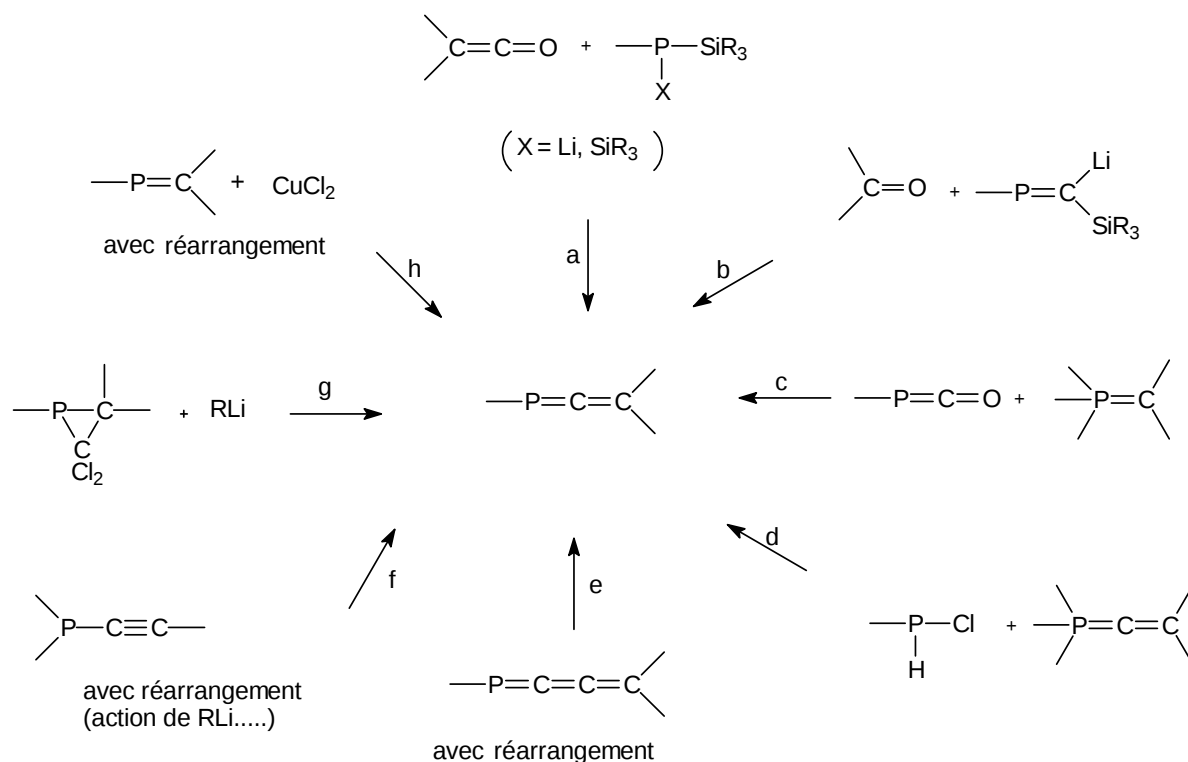
Notons que mis à part les phosphazaallènes -P=C=N- et les diphosphaallènes -P=C=P- , relativement nombreux, les autres catégories d'hétéroallènes (-P=C=O , -P=C=S , -As=C=C< , -As=C=P- et -As=C=As-) ne comprennent quelquefois qu'un ou deux exemples stables¹.

A. Phosphaallènes –P=C=C<

I. Synthèse

De nombreux 1-phosphaallènes ont été synthétisés et isolés ; la plupart d'entre eux sont substitués sur le phosphore par des groupes volumineux tels que le 2,4,6-tri-*tert*-butylphényle (Ar). Ils ne sont en général pas stables avec des groupements moins encombrants.

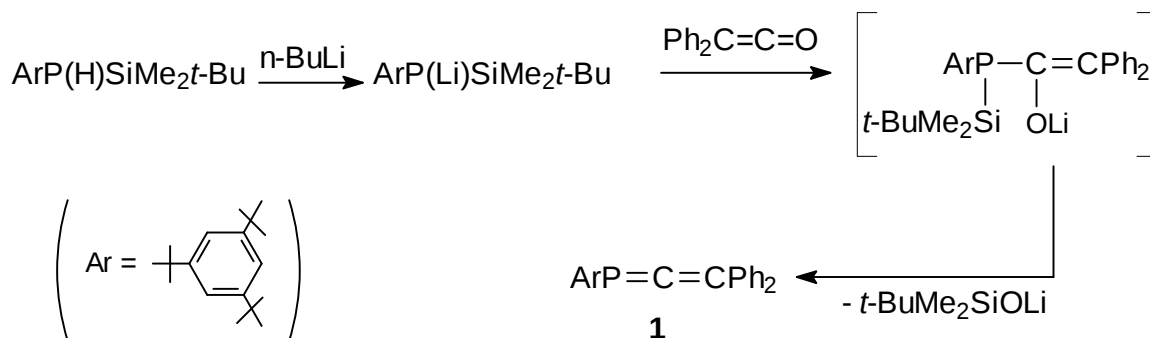
Il existe actuellement de nombreuses voies de synthèse. Comme dans cette thèse nous n'avons travaillé que sur des dérivés substitués sur le phosphore par un groupe Ar (2,4,6-tri-*tert*-butylphényle), nous nous limiterons dans cette revue à la présentation des phosphaallènes substitués par ce groupe.



L'essentiel de ces méthodes est exposé dans les paragraphes suivants.

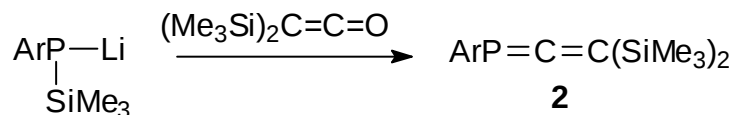
1) *Élimination de silanolate de lithium (voie de synthèse a)*

Cette méthode constitue une des principales voies de synthèse de 1-phosphaallènes² :



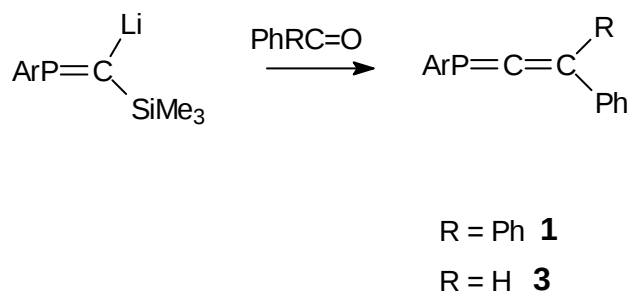
$\text{ArP}=\text{C}=\text{CPh}_2$ se présente sous la forme de cristaux incolores, stables à température ambiante, inertes vis-à-vis de l'oxygène et de l'humidité.

Mark et coll.³ ont synthétisé le bis(triméthylsilyl)phosphaallène **2** en utilisant la même méthode à partir du bis(triméthylsilyl)cétène et du silylphosphure de lithium correspondant :

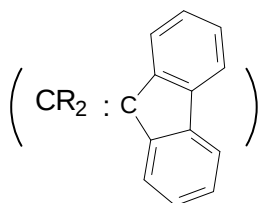
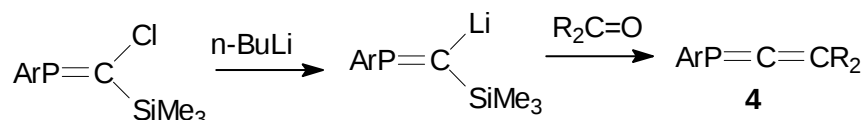


2) *Réaction de Peterson (voie de synthèse b)*

Il s'agit d'une réaction entre une cétone ou un aldéhyde et un phosphavinylolithium; les dérivés **1**⁴ et **3**⁴ ont été préparés.

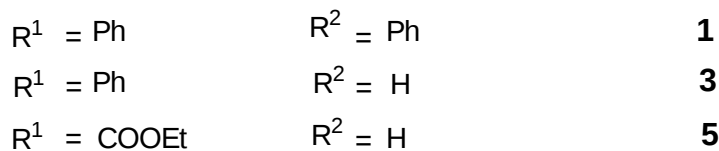
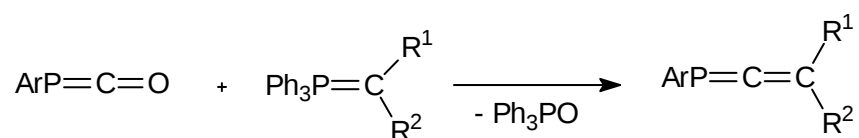


Plus récemment un nouveau phosphaaallène a été obtenu par la même voie de synthèse⁵:



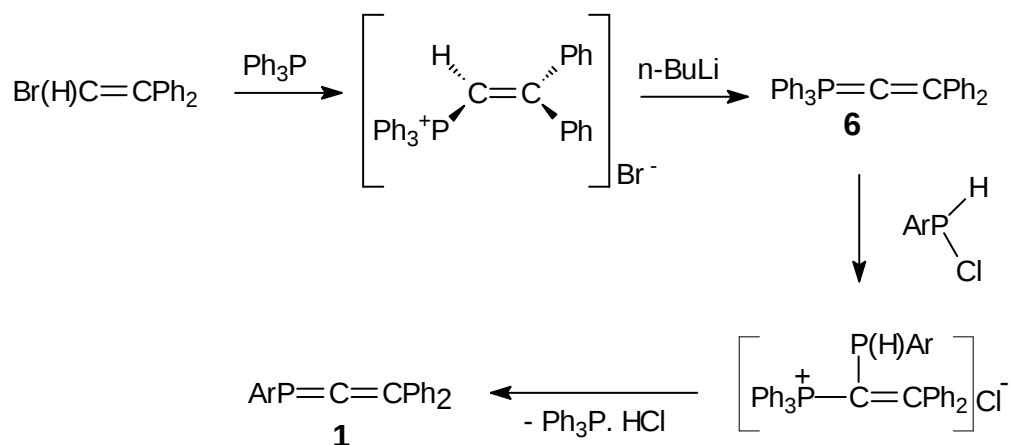
3) Réaction de Wittig (voie de synthèse c)

Cette réaction se fait entre un phosphacétène et un ylure de phosphore pour conduire à **1**⁶, **3**⁷ et **5**⁷ :



Ces phosphaaallènes se présentent sous forme de cristaux incolores stables à l'air: le phosphaaallène **5** peut par exemple être isolé par chromatographie sur colonne de silice montrant que la double liaison P=C est peu réactive dans ce cas.

4) Réaction entre un λ^5 -phosphaallène et une chlorophosphine (voie de synthèse d)⁸

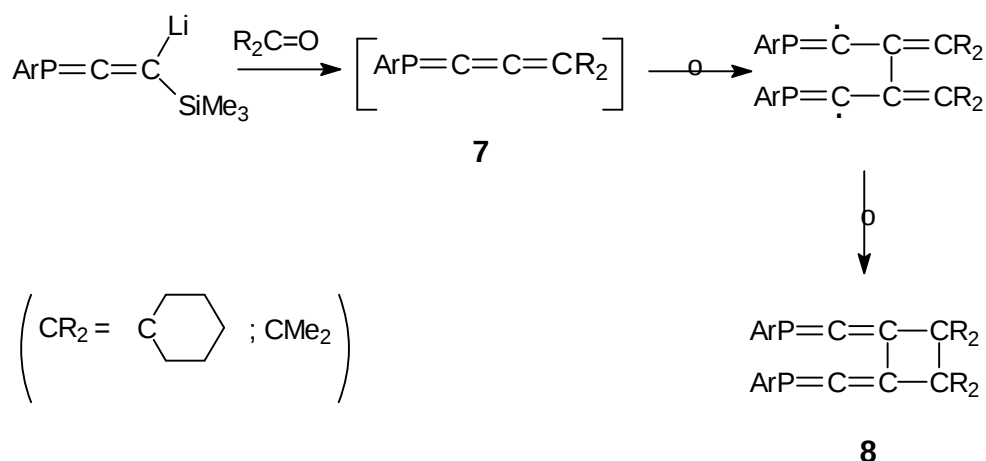


Nous passons dans cette réaction d'un « λ^5 -phosphaallène » (6) à un « λ^3 -phosphaallène » (1).

Une méthode de synthèse tout à fait analogue avait permis aux mêmes auteurs de synthétiser un phosphaalène $\text{P}=\text{C}<$ à partir d'un ylure⁹.

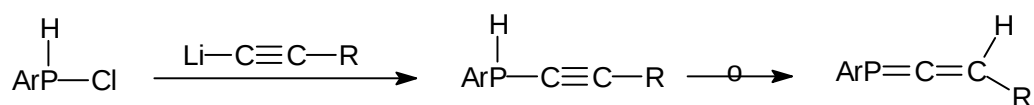
5) Réarrangement à partir d'un 1,3-phosphabutatriène (voie de synthèse e)

Cette réaction se fait entre la cyclohexanone ou l'acétone et $\text{ArP}=\text{C}=\text{C}(\text{Li})\text{SiMe}_3$ pour donner un bis(phosphaallène), probablement par l'intermédiaire du phosphabutatriène 7 suivie d'une dimérisation radicalaire¹⁰.



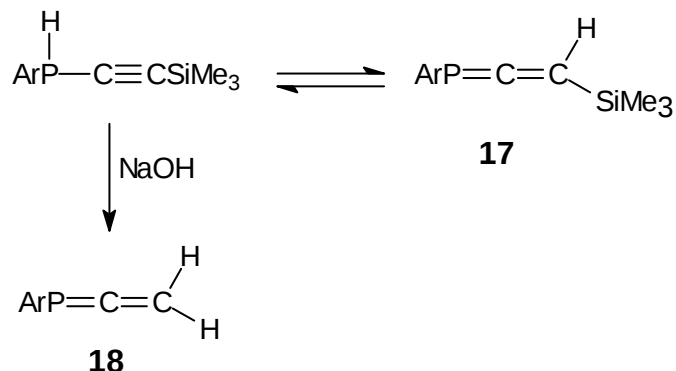
6) Réarrangement d'une alcynylphosphine (voie de synthèse f)

Beaucoup de phosphaaallènes stables ont été préparés à partir d'alcynylphosphines; qui sont obtenues à partir de $\text{LiC}\equiv\text{CR}$ et ArP(H)Cl ¹¹.



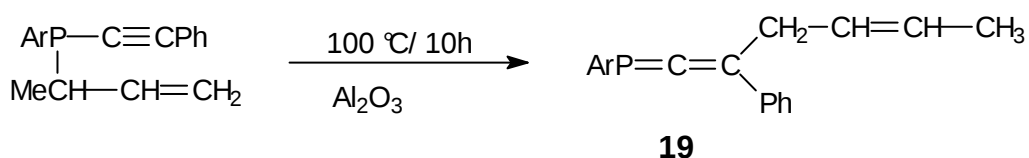
R = Ph, **3**; t-Bu, **9**; Me, **10**; $\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$, **11**; $\text{CMe}_2\text{OSiMe}_3$, **12**; C(2,2-diphényl)OSiMe₃, **13**; CMe(Ph)OSiMe₃, **14**; CPh(4-MeC₆H₄)OSiMe₃, **15**; CPh(α-naphtyl)OSiMe₃, **16**.

Dans le cas où R = SiMe₃, il y a un équilibre entre le 1-phosphaaallène **17** et l'acétylénique correspondant. L'action de NaOH, en clivant la liaison C-Si, permet d'accéder à l'alcynylphosphine $\text{ArP(H)C}\equiv\text{CH}$ qui se réarrange comme précédemment en phosphaaallène **18**.



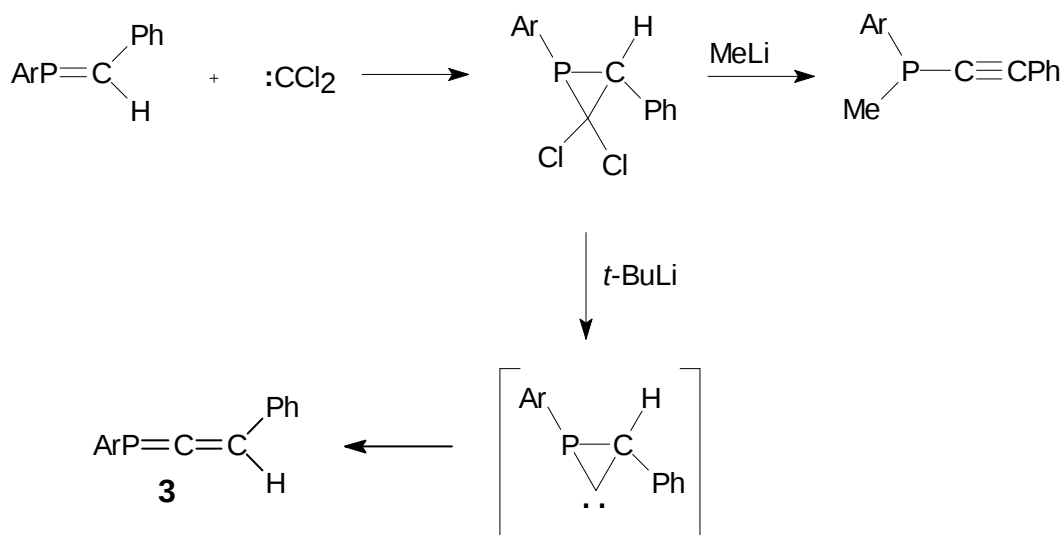
Bien que substitué par seulement deux atomes d'hydrogène sur le carbone, le phosphallène **18** est stable. Il semble donc qu'il est nécessaire et suffisant de substituer le phosphore par un groupe encombrant pour stabiliser ces espèces.

Les 1-phosphallènes peuvent également être obtenus, comme leurs analogues alléniques purement carbonés¹², par un réarrangement propargylique catalysé par l'alumine. Ce réarrangement alcynylphosphine – phosphallène peut être également induit thermiquement, notamment dans le cas suivant :



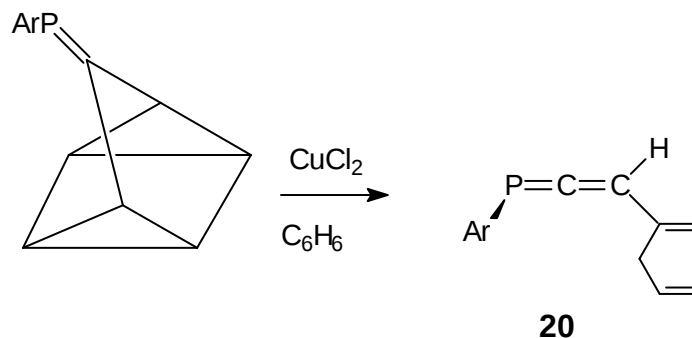
7) Réaction à partir d'un C,C-dichlorophosphirane (voie de synthèse g)¹³

Cette réaction correspond à une insertion formelle d'un atome de carbone dans la double liaison P=C du phosphaalcène de départ. Le mécanisme implique vraisemblablement un échange Li/Cl suivi de la formation d'un carbène. Avec MeLi au lieu de *t*-BuLi, une réaction différente est obtenue conduisant à une alcynylphosphine.



8) Réaction du 3-(2,4,6-tri-*tert*-butylphosphène)quadricyclane en présence de CuCl_2 (voie de synthèse *h*)¹⁴

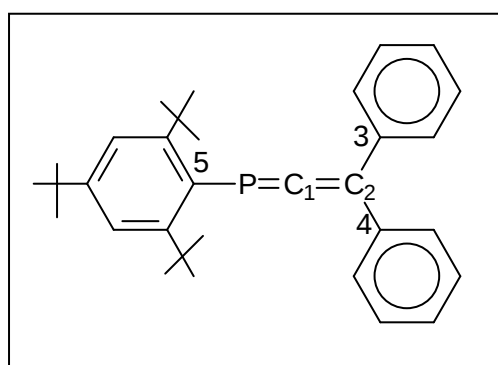
Le phosphallène est obtenu après un processus relativement complexe en plusieurs étapes.



II. Caractérisation et propriétés physico-chimiques des 1-phosphaallènes

1) Géométrie

Bien que la plupart des 1-phosphaallènes soient des dérivés cristallisés, seulement trois phosphallènes ont été caractérisés par des études structurales aux rayons X ($\text{ArP}=\text{C}=\text{CPh}_2$ ^{6, 15}, $\text{ArP}=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{Ph}$ ¹⁶ et $\text{ArP}=\text{C}=\text{CR}_2$ ⁵, CR_2 = fluorénylidène). Nous présenterons uniquement la première étude structurale effectuée sur le phosphallène $\text{ArP}=\text{C}=\text{CPh}_2$, les autres donnant des résultats similaires.



La distance $\text{P}=\text{C}_1$ est de 1,625(4) Å, ce qui est une valeur normale pour une double liaison $\text{P}=\text{C}$; la distance $\text{C}_1=\text{C}_2$ est courte (1,327(5) Å) mais correspond tout à fait à la valeur que l'on trouve dans les allènes. L'angle PCC (168,0(3)°) dévie de 12° par rapport à 180° ;

ceci est probablement dû à des phénomènes de répulsion stérique mais aussi à des effets électroniques. Les atomes C₁, C₂, C₃ et C₄ sont coplanaires et l'atome de phosphore dévie de 0,35 Å par rapport à ce plan. L'angle entre les plans C₁C₂C₃C₄ et C₁C₂PC₅ est de 87,2° très près de la valeur idéale de 90°. Cette structure est en accord avec les valeurs calculées pour HP=C=CH₂^{17,18,19,20}. Il faut noter que comme dans tous les composés de type ArP=X, le cycle aromatique, en raison de la présence des groupes *t*-Bu, est sous forme bateau.

2) RMN

Le déplacement chimique du phosphore se situe à champ plus fort que dans le cas des phosphaalcènes -P=C<, mais dans une zone attendue pour un atome de phosphore dicoordonné doublement lié (voir tableau 1).

Le déplacement en RMN du carbone 13 du carbone hybridé sp se situe à champ très faible (210 à 250 ppm), ce qui est une valeur normale pour un carbone allénique. Les constantes de couplage entre l'atome de phosphore et les deux carbones C₁ et C₂ (respectivement 23-30 Hz pour la constante ¹J_{PC} et 10-15 Hz pour la constante ²J_{PC}) sont petites. Notons que de tels couplages ²J faibles (²J_{PP} ou ²J_{PSi})^{1c} sont obtenus dans d'autres structures alléniques telles que -P=C=P- et -P=C=Si<.

L'ensemble des phosphallènes présentés ainsi que leurs données de RMN sont rassemblées dans le tableau 1 ci-dessous.

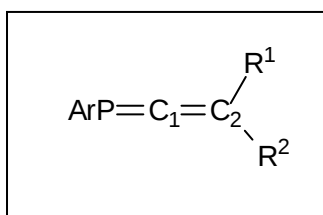


Tableau 1: Phosphaallènes décrits et leurs propriétés en RMN ^{13}C et ^{31}P

N°	ArP=C=C R₁ R₂		$\delta^{31}\text{P}$ (ppm) $^3J_{\text{PH}}$ (Hz)	$\delta^{13}\text{C}_1$ (ppm) $^1J_{\text{PC}}$ (Hz)	$\delta^{13}\text{C}_2$ (ppm) $^2J_{\text{PC}}$ (Hz)	Voie de synthèse	Réf.
	R ₁	R ₂					
1	Ph	Ph	71,7	237,6 (26,6)	128,3 (6,4)	a, b, c, d	2, 4, 6, 8
2	SiMe ₃	SiMe ₃	3,84*			b	3
3	Ph	H	75,6 (28,7)	239 (25)	112,9 (10)	b, c, f, g	4, 7, 13
4	CR ₂ Fluorényl	-	90,2	233,4 (20,4)	123,4 (4,37)	b	4
5	H	CO ₂ Et	71,4 (26)	243,8 (24)	104,3 (13)	c	7
6	H	<i>t</i> -Bu	77,8 (28)	236,8 (28,7)	122,9 (12,5)	f	11
7	H	Me	66,6 (27,9)	240,3 (27,9)	105,7 (12,5)	f	11
8	H	CH ₂ OSiMe ₃	68,9(26,4)	237 (27,2)	110,6 (13,3)	f	11
9	H	CMe ₂ OSiMe ₃	77,6 (27,0)	235,6 (23,7)	119,9 (14)	f	11
10	H	C(2,2- diphényl)OSiMe ₃	82,3 (27,0)	236,7 (26,5)	116,6 (12,5)	f	11
11	H	CMe(Ph)OSiMe ₃	80,2(26,3) 79,5(25,5)	236,4 (29,4)	118,9 (14)	f	11
12	H	CPh(4- MeC ₆ H ₄)OSiMe ₃	80,0 (15)			f	11
13	H	CPh(α -naphtyl) OSiMe ₃	80,6 (27,2)			f	11
14	H	H	62,2 (29,1)	244,1 (27,9)	93,2 (14,7)	f	11
15	Ph	CH ₂ CH=CHCH ₃	E : 67,5 Z : 67,2	236,9 (27)	124,0 (8)	f	12

*: Cette valeur, donnée par les auteurs, semble très surprenante et est probablement erronée.

3) Spectroscopie UV

Les 1-phosphaallènes sont généralement incolores, quelquefois jaune pâle. Le λ_{max} , dans le spectre UV-visible, est généralement entre 305 et 337 nm.

4) Chiralité

Les 1-phosphaallènes portant deux groupes différents sur le carbone peuvent exister sous la forme d'énantiomères. Yoshifuji et coll. ont d'ailleurs réussi à séparer les énantiomères du 1-phosphaallène $\text{ArP}=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}$ à l'aide d'une colonne chirale¹⁷.

III. Etudes théoriques

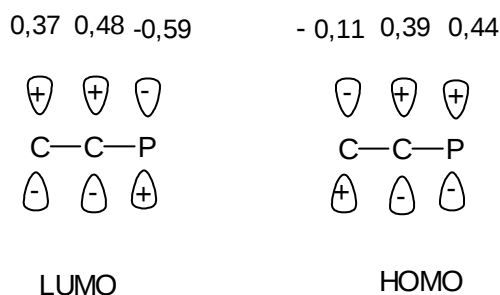
1) Géométrie et ordre de stabilité des isomères

La géométrie du phosphallène $\text{HP}=\text{C}=\text{CH}_2$ (qui présente une symétrie C_s) a été calculée par différentes méthodes^{18,19,20,21} : elle est en accord avec celle déterminée par rayons X pour $\text{ArP}=\text{C}=\text{CPh}_2$ ^{6,15}.

Certaines études ont permis de faire des comparaisons entre la stabilité des différents isomères de formule brute $\text{C}_2\text{H}_3\text{P}$ ^{18,19,20} et celle de leurs homologues halogénés $\text{C}_2\text{H}_2\text{PX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)²⁰; ces résultats ne seront pas développés dans ce chapitre²¹. La conclusion principale que nous pouvons déduire de cette étude est que le phosphallène est environ 20 kcal/mole moins stable que $\text{MeC}\equiv\text{P}$ qui est l'isomère le plus stable.

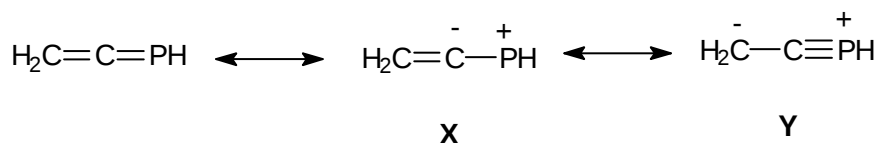
2) Structure électronique

L'orbitale HOMO dans $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{PH}$ est l'orbitale π de la double liaison $\text{P}=\text{C}$, avec le plus gros coefficient sur l'atome de phosphore²¹.



Il y a peu de différence d'énergie avec l'orbitale vacante n de l'atome de phosphore. Les orbitales HOMO et LUMO apparaissent être dominées par la double liaison $\text{P}=\text{C}$ qui possède les plus gros coefficients. Ceci explique la similitude de comportement chimique entre phosphallènes et phosphalcènes.

Les structures de résonance **X** et **Y** ne semblent apporter qu'une contribution mineure à la structure de $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{PH}$:



3) Spectroscopie IR

En ce qui concerne les fréquences de résonance en IR, le fait le plus important est que ces composés ne présentent pas de bande caractéristique dans la zone $1600\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ qui est celle où apparaissent les systèmes cumuléniques.

IV. Réactivité

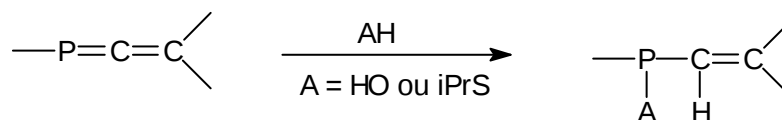
Les 1-phosphaallènes possèdent trois centres réactifs :

- la double liaison $\text{P}=\text{C}$,
- la double liaison $\text{C}=\text{C}$,
- l'atome de phosphore lui-même, notamment lors de complexations possibles avec des métaux de transition puisqu'il possède un doublet libre.

Parmi ces trois possibilités, c'est la double liaison $\text{P}=\text{C}$ qui s'est avérée la plus réactive. Sa réactivité est assez semblable à celle des phosphaalènes.

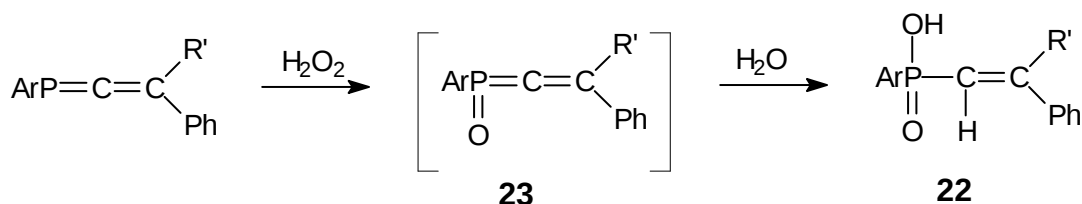
1) Action des réactifs protoniques

Les réactifs protoniques donnent avec les 1-phosphaallènes des réactions d'addition sur la double liaison $\text{P}=\text{C}$; l'atome de phosphore agit comme un centre électrophile et H se fixe sur le carbone^{22,23,24}.



2) Réaction avec H_2O_2

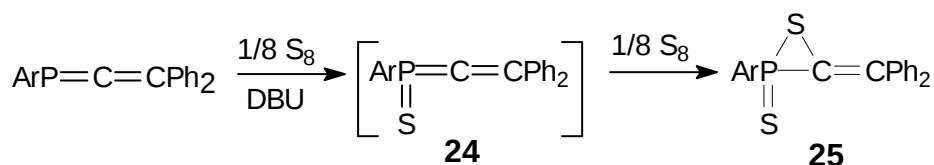
L'oxydation de la double liaison P=C des phosphallènes **1** et **21** avec H_2O_2 suivie de l'addition d' H_2O donne l'acide phosphonique correspondant^{22,25}.



$R' = \text{Ph}$, **1**; $t\text{-Bu}$, **21**.

3) Action du soufre^{26,27}

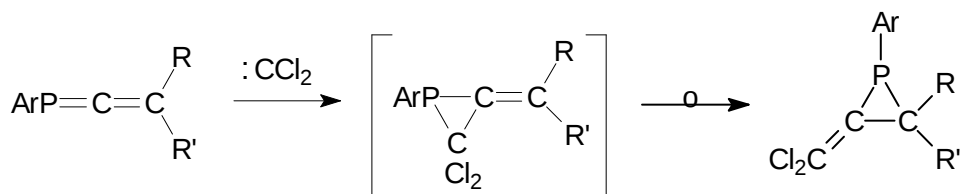
Un intermédiaire similaire à **23**, le sulfure de 1-phosphallène **24**, est postulé dans la réaction du soufre avec $\text{ArP}=\text{C}=\text{CPh}_2$, en présence de DBU, pour donner le sulfure de thiaphosphirane **25**, observé en RMN ^{31}P ($\delta^{31}\text{P} = 79$ ppm).



4) Action du dichlorocarbène

Une réaction de cycloaddition [2+1] a été observée dans l'action du dichlorocarbène sur la double liaison P=C des phosphallènes **1**, **3** et **18** pour donner les composés **26**^{27, 28, 29}.

Notons que **26a** est stable; par contre les composés **26b** et **26c** subissent des réactions de réarrangement pour donner **27b** et **27c**.



R = R' = Ph, **1**

R = R' = H, **18**

R = Ph et R' = H **3**

R = R' = Ph, **26a**

R = R' = H, **26b**

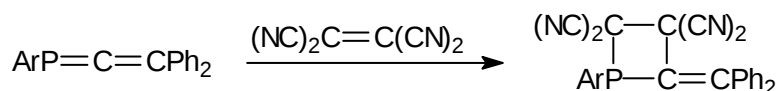
R = Ph et R' = H **26c**

R = R' = H, **27b**

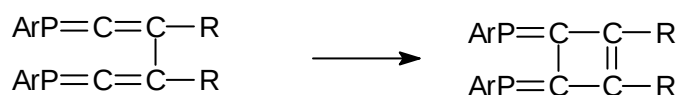
R = Ph et R' = H **27c**

5) Cycloadditions [2+2]

Le phosphallène **1** subit une réaction de cycloaddition [2+2] avec le tétracyanoéthylène²², pour donner le composé cyclique correspondant.

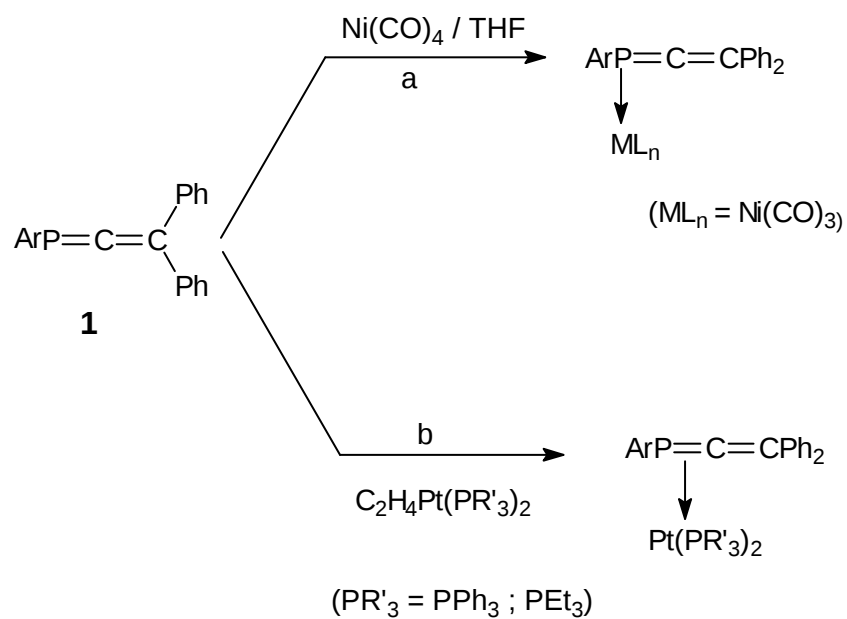


Notons que dans quelques cas, une réaction de la double liaison C=C a été observée, notamment à partir de bisphosphallènes, qui conduisent à des cyclobutènes^{30,31,32,33}, par exemple :

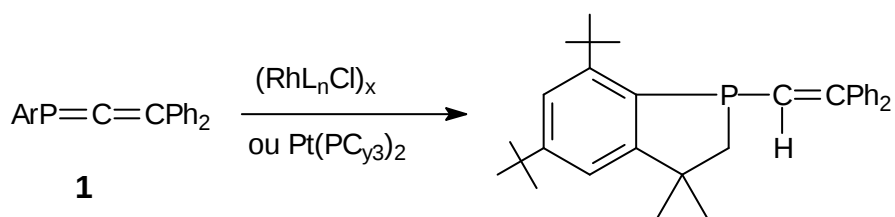


6) Action de métaux de transition

Les réactions des phosphallènes avec les métaux de transition^{25,34,35,36,37,38,39,40} donnent des résultats variés en fonction du métal utilisé et des conditions expérimentales. Il se forme à la fois des complexes de type η^1 par complexation avec le doublet du phosphore (a) et des complexes de type η^2 par complexation avec la double liaison P=C (b), par exemple :



Avec certains complexes du platine ou du rhodium, des réactions de cyclisation faisant intervenir un *t*-Bu ortho du groupe Ar sont également observées^{38, 39}.



B. Silaallènes $>\text{Si}=\text{C}=\text{C}<$ stables

Des silaallènes transitoires ont longtemps été postulés comme intermédiaires réactionnels dans la photolyse ou la thermolyse de silirènes ou d'éthylnyldisilènes, notamment en présence de métaux de transition ¹.

Nous nous intéresserons dans cette partie de chapitre uniquement aux silaallènes stables dont on a pu par conséquent déterminer les caractéristiques physicochimiques et la réactivité.

Alors que les phosphallènes stables $-\text{P}=\text{C}=\text{C}<$ sont connus depuis une vingtaine d'années, comme nous l'avons vu précédemment, il n'en est pas de même pour les silaallènes $>\text{Si}=\text{C}=\text{C}<$, dont le premier exemplaire stable n'a été obtenu qu'en 1993 ⁴¹. Ceci est bien sûr lié à la difficulté de trouver un processus de synthèse efficace.

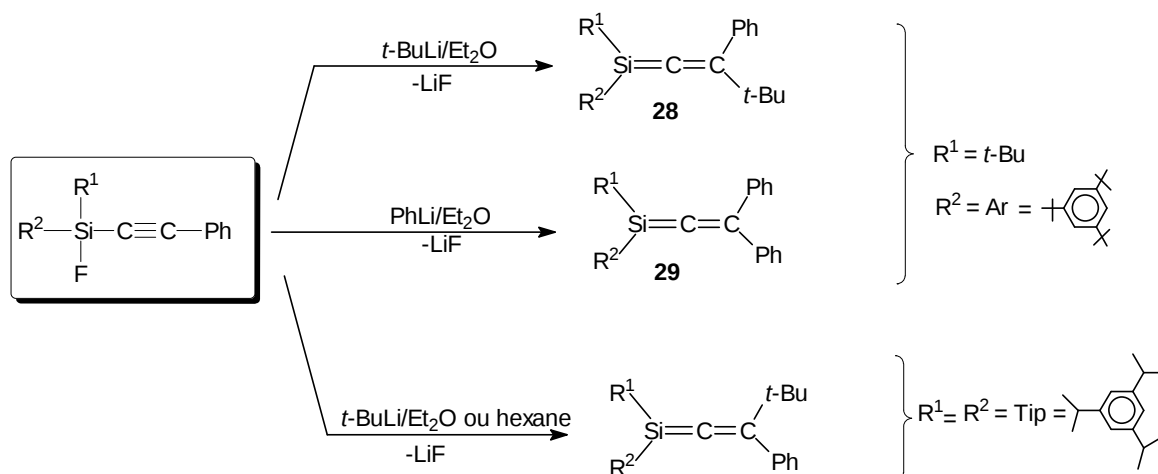
En raison de sa très grande réactivité, la double liaison $\text{Si}=\text{C}$ doit impérativement être créée en second. Par contre, dans le cas de $-\text{P}=\text{C}=\text{C}<$, les doubles liaisons $\text{P}=\text{C}$ ou $\text{C}=\text{C}$ peuvent souvent indifféremment être obtenues en premier ou en second, multipliant par là même les méthodes de synthèses possibles.

I. Synthèse

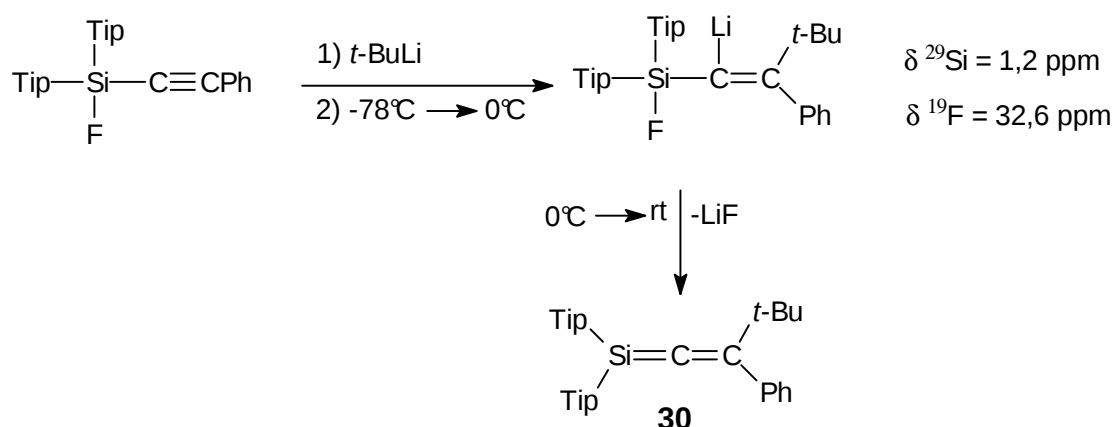
Seuls deux modes de préparation sont utilisés.

1) Méthode « intermoléculaire »

L'addition d'organolithiens sur la triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$ d'halogéno(alcynyl)silanes conduit après élimination de LiX aux 1-silaallènes **28** ^{42, 43}, **29** ^{42, 43} et **30** ⁴³ attendus :



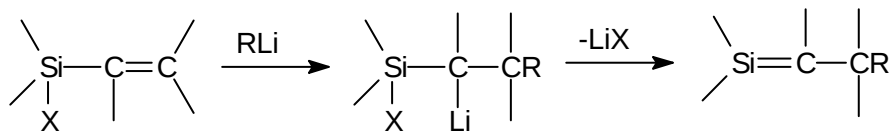
Lors de la synthèse de $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{C}=\text{C}(\text{t-Bu})\text{Ph}$ (Tip : 2,4,6-triisopropylphényle), le lithien intermédiaire a été caractérisé car la réaction d'élimination n'a lieu qu'à 0°C ; prouvant par là même le mécanisme:



L'élimination de LiF se fait d'autant plus facilement que l'on augmente la déstabilisation du composé lithié en remplaçant l'éther par des solvants non polaires tels que l'hexane.

Le silicium doit être porteur de deux groupes très encombrants afin d'empêcher l'attaque de l'organolithien sur celui-ci.

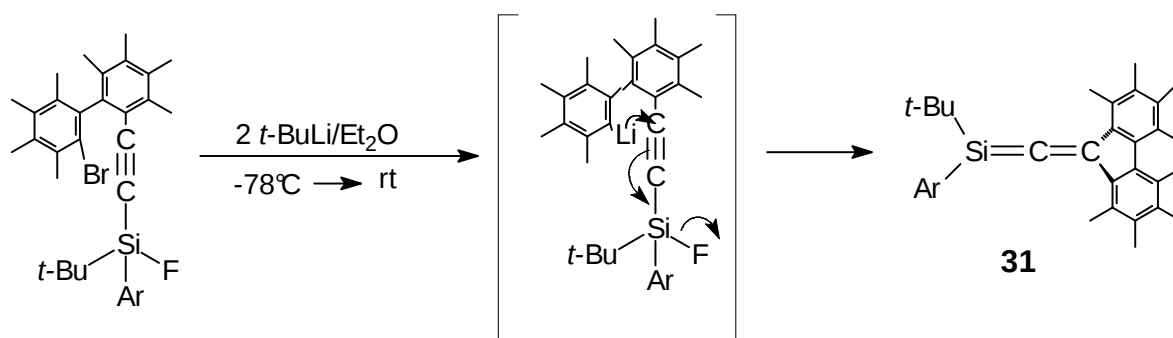
Notons qu'un processus à peu près similaire a permis à Jones⁴⁴, Auner⁴⁵ et Couret⁴⁶ d'obtenir des dérivés à double liaison $\text{Si}=\text{C}$ par addition de lithiens sur la double liaison $\text{C}=\text{C}$ d'un halogéno(vinyl)silane, suivie de l'élimination de LiX :



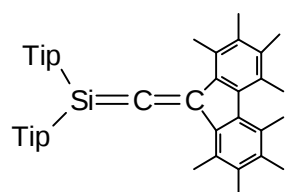
(X = halogène)

2) Méthode « intramoléculaire »

Cette méthode appelée « symphorique » par West⁴⁷ peut être utilisée notamment lorsque le silicium est porteur de petits groupes. En effet, le carbanion est dans une position telle qu'il ne peut pas attaquer le silicium^{42,48}; elle est appelée intramoléculaire car l'organolithien et la triple liaison qui interviennent dans l'étape d'addition sont dans la même molécule.

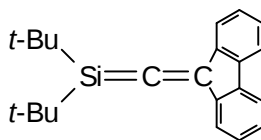


Il se produit une réaction de carbométallation suivie d'une délithiohalogénéation intramoléculaire. Les trois 1-silaallènes suivants ont également été synthétisés par cette voie :

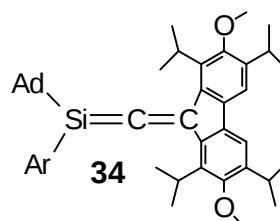


32

Tip = 2,4,6-triisopropylphényle



33



34

Ad = adamantyle

Ar = 2,4,6-tri-*tert*-butylphényle

Toutefois dans le cas de **33** la dernière étape de la réaction a été faite en utilisant le magnésien au lieu de *t*-BuLi.

Notons que cette méthode "intramoléculaire", qui a été la première permettant d'accéder à un silaallène stable, nécessite de nombreuses étapes pour la préparation des précurseurs et est donc très difficile à mettre en œuvre. Le 1-silaallène **34** a été le premier silaallène stable synthétisé. Notons que **31** et **34** sont de façon très surprenante stables dans l'éthanol même au reflux de ce dernier ou pendant plusieurs jours en présence d'air et d'eau dans des conditions non acides. Ceci est bien sûr dû en partie au très gros encombrement autour de la double liaison Si=C la rendant inerte.

II. Etudes physico-chimiques

1) Spectroscopie IR et UV

Des absorptions à 318 et 334 nm ont été observées pour **34** en UV⁴¹. Par contre aucune bande infrarouge caractéristique de l'enchaînement Si=C=C n'a pu être clairement décelée.

2) Etudes structurales aux rayons RX

Les structures aux rayons X des composés **30** et **34** ont été réalisées et montrent une géométrie semblable (tableau 2).

Tableau 2 : valeurs de quelques distances et angles pour **30** et **34**

>Si=C=C<	d(Si-C ₁) Å	d(C ₁ -C ₂) Å	Si-C ₁ -C ₂ (°)	Référence
30	1,693	1,325	172,0 (3)	43
34	1,704	1,324	173,5	41

La distance Si=C dans **30** est la plus courte connue, ceci étant probablement dû au fait que le silicium est lié à un carbone hybridé sp. Dans les silènes >Si=C< la double liaison est un peu plus longue, les atomes de silicium et de carbone étant hybridés sp². Ainsi, elle est de 1,702 Å dans Me₂Si=C(SiMe₃)Si(Me)tBu₂⁴⁹ et de 1,764 Å dans (Me₃Si)₂Si=C(Ad)OSiMe₃

⁵⁰.

La distance Si=C dans les silaallènes correspond à ce qui a été prédit par des calculs théoriques^{51,52}, à savoir 1,703 et 1,702 Å. L'atome de silicium est légèrement pyramidal (somme des angles de valence autour du silicium : 357,2 (2) alors que le carbone terminal est plan.

3) RMN

Des déplacements chimiques à champ faible sont observés comme attendu en RMN du ¹³C et du ²⁹Si (tableau 3). Notons seulement un déplacement à champ nettement plus fort en RMN du ²⁹Si pour les silaallènes **30** et **32** substitués sur le silicium par deux groupes aromatiques :

Tableau 3 : déplacements en RMN du ²⁹Si et du ¹³C (carbone sp) des silaallènes

>Si=C=C<	$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	Voie de synthèse	référence
28	55,1	216,3 ($^1J_{\text{SiC}} = 142,4$ Hz)	a	42
29	58,6	227,9	a	42
30	13,1	223,6	a	43
31	48,0	228,2	b	43 , 48
32	16,2	237,1	b	41
33	44,0		b	42
34	48,4	225,7	b	48

4) Etudes théoriques

Des calculs ab-initio (voir tableau 4) ont montré que les charges partielles sur le silicium et le carbone (sp ou sp²) qui lui est lié étaient beaucoup plus importantes dans le silène H₂Si=CH₂ que dans le silaallène H₂Si=C=CH₂. Par contre elles sont relativement proches dans H₂Si=CHOH et dans le 1-silaallène. Ceci permet d'expliquer les déplacements chimiques respectifs du silicium et du carbone. Cette polarité très faible de la double liaison Si=C par rapport au silène est sans doute l'un des facteurs qui permet d'expliquer la plus

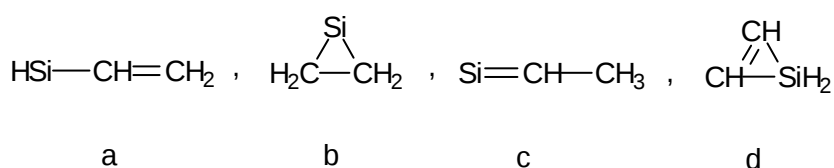
faible réactivité des 1-silaallènes. Le moment dipolaire dans le silaallène $\text{H}_2\text{Si}=\text{C}=\text{CH}_2$ est estimé à 0,09 D ⁵¹.

Tableau 4 : valeurs des charges pour le silicium et les carbones sp ou sp² de quelques silènes et silaallènes.

composé	Silicium	Carbone C sp	Carbone C sp ²	Référence
$\text{H}_2\text{Si}=\text{C}=\text{CH}_2$	+0,17	-0,10		51, 52
$\text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2$	+0,46		-0,67	53
$\text{H}_2\text{Si}=\text{CHOH}$	+0,26		-0,06	53

5) Stabilité des isomères C_2SiH_4

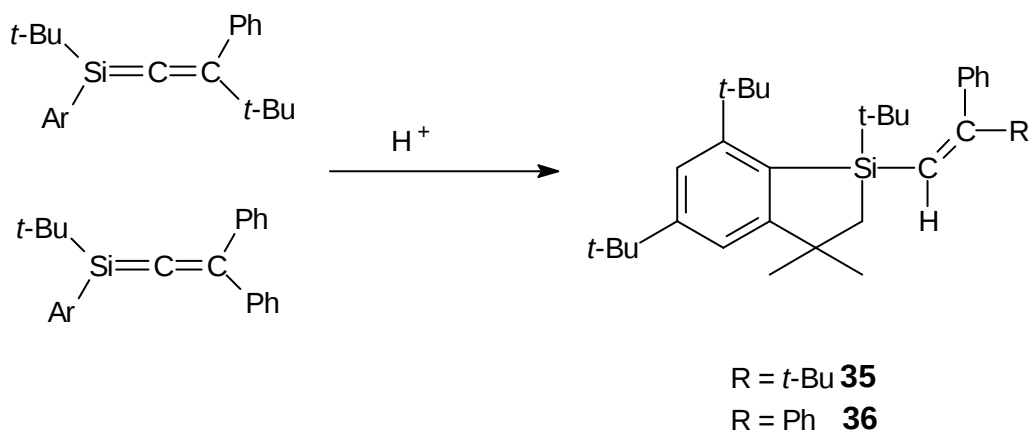
Plusieurs études ont été réalisées pour déterminer la stabilité relative des différents isomères. Entre 8 et 15 isomères, suivant les études ¹, ont été pris en compte, incluant des isomères cycliques, des silylènes $>\text{Si}$: et des carbènes. Il apparaît sans surprise que le dérivé le plus stable est le silylacétylène $\text{H}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{CH}$. Le silaallène $\text{H}_2\text{Si}=\text{C}=\text{CH}_2$ est de 25 à 30 kcal/mole moins stable; entre ces deux dérivés, plusieurs silylènes a, b, c et le silirène d sont suivant les méthodes de calcul et les bases utilisées environ 12 à 18 kcal/mole moins stables que le silylacétylène.



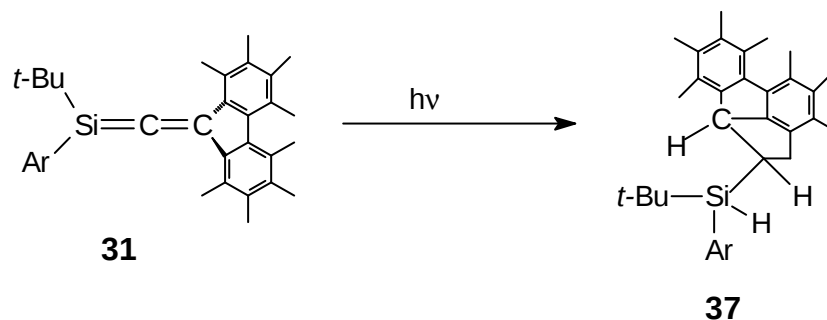
III. Réactivité

Les réactions caractéristiques des silaallènes, par thermolyse ou en présence d'acide, sont des réactions de cyclisation avec les CH des groupes alkyles conduisant à des cycles à 4, 5 ou 6 chaînons. Ces réactions correspondent formellement à une addition d'une liaison C-H sur la double liaison $\text{Si}=\text{C}$.

1) Réaction de cyclisation en présence d'acide^{42, 48}



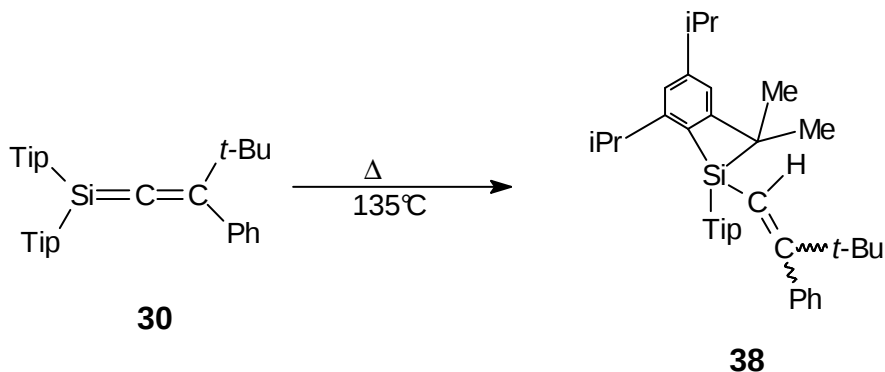
2) Réaction de cyclisation sous irradiation⁴²



Lorsque **31** est exposé à la lumière pendant plusieurs mois sous atmosphère inerte, il y a insertion de la liaison Si=C dans une liaison C-H d'un méthyle sur le cycle aromatique.

3) Réaction de cyclisation par thermolyse⁴³

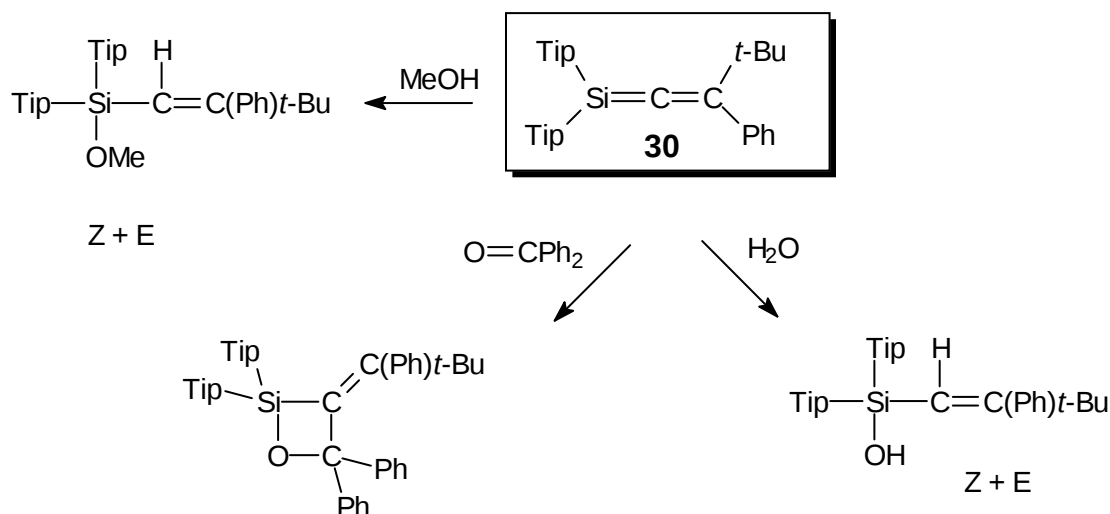
Par chauffage à 135 °C, une cyclisation faisant intervenir une liaison CH d'un groupe *i*Pr du Tip est observée.



38 est obtenu sous la forme de deux isomères géométriques Z et E.

4) Action des réactifs protoniques et du benzaldéhyde ⁴³

Le silaallène **30** est relativement réactif par rapport à d'autres silaallènes puisque l'addition d'eau et de méthanol ont été observées ainsi qu'une réaction de cycloaddition [2+2] avec la benzophénone.



En conclusion nous pouvons dire que la réactivité de la double liaison Si=C a été peu étudiée et semble en général réduite dans le cas des silaallènes par rapport à celle des silènes ; cette baisse pourrait s'expliquer par la forte diminution de la polarité de cette double liaison (voir calculs ab-initio paragraphe 3) mais également bien sûr par le très gros encombrement stérique notamment sur le silicium permettant la stabilisation.

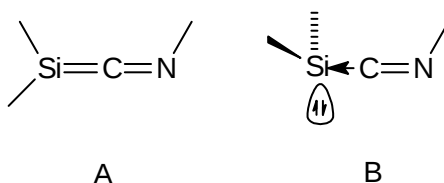
C. Dérivés $>\text{SiCN}$

Les dérivés du type $>\text{SiCN}$ sont obtenus par réactions entre des silylènes et des isonitriles; leurs synthèses ont été réalisées par les deux groupes de Weidenbruch ⁵⁴ et d'Okazaki ⁵⁵.

Deux types de structures sont possibles :

- (1) silaazallène (silacéténimine) A,
- (2) complexe silylène-isonitrile B.

Parmi les deux types de structures possibles A et B, il semble, en fonction des résultats des études physicochimiques, théoriques et de la réactivité que, les dérivés $>\text{SiCN}$ existent préférentiellement sous la forme B.



La structure des dérivés SiCN est donc très différente de celle des silaallènes SiCC dans lesquels un équilibre avec les formes silylènes et $:\text{C}=\text{C}<$ n'a jamais été observé. Elle est également très différente, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, de celle des phosphasilaallènes $>\text{Si}=\text{C}=\text{P}-$ pour lesquels il existe une double liaison $\text{Si}=\text{C}$ qui présente une véritable structure hétéroallénique.

I. Synthèse

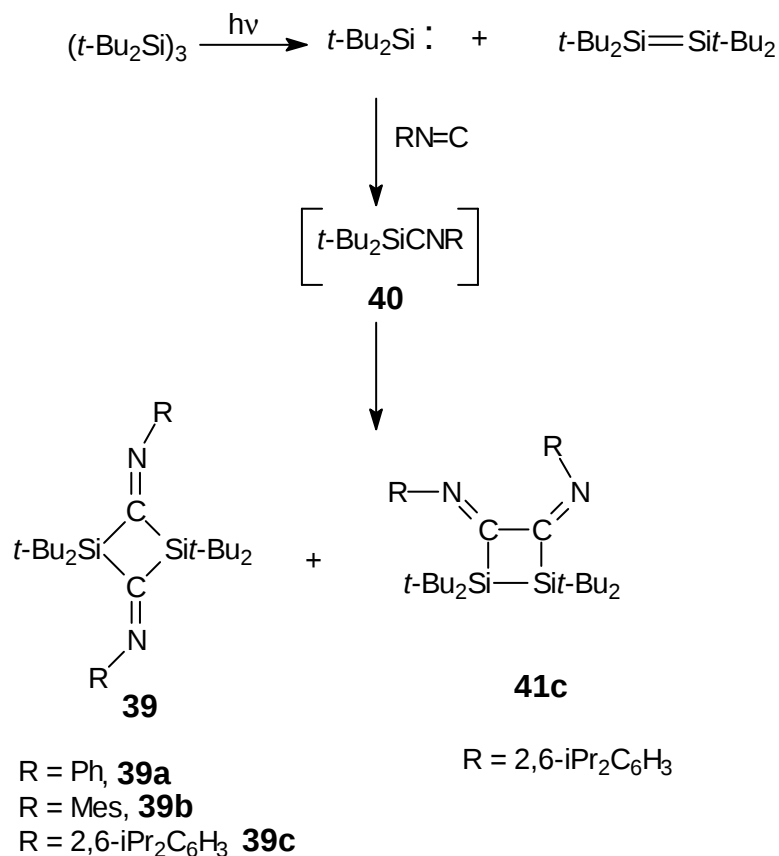
1) A partir de $(t\text{-Bu}_2\text{Si})_3$ et d'un isonitrile

L'hexa-*tert*-butylcyclotrisilane⁵⁶ est connu pour donner par photolyse le di-*tert*-butylsilylène et le tétra-*tert*-butyldisilène.

Quand $(t\text{-Bu}_2\text{Si})_3$ est photolysé en présence d'arylisonitriles, des 2,4-disilacyclobutanes 1-3-diimines **39** sont obtenues. Il est postulé que la première étape est une réaction entre le

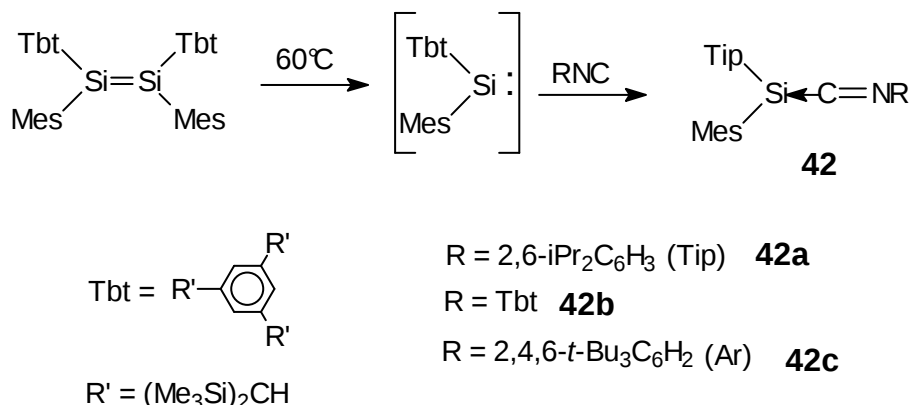
silylène et l'isonitrile pour donner le dérivé $t\text{-Bu}_2\text{SiCNR}$ suivie d'une dimérisation pour conduire à des composés cycliques à quatre chaînons **39**.

Quand R est un groupe 2,6-diisopropylphényle, une petite quantité de 3,4-disilaclobutane-1,2-diimine **41c** est également formée.



2) A partir d'un disilène et d'un isonitrile

L'utilisation de groupes extrêmement volumineux sur le silicium a permis d'isoler le premier dérivé $>\text{SiCN}-$ ⁵⁵. Le silylène a été obtenu à partir du disilène $\text{Mes}(\text{Tbt})\text{Si}=\text{Si}(\text{Tbt})\text{Mes}$ par thermolyse à 60 °C ^{57, 58}.



II. Etudes physicochimiques

Les données de RMN de ces dérivés sont en accord avec une structure de type B (adduit silylène-isonitrile) plutôt qu'avec la structure d'un silaazaallène A ⁵⁵.

1) RMN

>SiCN-	$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$	
	C ₆ D ₆ /20 °C	SiCN	J_{SiC} (Hz)
42a	-53,6	209,2	38,6
42b	-57,4	196,6	22,1
42c	-48,6	178,5	1,0

En effet les constantes de couplage $^1J_{\text{SiC}}$ (1 à 38 Hz) sont plus faibles que pour une liaison Si-C, généralement de l'ordre de 50 Hz, et surtout qu'une double liaison Si=C qui est généralement supérieure à 80 Hz. D'autre part les déplacements chimiques en RMN du ^{29}Si à champ très fort ne correspondent pas à ce qui est observé pour les dérivés doublement liés du silicium où des déplacements à champ faible (50 à 200 ppm) sont observés.

2) Calculs théoriques

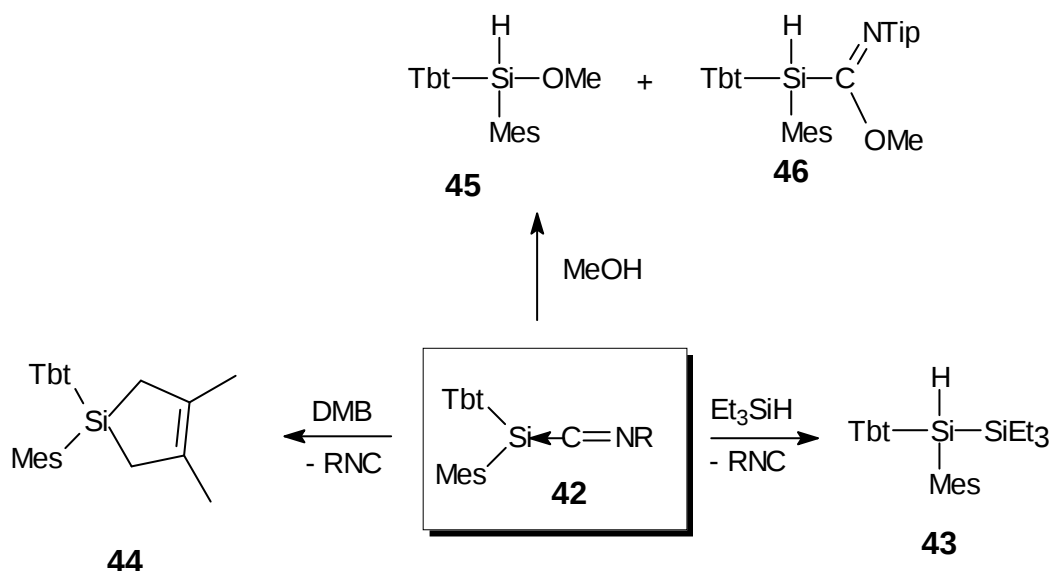
Des calculs DFT (méthode B3LYP/6-31G) sur la molécule Ph₂SiCNPh montrent que le squelette SiCN est légèrement coudé avec un angle de 163,4° et que la longueur de liaison Si-C de 1,884 Å est comparable à une liaison simple Si-C classique. Les déplacements

chimiques calculés ($\delta^{29}\text{Si} = -38,9$ ppm et $\delta^{13}\text{C} = 178,0$ ppm) sont en bon accord avec les données expérimentales.

III. Réactivité

Les études de réactivité de **42** avec Et_3SiH , DMB ou MeOH montrent le départ des isonitriles et la formation des produits **43**, **44**, et **45** résultant de réactions avec le silylène. Dans un seul cas, la réaction avec le méthanol conduit à un adduit **46** pouvant provenir de l'addition sur une double liaison $\text{Si}=\text{C}$, mais en faible pourcentage.

La formation de l'adduit **46**, obtenu par action de MeOH avec **42a**, s'explique probablement par une première protonation de l'atome de silicium suivie par une attaque de MeO^- sur le carbone de SiCN .



R = 2,6- $\text{iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (Tip)

R = Tbt

R = 2,4,6- $\text{t-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ (Ar)

D. Germaallènes $>\text{Ge}=\text{C}=\text{C}<$

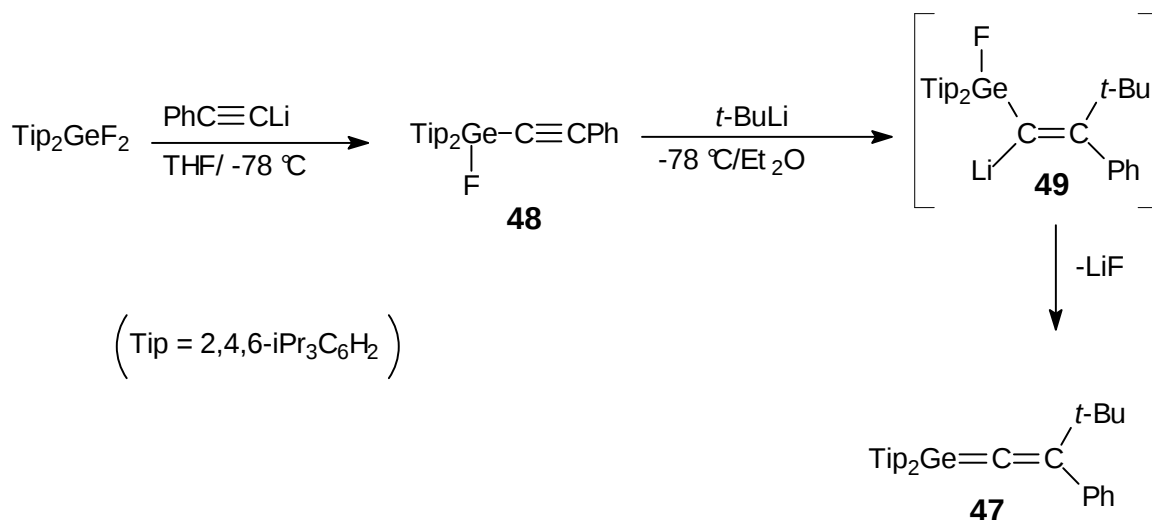
Ce n'est qu'en 1998 que les premiers germaallènes ont été obtenus par les groupes de West⁵⁹ et d'Okazaki⁶⁰; à ce jour seulement deux germaallènes ont été synthétisés.

I. Synthèse

1) A partir d'un alcynylfluorogermane

Le germaallène **47** est obtenu par l'addition de *t*-BuLi sur la triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$ du fluoroalcynylgermane **48** à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. L'élimination de LiF à partir de l'intermédiaire lithié obtenu à basse température donne le germaallène avec un rendement de 85%⁵⁹.

Le processus de synthèse est le même que celui utilisé pour la préparation du silaallène **30**⁴³, mais dans ce cas l'intermédiaire lithié est stable jusqu'à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ et peut être isolé et étudié par cristallographie.

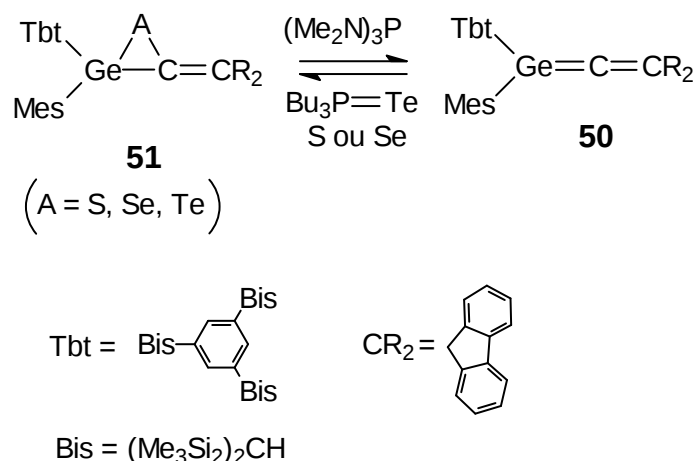


2) A partir d'un telluragermirane

Le germaallène **50**⁶⁰ est stable également à température ambiante. Il a le carbone sp^2 inclus dans le groupe fluorénylidène et est substitué sur le germanium par le groupe mésityle et le groupe très volumineux Tbt. Il a été obtenu par addition d'un très grand excès de

(Me₂N)₃P (50 équivalents) au telluragermirane **51** à la température ambiante. Le rendement en germaallène **50** dépend de la quantité de (Me₂N)₃P.

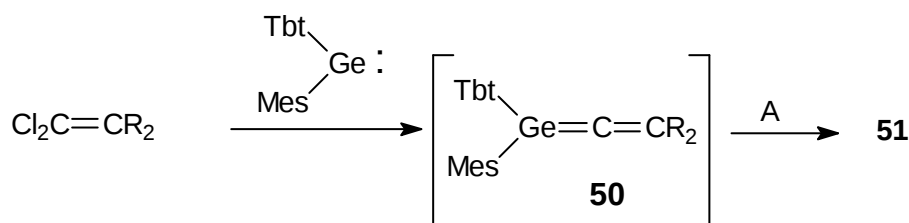
Les résultats suggèrent un équilibre entre **51**/(Me₂N)₃P et **50**/(Me₂N)₃P₂Te; aussi il est difficile d'isoler le germaallène par cette voie de synthèse.



3) A partir d'un germylène

La formation de **50**⁶¹ comme intermédiaire réactionnel avait été postulée précédemment dans l'action de deux équivalents de germylène Tbt(Mes)Ge: sur Cl₂C=CR₂ en présence de sélénium, de soufre ou de Bu₃P=Te pour donner le fluorenylidène-chalcogénagermirane **51** (A= S, Se, Te).

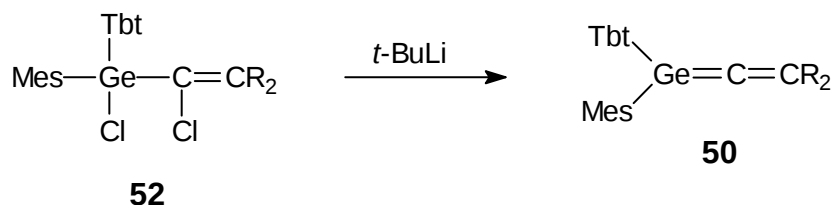
La première étape qui consiste à insérer le germylène dans la liaison C-Cl de Cl₂C=CR₂ est suivie d'une déchloration, pour former le germaallène **50**, puis d'une chalcogénéation.



4) A partir d'un l'halogénoalcénylgermane

En revanche, la déchloration de **52** par *t*-BuLi à -72 °C a permis d'isoler le germaallène **50** sous forme d'un solide incolore; cette voie de synthèse semble être la meilleure pour

accéder à ce composé ⁶⁰. La première étape est bien sûr la réaction d'échange Cl/Li sur le carbone éthylénique.



II. Etudes physicochimiques

1) RMN

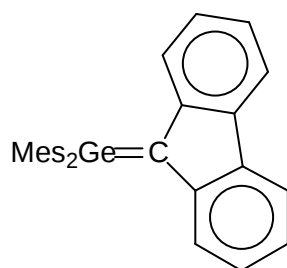
Le tableau suivant donne les déplacements chimiques du C central sp des germaallènes **47** et **50**.

Germaallènes	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
$\text{Tip}_2\text{Ge}=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})t\text{-Bu}$	235,1
$\text{Tbt}(\text{Mes})\text{Ge}=\text{C}=\text{CR}_2$	243,5

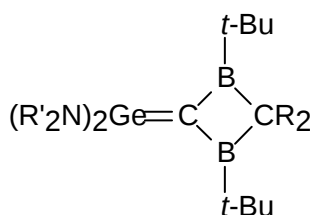
2) Structures aux rayons X

Il est intéressant de comparer la structure de **47** ⁵⁹ avec celle du silaallène isostructuel **30** ⁴³; le squelette E=C=C est non linéaire, mais l'angle de liaison est beaucoup plus loin des 180° d'une structure allénique dans le cas où E = Ge (159,2°) que dans le cas où E = Si (172,0°).

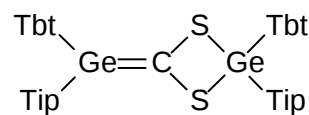
L'atome de germanium est plus pyramidal que l'atome de silicium; la longueur de liaison Ge=C (1,783 Å) est du même ordre que celle des germènes qui est comprise entre 1,77 et 1,83 Å ^{62,63,64}.



1,803 Å ⁶²



1,827 Å ⁶³
R' = Me₃Si

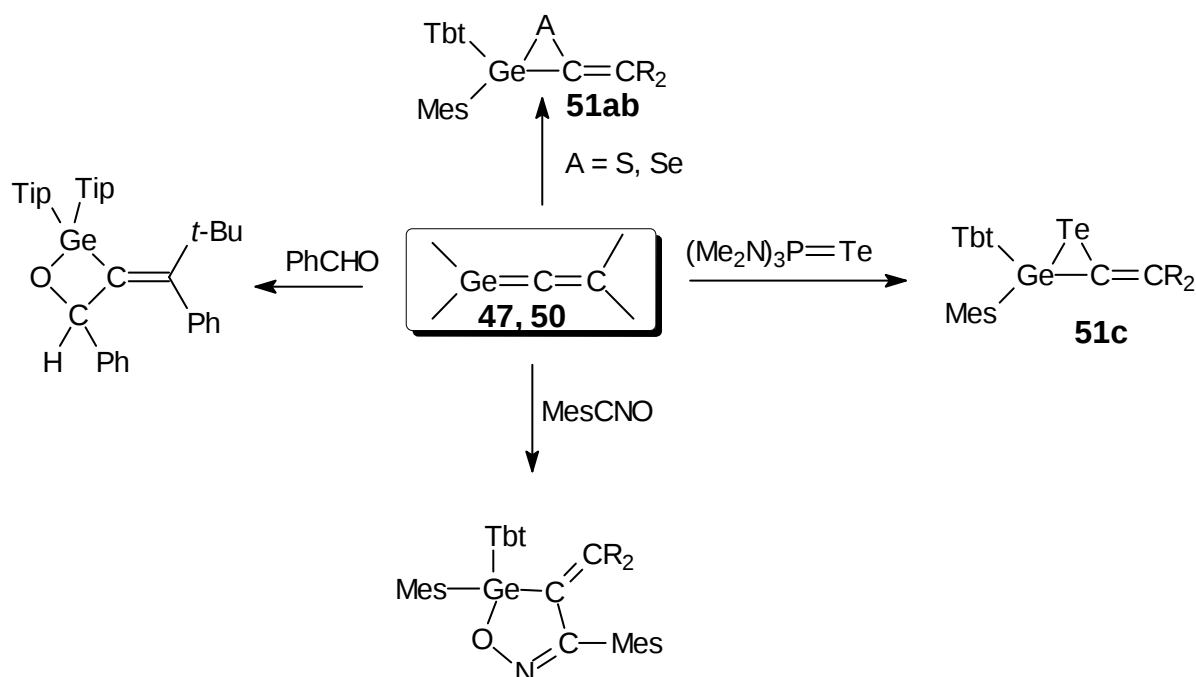


1,771 Å ⁶⁴

III. Réactivité

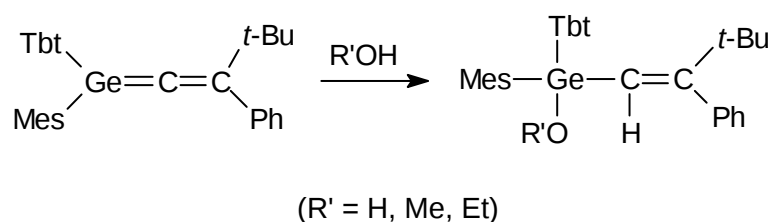
1) Réactions de cycloaddition

Différents types de réactions de cycloadditions ont été observés : [2+1] entre la double liaison Ge=C de **50** et le soufre, le sélénium ou le tellure de $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{Te}$ pour donner **51a**, **51b** et **51c**, [2+2] entre **47** et le benzaldéhyde pour donner un oxagermétane⁶⁵ et [2+3] entre **50** et le mésitonitrile pour former le composé à cinq chaînons correspondant⁶⁰.

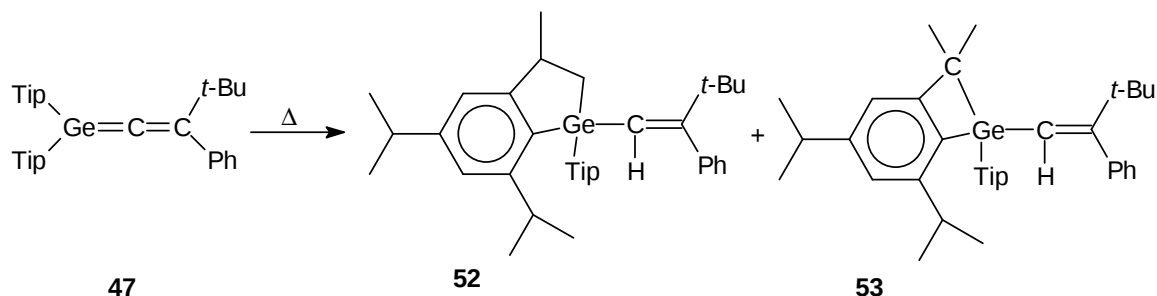


2) Autres réactions

L'eau, le méthanol et l'éthanol s'additionnent facilement sur la double liaison Ge=C de **50**⁶⁰.

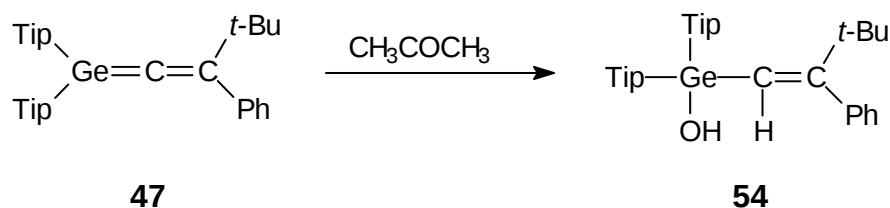


Dès 0 °C en solution ou au-dessus de 90 °C à l'état solide le germaallène **47** se réarrange pour conduire à des composés hétérocycliques **52** et **53**⁶⁵ par addition sur la double liaison Ge=C une liaison CH du groupe isopropyle, à la fois à partir du CH et du CH₃.

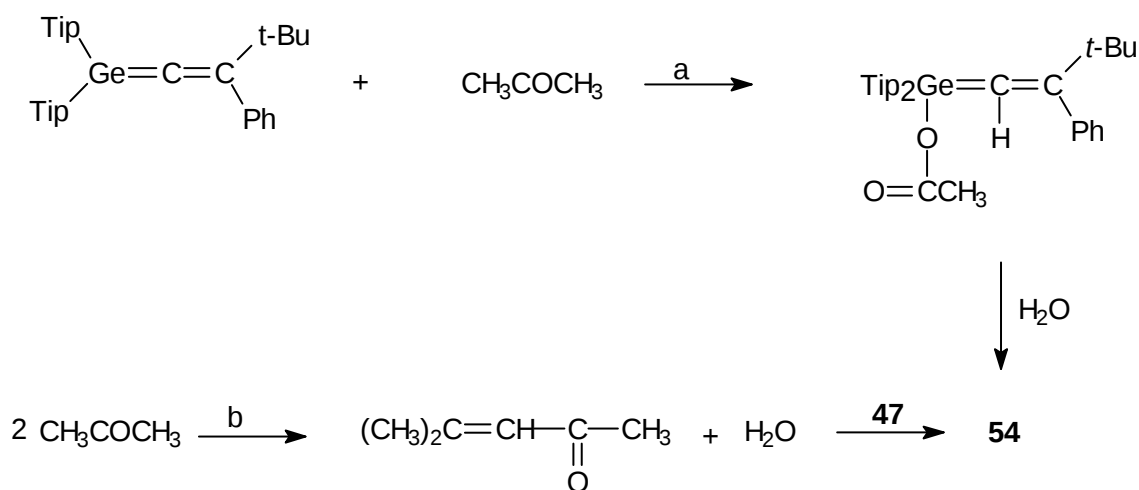


Une réaction de cyclisation similaire (réaction avec le CH du groupe (Me₃Si)₂CH en ortho) a également lieu à partir du germaallène **50**.

Une réaction surprenante a été observée dans le cas de l'acétone pour donner le composé **54**⁶⁵ qui semble provenir d'une addition de l'eau sur le germaallène **47**



En fait il ne s'agit pas d'addition d'eau à partir d'acétone mal séchée, car celle-ci avait été soigneusement déshydratée. Deux mécanismes sont possibles : la voie a avec la formation d'un germyléther suivie d'hydrolyse ou la voie b impliquant la dimérisation préalable de l'acétone pour donner une dicétone alcool qui se décompose en oxyde de mésityle et eau, cette dernière réagissant ensuite :



Conclusion

Comme nous l'avons dit précédemment, l'encombrement stérique joue un rôle primordial dans la stabilisation des hétéroallènes.

Au fur et à mesure que l'on descend dans la classification périodique, le recouvrement orbitalaire pour créer les doubles liaisons π étant de plus en plus faible, il est bien sûr plus difficile à synthétiser les hétéroallènes correspondants. Ainsi il n'y a jusqu'ici aucun hétéroallène de l'antimoine (groupe 15) ou de l'étain (groupe 14), car il y a en effet une très différence entre P ou As et Sb et entre Si ou Ge et Sn.

Dans le groupe 15, les hétéroallènes phosphorés sont beaucoup plus nombreux que ceux de l'arsenic même si la stabilité relative entre $-P=C=E$ et $-As=C=E$ n'est pas fondamentalement différente.

Les études sur les dérivés phosphorés ont été beaucoup plus nombreuses et faciles grâce à la possibilité d'utiliser la RMN du ^{31}P , outil extrêmement puissant. Certaines études ont également été freinées dans le cas de l'arsenic en raison de la toxicité supposée des produits.

Dans le domaine du groupe 14, les hétéroallènes siliciés et germaniés présentent une stabilité comparable, mais là aussi la RMN du ^{29}Si permet une caractérisation plus facile des silaallènes que des germaallènes, permettant de les mettre en évidence au sein d'un mélange sans avoir à les isoler.

De nombreuses études restent à faire sur les hétéroallènes, notamment la synthèse d'espèces avec deux éléments lourds du groupe 14 ($>Si=C=Si<$, $>Ge=C=Ge<$), de dérivés du type $-E_{15}=E_{14}=C<$, $-E_{15}=E_{14}=E_{15}-$, $-E_{15}=E_{14}=E_{15}-$.

Tous ces dérivés, en raison de la présence de deux insaturations, doivent se révéler très importants en synthèse organométallique.

Bibliographie

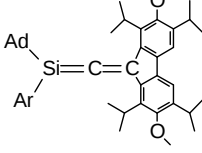
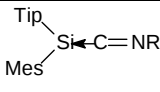
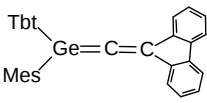
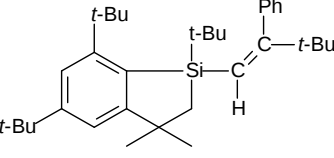
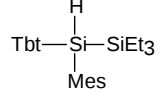
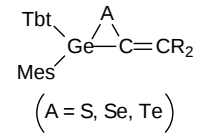
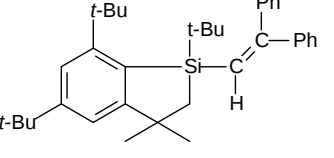
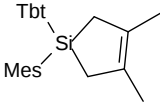
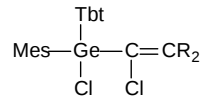
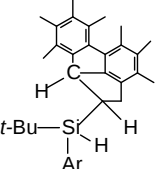
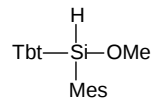
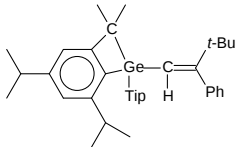
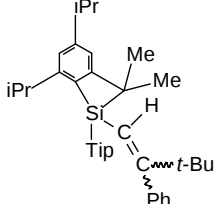
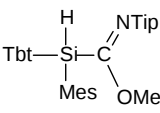
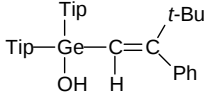
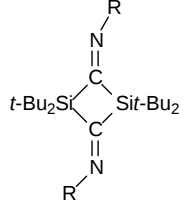
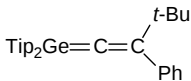
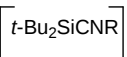
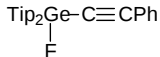
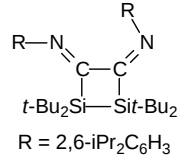
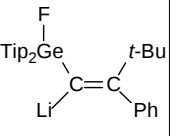
- 1 - (a) Escudié, J.; Ranaivonjatovo, H. *Organometallics* **2007**, 26, 1542. (b) Escudié, J.; Ranaivonjatovo, H.; Bouslikhane, M.; El Harouch, Y.; Baiget, L.; Cretiu Nermes, G. *Russ. Chem. Bull.* **2004**, 53, 1020. (c) Escudié, J.; Ranaivonjatovo, H.; Rigon, L. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3639.
- 2 - Yoshifuji, M.; Toyota, K.; Shibayama, K.; Inamoto, N. *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 1809.
- 3 - Märkl, G.; Kreitmeyer, P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1360
- 4 - Yoshifuji, M.; Sasaki, S.; Inamoto, N. *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 839.
- 5 - Chentit, M.; Sidorenkova, H.; Choua, S.; Geoffroy, M.; Ellinger, Y.; Bernardinelli, G. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 634, 136.
- 6 - Appel, R.; Fölling, P.; Josten, B.; Siray, M.; Winkhaus, V.; Knoch, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 619.
- 7 - Appel, R.; Winkhaus, V.; Knoch, F. *Chem. Ber.* **1986**, 119, 2466.
- 8 - Märkl, G.; Bauer, W. *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 2915.
- 9 - Märkl, G.; Bauer, W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1695.
- 10 - Märkl, G.; Kreitmeyer, P. *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 3939.
- 11 - Märkl, G.; Reitingner, S. *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 463.
- 12 - Appel, R.; Kochta J.; Winkhaus, V. *Chem. Ber.* **1988**, 121, 631.
- 13- (a) Yoshifuji, M.; Yoshimura, H.; Toyota, K. *Chem. Lett.* **1990**, 827. (b) Yoshifuji, M.; Toyota, K.; Yoshimura, H. *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* **1993**, 76, 67 (Proceedings of the XIIth International Conference on Phosphorus Chemistry, Toulouse, France, 1992).
- 14 - Goede, S. J.; De Vries, L.; Bickelhaupt, F. *Bull. Soc. Chem. Fr.* **1993**, 130, 185.
- 15 - Yoshifuji, M.; Toyota, K.; Inamoto, N.; Hirotsu, K.; Higuchi, T.; Nagase, S. *Phosphorus Sulfur* **1985**, 25, 237.
- 16 - Ito, S.; Sekiguchi, S.; Freytag, M.; Yoshifuji, M. *Bull. Chem. Soc.* **2005**, 78, 1142.
- 17 - Yoshifuji, M.; Toyota, K.; Okamoto, Y.; Asakura, T. *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 2311.
- 18 - Berger, D. J.; Gaspar, P. P.; Le Floch, P.; Mathey, F.; Grev, R. S. *Organometallics* **1996**, 15, 4904.

-
- 19 - Berger, D. J.; Gaspar, P. P.; Grev, R. S.; Mathey, F. *Organometallics* **1994**, 13, 640.
- 20 - Nguyen, M. T.; Vansweevelt, H.; Vanquickenborne, L. G. *Chem. Ber.* **1992**, 125, 923.
- 21 - Nguyen, M. T.; Hegarty, A. F. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1985**, 1999.
- 22 - Appel, R. *Multiple Bonds et Low Coordination in Phosphorus Chemistry*; Regitz, M., Scherer, O. J., Eds.; Thieme: Stuttgart, **1990**; 157.
- 23 - Guillemin, J.-C.; Janati, T.; Denis, J.-M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 415.
- 24 - Guillemin, J.-C.; Janati, T.; Denis, J.-M.; Guénot, P.; Savignac, P. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 245.
- 25 - Hafner, M.; Wegemann, T.; Regitz, M. *Synthesis* **1993**, 1247.
- 26 - Hirotsu, K.; Okamoto, A.; Toyota, K.; Yoshifuji, M. *Heteroatom. Chem.* **1990**, 1, 251.
- 27 - Yoshifuji, M.; *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* **1993**, 74, 373 (Proceedings of the XVth International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, Caen, France, 1992).
- 28 - Yoshifuji, M.; Shibata, M.; Toyota, K.; Miyahara, I.; Hirotsu, K. *Heteroatom. Chem.* **1994**, 5, 195.
- 29 - Yoshifuji, M.; Toyota, K.; Yoshimura, H.; Hirotsu, K.; Okamoto, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 124.
- 30 - Märkl, G.; Kreitmeier, P.; Nöth, H.; Polborn, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 927.
- 31 - Toyota, K.; Tashiro, K.; Yoshifuji, M.; Miyahara, I.; Hayashi, A.; Hirotsu, K. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 431, C35.
- 32 - Yoshifuji, M.; Toyota, K.; Murayama, M.; Yoshimura, H.; Okamoto, A.; Hirotsu, K.; Nagase, S. *Chem. Lett.* **1990**, 2195.
- 33 - Appel, R.; Winkhaus, V.; Knoch, F. *Chem. Ber.* **1987**, 120, 243.
- 34 - Märkl, G.; Hennig, R. *Liebigs Ann.* **1996**, 2059.
- 35 - Yoshifuji, M.; Toyota, K.; Sato, T.; Inamoto, N.; Hirotsu, K. *Heteroatom. Chem.* **1990**, 1, 339.
- 36 - Appel, R.; Knoch, F.; Winkhaus, V. *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 307, 93.
- 37 - Nixon, J. F. *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 1327.
- 38 - Akpan, C.A.D. *Thèse*, Brighton, Grande-Bretagne, **1986**.
- 39 - David, M.-A.; Alexander, J. B.; Wicht, D. K.; Glueck, D. S.; Yap, G. P. A.; Liable-Sands, L. M.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **1997**, 16, 378.

-
- 40 - David, M.-A.; Paisner, S. N.; Glueck, D. S. *Organometallics* **1995**, 14, 17.
- 41 - Miracle, G.; Ball, J. L.; Powell, D. R.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11598.
- 42 - Miracle G. E.; Ball, J. L.; Bielmeier, S. R.; Powell, D. R.; West, R. *Progress in Organosilicon Chemistry*; Marciniak, B., Chojnowski, J., Eds.; Gordon et Breach Science Publishers: Basel, **1995**; 83.
- 43 - Trommer, M.; Miracle, G. E.; Eichler, B. E.; Powell, D. R.; West, R. *Organometallics* **1997**, 16, 5737.
- 44 - Jones, P. R.; Lim, T. F. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2013; **1977**, 99, 8447.
- 45 - (a) Goetze, B.; Herrschaft, B.; Auner, N. *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 948 et references citées.
(b) pour une revue, voir: Auner, N. *J. Prakt. Chem.* **1995**, 337, 79.
- 46 - Couret, C.; Escudié, J.; Delpon-Lacaze, G.; Satgé, J. *Organometallics* **1992**, 11, 3176.
- 47 - Morrisson, R. T.; Boyd, R. N. *Organic Chemistry, Prentice Hall, New-Jersey*, **1992**,
1082: une méthode symphorique est une méthode qui permet de réunir les réactifs dans
une relation géométrique adéquate pour que la réaction puisse avoir lieu.
- 48 - Eichler, B. E.; Miracle, G. E.; Powell, D. R.; West, R. *Main Group Met. Chem.* **1999**, 22,
147.
- 49 - Wiberg, N.; Wagner, G.; Müller, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 229.
- 50 - Brook, A. G.; Nyburg, S. C.; Abdesaken, F.; Gutekunst, B.; Gutekunst, G.; Kallury, R.
K.; Poon, Y. C.; Chang, Y. M.; Wong- Ng, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5667.
- 51 - Gordon, M. S.; Koob, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2939.
- 52 - Krogh-Jespersen, K. *J. Comput. Chem.* **1982**, 3, 571.
- 53 - Apeloig, Y.; Karni, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6676.
- 54 - (a) Weidenbruch, M.; Brand-Roth, B.; Pohl, S.; Saak, W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*
1990, 29, 90. (b) Weidenbruch, M.; Brand- Roth, B.; Pohl, S.; Saak, W. *Polyhedron*,
1991, 10, 1147.
- 55 - Takeda, N.; Suzuki, H.; Tokitoh, N.; Okazaki, R.; Nagase, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**,
119, 1456.
- 56 - Schäfer, A.; Weidenbruch, M.; Peters, K.; Von Schnering, H. -G. *Angew. Chem., Int.
Ed. Engl.* **1984**, 23, 302.
- 57 - Tokitoh, N.; Suzuki, H.; Okazaki, R.; Ogawa, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10428.
- 58 - Suzuki, H.; Tokitoh, N.; Okazaki, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68, 2471.
- 59 - Eichler, B. E.; Powell, D. R.; West, R. *Organometallics* **1998**, 17, 2147.

- 60 - Tokitoh, N.; Kishikawa, K.; Okazaki, R. *Chem. Lett.* **1998**, 811.
- 61 - Kishikawa, K.; Tokitoh, N.; Okazaki, R. *Organometallics* **1997**, 16, 5127.
- 62 - Lazraq, M.; Escudié, J.; Couret, C.; Satgé, J.; Dräger, M.; Dammel, R. A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 828.
- 63 - Meyer, H.; Baum, G.; Massa, W.; Berndt, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 798.
- 64 - Tokitoh, N.; Kishikawa, K.; Okazaki, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1425.
- 65 - Eichler, B. E.; Powell, D. R.; West, R. *Organometallics* **1999**, 18, 540.

Composé	N°	Composé	N°	Composé	N°
$\text{ArP}=\text{C}=\text{CPh}_2$	1	$\text{ArP}=\text{C}=\text{C}^{\text{H}}_{\text{C}(2,2\text{-diphényl})\text{OSiMe}_3}$	13	$\text{ArP}(\text{S})_2=\text{C}=\text{CPh}_2$	25
$\text{ArP}=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	2	$\text{ArP}=\text{C}=\text{C}^{\text{H}}_{\text{CMe}(\text{Ph})\text{OSiMe}_3}$	14	$\left[\text{ArP}(\text{Cl}_2)=\text{C}(\text{Ph})_2 \right]$	26a
$\text{ArP}=\text{C}=\text{C}^{\text{H}}_{\text{Ph}}$	3	$\text{ArP}=\text{C}=\text{C}^{\text{H}}_{\text{CPh}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{OSiMe}_3}$	15	$\left[\text{ArP}(\text{Cl}_2)=\text{C}^{\text{H}}_{\text{H}} \right]$	26b
$\text{ArP}=\text{C}=\text{C}^{\text{H}}_{\text{C}(\text{Ph})_2}$	4	$\text{ArP}=\text{C}=\text{C}^{\text{H}}_{\text{CPh}(\alpha\text{-naphthyl})\text{OSiMe}_3}$	16	$\left[\text{ArP}(\text{Cl}_2)=\text{C}^{\text{H}}_{\text{Ph}} \right]$	26c
$\text{ArP}=\text{C}=\text{C}^{\text{H}}_{\text{COOEt}}$	5	$\text{ArP}=\text{C}=\text{C}^{\text{H}}_{\text{SiMe}_3}$	17	$\text{ArP}(\text{Cl}_2)=\text{C}^{\text{H}}_{\text{H}}$	27b
$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{CPh}_2$	6	$\text{ArP}=\text{C}=\text{C}^{\text{H}}_{\text{H}}$	18	$\text{ArP}(\text{Cl}_2)=\text{C}^{\text{H}}_{\text{Ph}}$	27c
$\left[\text{ArP}=\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2 \right]$ $\left(\text{CR}_2 = \text{C}_6\text{H}_{11} ; \text{CMe}_2 \right)$	7	$\text{ArP}=\text{C}=\text{C}^{\text{H}}_{\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3}$	19	$t\text{-Bu-Ar-Si}=\text{C}=\text{C}^{\text{H}}_{t\text{-Bu}}$	28
$\text{ArP}=\text{C}=\text{C}^{\text{H}}_{\text{CR}_2}$ $\text{ArP}=\text{C}=\text{C}^{\text{H}}_{\text{CR}_2}$ $\left(\text{CR}_2 = \text{C}_6\text{H}_{11} ; \text{CMe}_2 \right)$	8	$\text{ArP}=\text{C}=\text{C}^{\text{H}}_{\text{C}_6\text{H}_5}$	20	$t\text{-Bu-Ar-Si}=\text{C}=\text{C}^{\text{H}}_{\text{Ph}}$	29c
$\text{ArP}=\text{C}=\text{C}^{\text{H}}_{t\text{-Bu}}$	9	$\text{ArP}=\text{C}=\text{C}^{\text{H}}_{\text{Ph}}$	21	$\text{Tip-Tip-Si}=\text{C}=\text{C}^{\text{H}}_{\text{Ph}}$	30
$\text{ArP}=\text{C}=\text{C}^{\text{H}}_{\text{Me}}$	10	$\text{ArP}(\text{OH})=\text{C}^{\text{H}}_{\text{R}'\text{Ph}}$ $\text{R}' = \text{Ph}, t\text{-Bu}$	22	$t\text{-Bu-Ar-Si}=\text{C}=\text{C}^{\text{H}}_{\text{C}_6\text{H}_4}$	31c
$\text{ArP}=\text{C}=\text{C}^{\text{H}}_{\text{CH}_2\text{OSiMe}_3}$	11	$\left[\text{ArP}(\text{O})=\text{C}^{\text{H}}_{\text{R}'\text{Ph}} \right]$ $\text{R}' = \text{Ph}, t\text{-Bu}$	23	$\text{Tip-Tip-Si}=\text{C}=\text{C}^{\text{H}}_{\text{C}_6\text{H}_4}$	32
$\text{ArP}=\text{C}=\text{C}^{\text{H}}_{\text{CMe}_2\text{OSiMe}_3}$	12	$\left[\text{ArP}(\text{S})=\text{C}=\text{CPh}_2 \right]$	24	$t\text{-Bu-Tip-Si}=\text{C}=\text{C}^{\text{H}}_{\text{C}_6\text{H}_4}$	33

Composé	N°	Composé	N°	Composé	N°
	34	 R = 2,6-iPr ₂ C ₆ H ₃ (Tip) 42a R = Tbt 42b R = 2,4,6-t-Bu ₃ C ₆ H ₂ (Ar) 42c	42		50
	35		43		51
	36		44		52
	37		45		53a
	38		46		54
 R = Ph 39a R = Mes, 39b R = 2,6-iPr ₂ C ₆ H ₃ 39c	39		47		
	40		48		
 R = 2,6-iPr ₂ C ₆ H ₃	41		49		

Chapitre II

*Synthèse et première structure aux rayons X d'un
phosphagermaallène
–P=C=Ge< stable.*

Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique et d'une façon plus générale dans la littérature, de nombreux dérivés alléniques du phosphore $-P=C=E$ ($E = C, N, P, As, O, S$) ont été synthétisés. Quelques dérivés $>E_{14}=C=C<$ ont aussi été préparés, à savoir huit silaallènes $>Si=C=C<$ et deux germaallènes $>Ge=C=C<$. Au moment où une équipe du laboratoire LHFA a commencé à travailler sur les hétéroallènes, aucun dérivé mixte $>E_{14}=C=E_{15}-$, E_{14} et E_{15} étant des éléments lourds des groupes 14 (Si, Ge, Sn) ou 15 (P, As, Sb), n'avait été décrit ni même simplement caractérisé par réaction de piégeage ou par voie physicochimique.

De tels dérivés sont extrêmement intéressants à de nombreux points de vue. En effet, en raison de la présence de deux doubles liaisons cumulées, ils devraient posséder des caractéristiques électroniques spécifiques et une réactivité tout à fait inédite : réaction au niveau de la double liaison $Ge=C$, de la double liaison $P=C$, théoriquement moins réactive mais qui pourrait l'être en raison de la structure cumulénique, et éventuellement autre type de réaction lié à cette structure particulière.

La détermination des caractéristiques géométriques (longueurs de liaison, angles de liaison,...) devrait s'avérer également intéressante pour savoir si ces dérivés peuvent être considérés comme des hétéroallènes (ou allènes «lourds») ou non.

Nous présentons dans ce chapitre un rappel bibliographique sur les essais d'obtention de phosphagermaallènes différemment substitués, notamment le premier phosphagermaallène métastable $ArP=C=GeMes_2$ ¹ ($Ar = 2,4,6$ -tri-*tert*-butylphényle, $Mes = 2,4,6$ -triméthylphényle) et la synthèse du premier phosphagermaallène stable $ArP=C=Ge(t-Bu)Tip$ ($Tip = 2,4,6$ -triisopropylphényle).

Mon travail personnel décrit dans ce chapitre consiste en l'utilisation d'une voie d'accès plus performante (plus rapide et avec un meilleur rendement) à ce phosphagermaallène stable et à la description de la première structure aux rayons X d'un hétéroallène comportant deux éléments lourds des groupes 14 et 15, à savoir le phosphagermaallène $ArP=C=Ge(t-Bu)Tip$.²

A. Rappels bibliographiques

Pour préparer un phosphagermaallène $-P=C=Ge<$, deux problèmes se posaient tout d'abord :

- ✓ le choix des substituants sur le phosphore et sur le germanium,
- ✓ le choix de la méthode de synthèse.

1) *Choix des substituants*

(a) *Sur le phosphore*

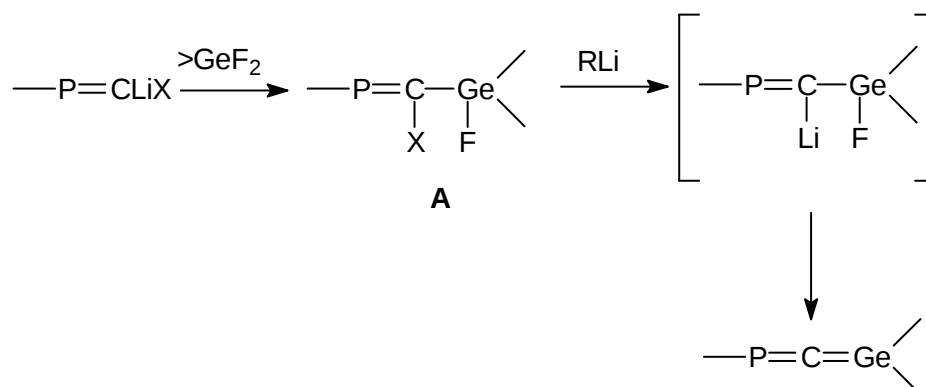
Comme nous l'avons dit dans le chapitre bibliographique, de très nombreux dérivés doublement lié $-P=X<$ ($X = Si^{3,4}$, $Ge^{4,5}$, $CR_2^{4,6}$), $-P=C=P^{7,8}$, $-P=C=N^{7,8}$, $-P=C=C^{7,8}$ ont été stabilisés par le 2,4,6-tri-*tert*-butylphényle, appelé aussi supermésityle comme nous l'avons vu précédemment. Ce groupe a donc été choisi par Ramdane qui a été le premier à envisager la synthèse d'un phosphagermaallène.

(b) *Sur le germanium*

Des phosphagermènes $>Ge=P^9$ et des germènes $>Ge=C^{10,11}$ ont été stabilisés grâce à l'utilisation du 2,4,6-triméthylphényle (mésityle), ainsi qu'un germaallène¹². Ces groupements semblaient donc prometteurs.

2) *Choix de la méthode de synthèse*

Comme la double liaison $Ge=C$ est supposée beaucoup plus réactive que la double liaison $P=C$, elle doit être synthétisée dans l'étape ultime. La dernière réaction envisagée était donc une réaction de déshalogénéation à partir d'un dérivé de type A. Le fluor semblait être le meilleur halogène possible sur le germanium car la réaction pouvait être suivie plus facilement en RMN (couplage avec le fluor); d'autre part, la liaison $Ge-F$ étant plus forte que les liaisons $GeCl$ ou $GeBr$, des réactions de réduction sont beaucoup plus rares.

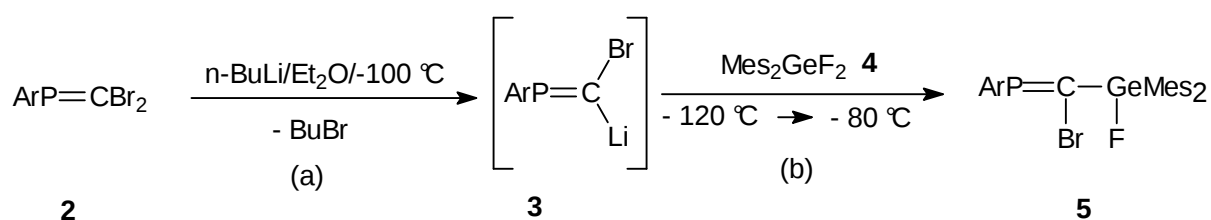


I. Synthèse du premier phosphagermaallène ArP=C=GeMes_2 **1**

1) Préparation du précurseur

La synthèse du précurseur **5** a été réalisée en suivant la méthode de Bickelhaupt pour obtenir les dérivés de type ArP=C(Br)MMe_3 ($\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$)¹³.

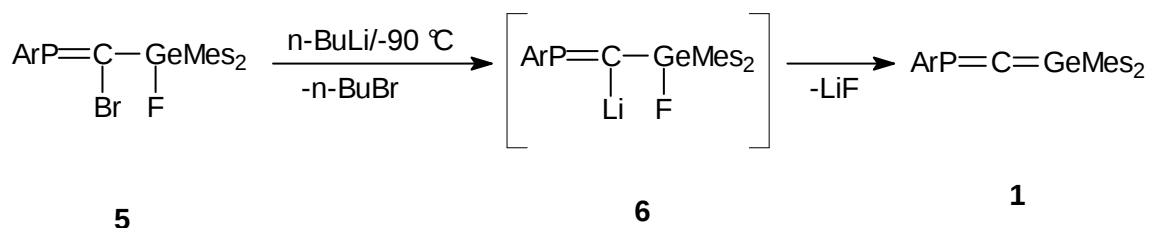
Ainsi l'addition d'un équivalent de *n*-butyllithium à basse température ($-100\text{ }^\circ\text{C}$) au dibromophosphaalcène **2** conduit à la formation du dérivé lithié **3**, qui à son tour réagit avec le difluorodimésitylgermane **4** pour donner finalement le précurseur attendu **5** :



Comme la réaction (b) est lente (en effet en raison de l'encombrement stérique la substitution du carbone du lithien **3** par Mes_2GeF est assez difficile), le meilleur rendement en **5** est obtenu par addition du difluorodimésitylgermane **4** au lithien **3** à $-120\text{ }^\circ\text{C}$ suivi d'une agitation du mélange réactionnel pendant une heure à $-80\text{ }^\circ\text{C}$ (cette basse température est nécessaire afin d'éviter une décomposition du carbénoïde **3**).

2) Synthèse du phosphagermaallène $\text{ArP}=\text{C}=\text{GeMes}_2$

La débromofluoruration du composé **5** conduisant au phosphagermaallène **1** a été réalisée par l'action du n-butyllithium à basse température; une méthode similaire pour la création de la double liaison Ge=C a été utilisée par Wiberg pour la formation d'un germène transitoire¹⁴.



La réaction a été suivie par RMN du ^{31}P et du ^{13}C entre -85°C et la température ambiante.

La RMN ^{31}P révélait la formation immédiate du lithien **6** mis en évidence par un doublet à champ faible ($\delta = 397,4$ ppm, $^3J_{\text{PF}} = 16,9$ Hz). La présence d'un couplage montrait que le fluor était toujours présent, et le déplacement à champ très faible prouvait que le carbone doublement lié au phosphore était substitué par un atome très électropositif tel que le lithium.

Lors du réchauffement apparaissait vers -60°C en RMN du ^{31}P un nouveau signal, singulet, à 240,0 ppm. Le spectre de RMN du ^{13}C correspondant montrait un signal à 280,9 ppm, avec une constante de couplage $^1J_{\text{PC}}$ de 54,3 Hz.

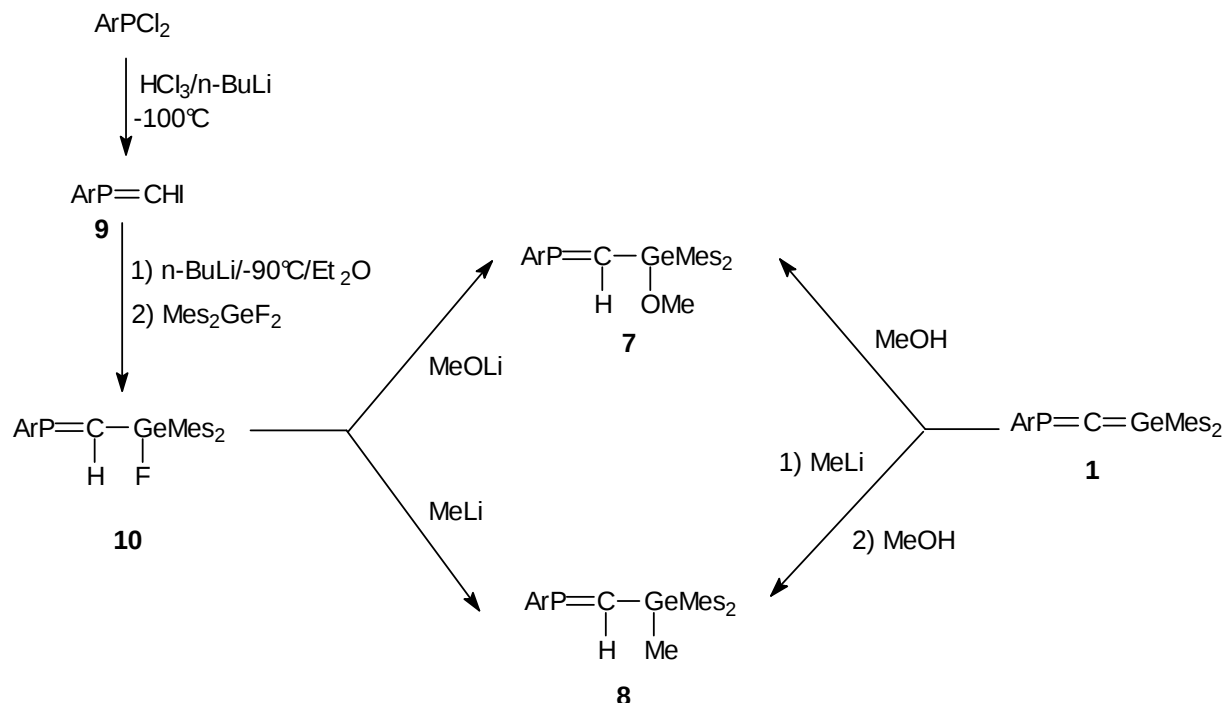
Un tel signal extrêmement déblindé en RMN du ^{13}C est caractéristique d'un carbone allénique: par exemple 274,2 ppm dans $\text{ArP}=\text{C}=\text{PAr}$ avec $^1J_{\text{PC}} = 58$ Hz^{15,16,17} et 299,5 ppm ($^1J_{\text{PC}} = 75,1$ Hz)¹⁸ dans $\text{ArP}=\text{C}=\text{AsAr}$.

Les auteurs ont donc attribué ces signaux au phosphagermaallène attendu $\text{ArP}=\text{C}=\text{GeMes}_2$.

3) Caractérisation chimique de $\text{ArP}=\text{C}=\text{GeMes}_2$

Le phosphagermaallène a été caractérisé sans ambiguïté par des réactions de piégeage à basse température. Ainsi le méthyllithium et le méthanol s'additionnent sur la double liaison Ge=C (exclusivement) pour conduire aux phosphagermapropènes **7** et **8**. Notons que ces deux

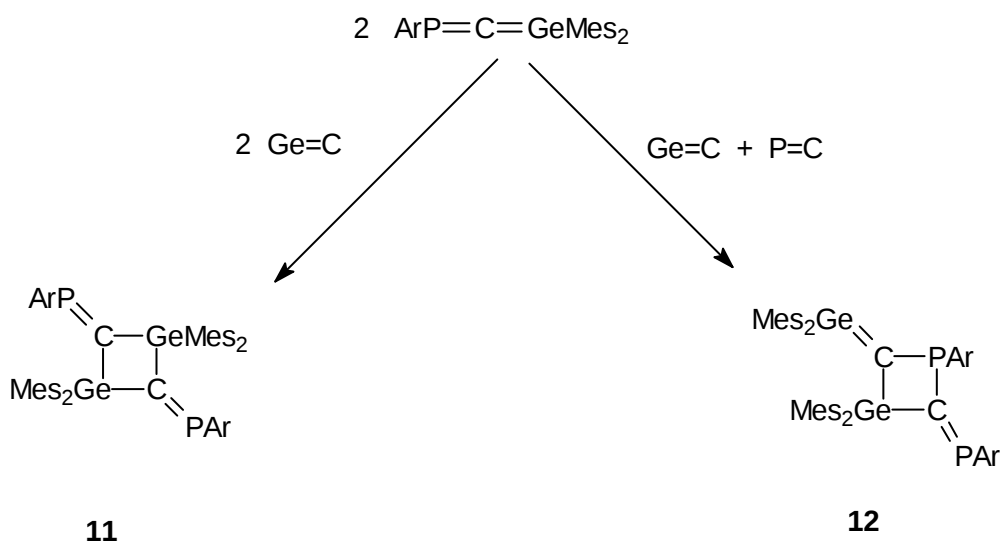
dérivés ont été également préparés par une synthèse indépendante à partir du composé **10** (obtenu à partir de **9**) pour prouver leur structure¹.



En laissant réchauffer le mélange réactionnel, on voit que malheureusement ce phosphagermaallène se dimérise au dessus de -40 °C pour donner deux types de dimères :

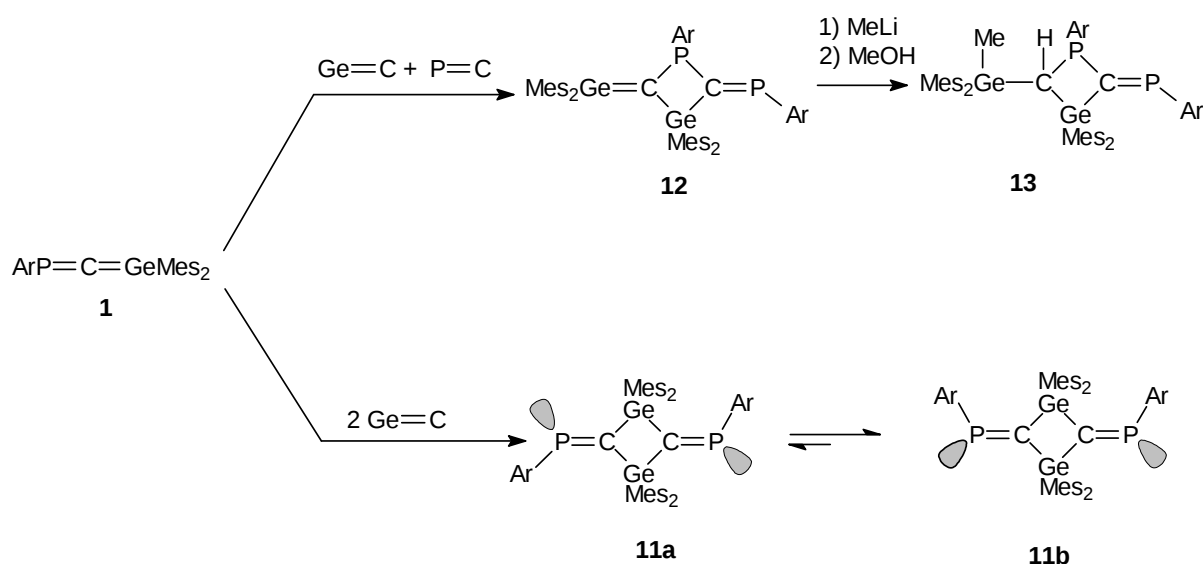
- le dimère symétrique classique « tête-queue » **11** (cyclisation entre deux doubles liaisons >Ge=C<) qui est le dimère minoritaire (12%),
- le dimère dissymétrique **12** (cyclisation entre une double liaison >Ge=C< et une double liaison –P=C<) qui est le dimère majoritaire (80%).

Ces deux dimères présentent une grande différence de solubilité: ainsi le dimère **12** se dissout facilement dans la plupart des solvants usuels tandis que le dimère **11** est très peu soluble, ce qui a permis de l'isoler du mélange réactionnel sous forme d'une poudre jaune.

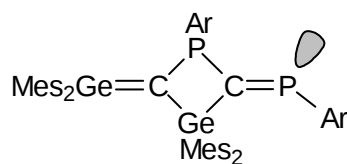


Le dimère **12** a été caractérisé par un spectre de RMN ^{31}P de type AX: deux doublets à 269,5 et 61,3 ppm avec une grande constante de couplage $^2J_{\text{PP}}$ montrant qu'il s'agissait de l'isomère avec le groupe Ar sur le P doublement lié en trans par rapport au groupe PAr^{1,19}.

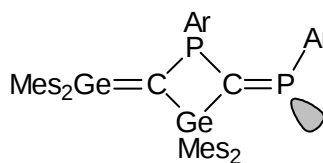
Quant au dimère par deux doubles liaisons $\text{Ge}=\text{C}$, les études ont montré qu'à l'origine c'était le dimère **11a** qui était obtenu, et que ce dernier était en équilibre avec l'isomère **11b** qui est l'isomère majoritaire quand l'équilibre thermodynamique est atteint.



Pour **12**, deux isomères **12a** et **12b** sont possibles. En fonction de la constante de couplage J_{PP} observée (225,4 Hz), Ramdane avait montré qu'il s'agissait de **12a** (dans **12b** la constante devrait être de l'ordre de 30 Hz).

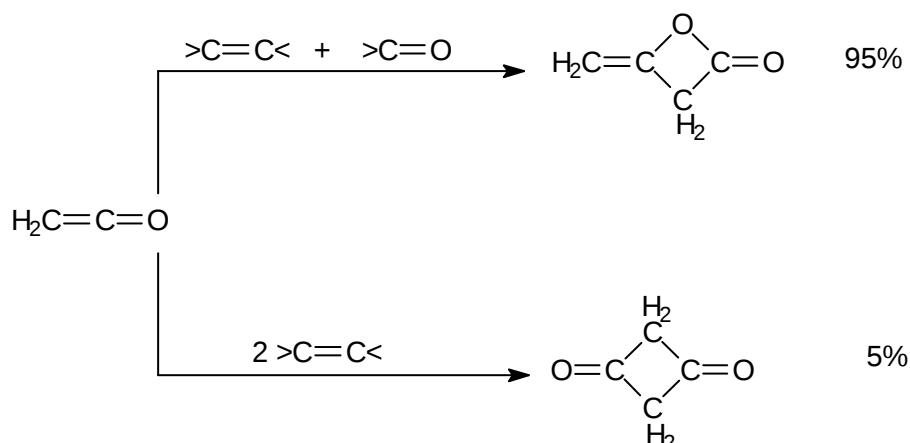


12a

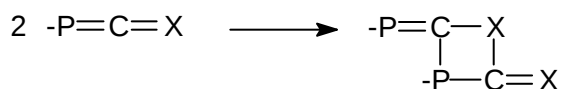


12b

On peut noter que deux types de dimérisation plus ou moins analogues sont connus pour le cétène (par deux doubles liaisons C=O et par une C=C et une C=O):



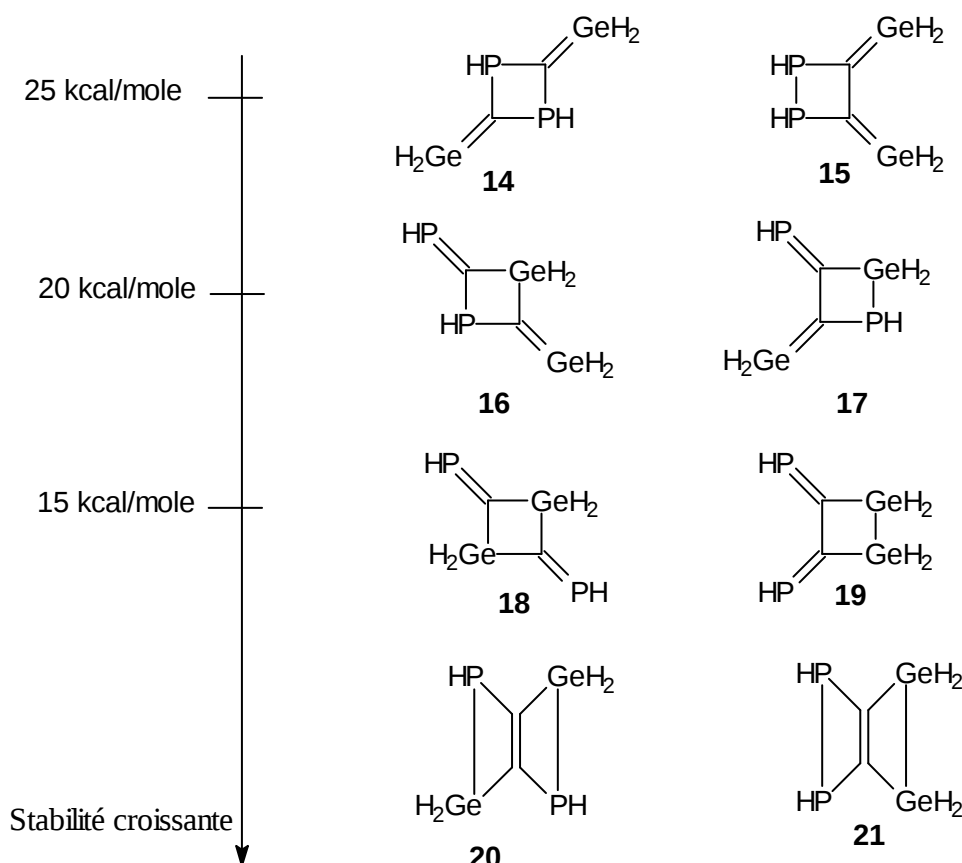
D'autre part une étude théorique dans le cas des phosphacétènes^{20,21} et l'expérience pour les phosphathiocétènes^{22,23}, ont montré qu'une dimérisation ressemblant à celle conduisant aux dimères dissymétriques avait lieu : dimérisation par P=C et C=O (ou C=S)^{7b}.



(X = O, S)

4) Calculs théoriques

Une étude théorique qualitative (calculs Hartree-Fock) avait été menée par H. Ramdane et coll¹ pour déterminer la stabilité relative des dimères. Pour le dérivé modèle HP=C=GeH₂ : huit isomères étaient possibles, les calculs montrant que les plus stables étaient **20** et **21**, de structure papillon.



Le fait que les dimères papillon **20** et **21** n'aient pas été obtenus expérimentalement alors qu'ils sont en théorie les plus stables est sans doute une conséquence de l'encombrement stérique des groupes Ar et Mes qui empêchent leur formation. De plus ils devraient être obtenus à partir des dimères **17** et **19**, eux-mêmes non formés, notamment pour des raisons stériques, car il n'est pas possible d'avoir quatre Mes (cas de **19**) ou deux Mes et un Ar (cas de **17**) sur deux atomes vicinaux.

Les dimères les moins stables sont comme attendu **14** et **15** résultant du couplage de deux doubles liaisons $P=C$. Les formes tête-tête et tête-queue ont sensiblement la même énergie.

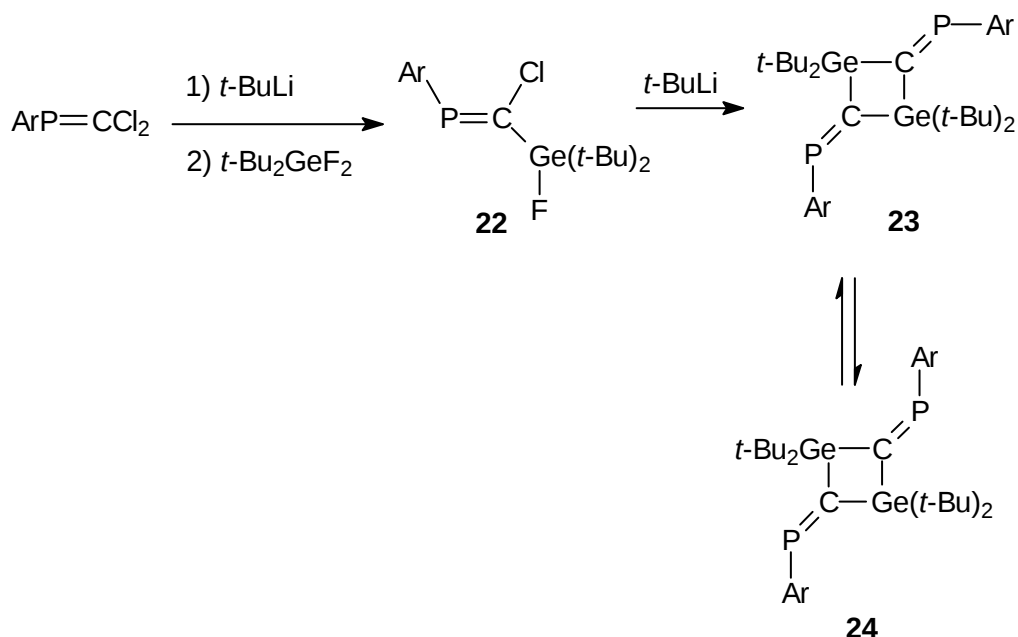
Nous pouvons donc conclure que la protection stérique autour de l'atome de germanium n'est pas suffisante pour stabiliser la molécule.

II. Essai de synthèse du phosphagermaallène $ArP=C=Ge(t-Bu)_2$

Comme les groupes Mes n'étaient pas assez encombrants pour stabiliser le phosphagermaallène $ArP=C=GeMes_2$, Petrar a envisagé d'utiliser des groupes *t*-Bu sur le

germanium : ceux-ci présentent en effet un encombrement plus important à courte distance que les groupes Mes qui eux sont plus encombrants à longue distance, et pourraient donc défavoriser la dimérisation.

En fait, le même type de synthèse que précédemment à partir du fluorophosphagermapropène **22** conduit aux deux 1,3-digermacyclobutanes **23** et **24**, dimères formels du phosphagermaallène attendu $ArP=C=Ge(t-Bu)_2$ par deux doubles liaisons $Ge=C$ ²⁴.



Une étude à température variable entre $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ et la température ambiante a montré, contrairement au cas précédent, **qu'il n'y avait pas de phosphagermaallène intermédiaire dans cette réaction.**

La première étape était bien comme attendu la formation du lithien $ArP=C(Li)Ge(F)(t-Bu)_2$ ($\delta^{31}\text{P} = 381,6\text{ ppm}$, $^3J_{PF} = 30,1\text{ Hz}$), mais lors du réchauffement, un composé non identifié possédant deux atomes de phosphore ($\delta^{31}\text{P} = 286,7\text{ ppm}$ et $443,8\text{ ppm}$, $J_{PP} = 38,5\text{ Hz}$) était observé. Ce dérivé était le précurseur immédiat des digermacyclobutanes.

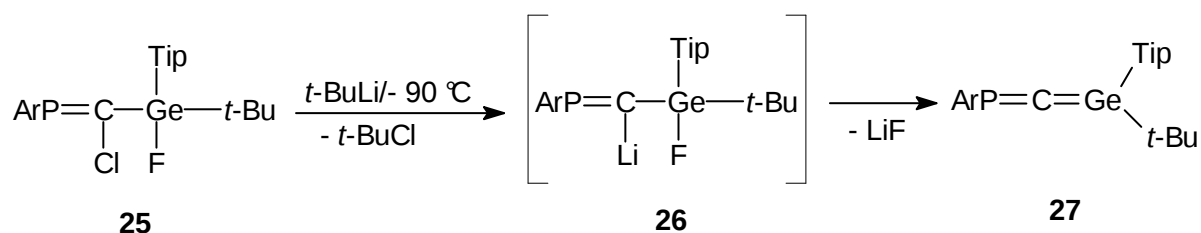
Ces deux dimères sont en équilibre thermodynamique mais ont pu être séparés grâce à une solubilité différente et clairement caractérisés par une étude structurale par rayons X. Les deux isomères sont les isomères cis/trans par rapport à l'axe $P=C\cdots C=P$ pour le groupe Ar.

A partir de cette étude, il apparaissait donc nécessaire d'avoir au moins un groupe aryle sur le germanium pour accéder à un phosphagermaallène puisqu'avec deux groupes alkyles la réaction de déshalogénéation pour conduire à un hétéroallène n'avait pas lieu.

El Harouch a envisagé de préparer un phosphagermaallène substitué sur le germanium par un groupe Tip (2,4,6-triisopropylphényle), et un *tert*-butyle² apportant ainsi un encombrement stérique plus fort que deux mésityles .

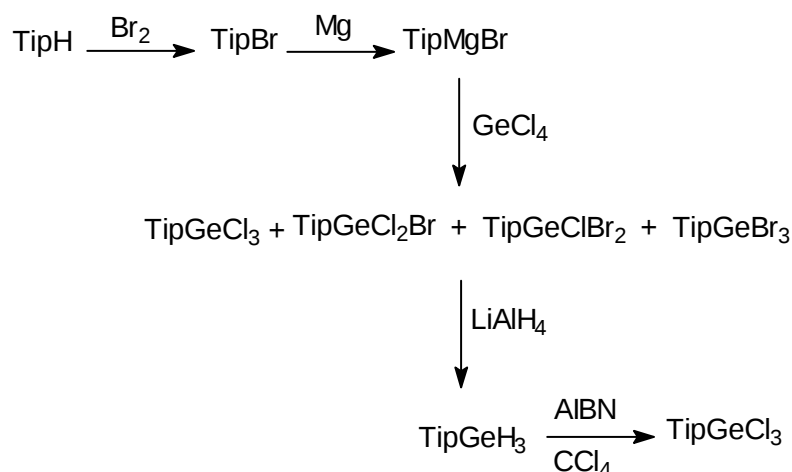
III. Synthèse du premier phosphagermaallène stable 27

La synthèse d'un phosphagermaallène stable à partir du phosphagermapropène $\text{ArP}=\text{C}(\text{Cl})\text{GeTip}(\text{t-Bu})\text{F}$, par réaction avec le *t*-BuLi à $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$, a été réalisée selon le schéma suivant:



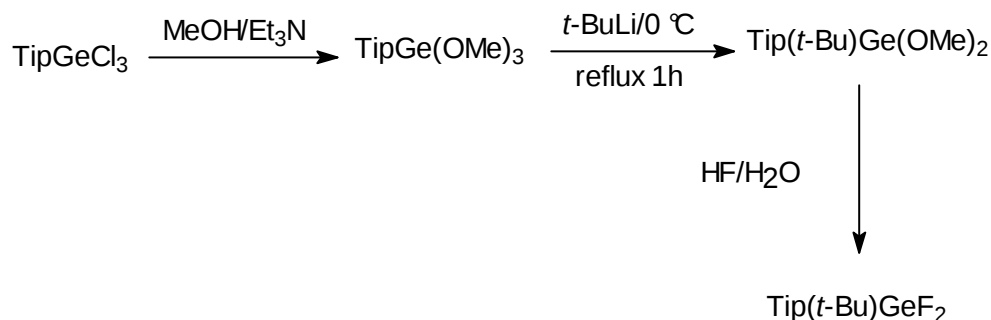
(a) Synthèse de $\text{Tip}(\text{t-Bu})\text{GeF}_2$

Afin de synthétiser $\text{Tip}(\text{t-Bu})\text{GeF}_2$ pour ensuite obtenir **25**, il est nécessaire de préparer TipGeCl_3 . Ce dernier a été obtenu par plusieurs étapes à partir de TipH. La réaction de TipMgBr (préparé de façon usuelle à partir de TipBr et de magnésium dans le THF) avec le tétrachlorure de germanium donne un mélange des trihalogermanes TipGeCl_3 , $\text{TipGeCl}_2\text{Br}$, TipGeClBr_2 et TipGeBr_3 impossibles à séparer par recristallisation fractionnée; la méthode pour obtenir TipGeCl_3 consiste donc à réduire le mélange réactionnel avec LiAlH_4 ²⁵, puis de chlorer TipGeH_3 avec le tétrachlorure de carbone en présence d'AIBN comme catalyseur, puisqu'il s'agit d'une réaction radicalaire; voici le schéma général :



TipGeCl₃ a été obtenu par recristallisation dans le pentane sous forme de cristaux blancs.

Tip(*t*-Bu)GeF₂ a été synthétisé par action de l'acide fluorhydrique sur le diméthoxygermane Tip(*t*-Bu)Ge(OMe)₂; ce dernier a été préparé par action du *tert*-butyllithium sur TipGe(OMe)₃ dans le pentane à 0 °C, lui-même obtenu à partir de TipGeCl₃.



28

Comme tous les difluorogermanes encombrés, **28** est parfaitement stable à l'air et à l'humidité. Il a été caractérisé par les différentes méthodes physico-chimiques classiques telles que la RMN et la spectroscopie de masse. En RMN du ¹H, un triplet pour les protons du groupe *tert*-butyle, en raison du couplage avec les deux atomes de fluor, a été observé comme attendu.

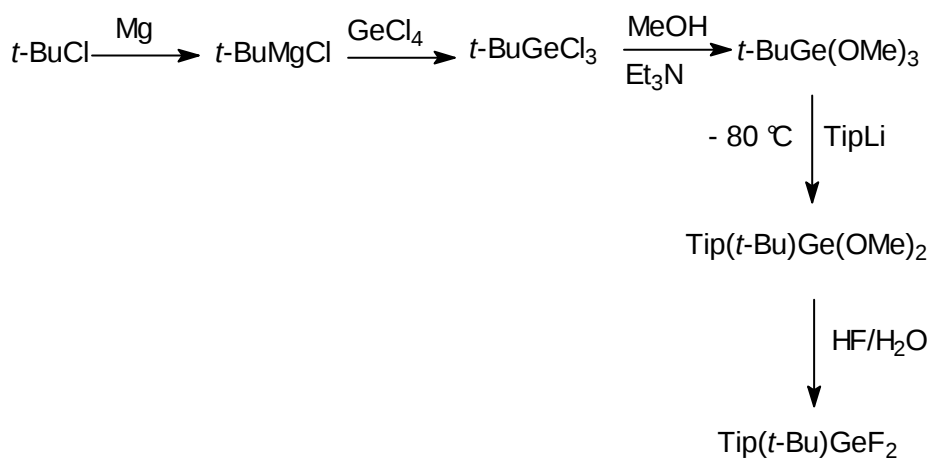
(b) Nouvelle méthode de synthèse de Tip(*t*-Bu)GeF₂

En fait la méthode employée par El Harouch, que nous avons utilisée lors de notre première synthèse de Tip(*t*-Bu)Ge(OMe)₂, est longue et le rendement global en ce dernier

produit est très faible. Elle nécessite également l'utilisation de LiAlH_4 , à la fois cher et qui peut présenter certains risques lorsqu'on opère sur de très grosses quantités.

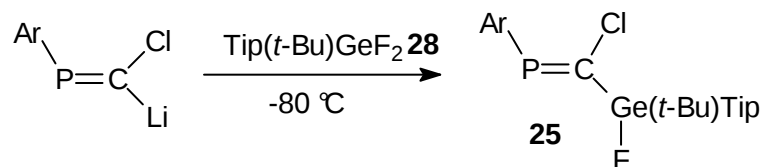
Nous avons donc mis au point une autre méthode de synthèse beaucoup plus rapide et économique, en branchant en première étape le groupe *t*-Bu sur le germanium, et donc en préparant $\text{Tip}(t\text{-Bu})\text{Ge}(\text{OMe})_2$ à partir de $t\text{-BuGe}(\text{OMe})_3$ ²⁶ lui même obtenu à partir de $t\text{-BuGeCl}_3$ ²⁷.

Le processus expérimental est le suivant. Contrairement à $\text{TipGe}(\text{OMe})_3$, $t\text{-BuGe}(\text{OMe})_3$ peut être facilement purifié par distillation. TipLi , préparé par action du butyllithium sur TipBr , est ensuite ajouté à $t\text{-BuGe}(\text{OMe})_3$.



(c) Synthèse de $\text{ArP}=\text{C}(\text{Cl})\text{GeTip}(t\text{-Bu})\text{F}$

L'action de $\text{Tip}(t\text{-Bu})\text{GeF}_2$ sur $\text{ArP}=\text{C}(\text{Cl})\text{Li}$ à -80°C conduit ensuite à $\text{ArP}=\text{C}(\text{Cl})\text{GeTip}(t\text{-Bu})\text{F}$:



Le nouveau phosphagermapropène **25** a été purifié par cristallisation fractionnée et caractérisé par RMN mutinoyaux et spectrométrie de masse; en RMN du ^{31}P , un signal à 297 ppm, doublet en raison du couplage avec le fluor, est observé; en RMN du ^{19}F , un signal à -103,2 ppm présente un déplacement chimique caractéristique d'un monofluorogermane.

Un seul isomère géométrique est obtenu. Nous pouvions penser qu'il s'agissait de l'isomère *E* puisque le lithien ArP=C(Cl)Li *Z* est sélectivement formé; en effet en raison de l'encombrement stérique, c'est le Cl en trans du groupe Ar qui est remplacé par le lithium^{13,28}.

Nous avons personnellement vérifié cette hypothèse en effectuant une étude structurale par rayons X du phosphagermapropène ArP=C(Cl)-GeTip(*t*-Bu)F **25** après avoir obtenu un monocristal par cristallisation dans le pentane.

La structure est présentée dans la figure 1.

Données cristallographiques du phosphagermapropène 25

Formule	C ₃₈ H ₆₁ Cl F Ge P
Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	675,88
Dimension du cristal (mm ³)	0,40 x 0,40 x 0,40
Système cristallin	Monoclinic
Groupe spatial	C2/c
a ; b ; c (Å)	32,739(3); 10,0242(9); 25,812(2)
α ; β ; γ (°)	90; 113,402(2); 90.
Volume Å ³	7774,2(12)
Groupement formulaire Z	8
Densité (calc)(Mg/m ³)	1,155
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,926
F(000)	2896
Température (K)	173(2)
Données / contraintes / paramètres	11804 / 0 / 397
Domaine hkl	33<=h<=46; -13<=k<=14; -36<=l<=36
Domaine θ (°)	5,15 à 30,51°
Réflexions mesurées	26637
Réflexions indépendantes	11804 [R(int) = 0,0361]
R final [I>2σ(I)]	R1 = 0,0376, wR2 = 0,0883
R (toutes les données)	R1 = 0,0622, wR2 = 0,0972
Δρ final (min/max)(e/Å ³)	0,551 / -0,366

Vue PLATON, les atomes apparaissent sous forme d'ellipsoïdes.

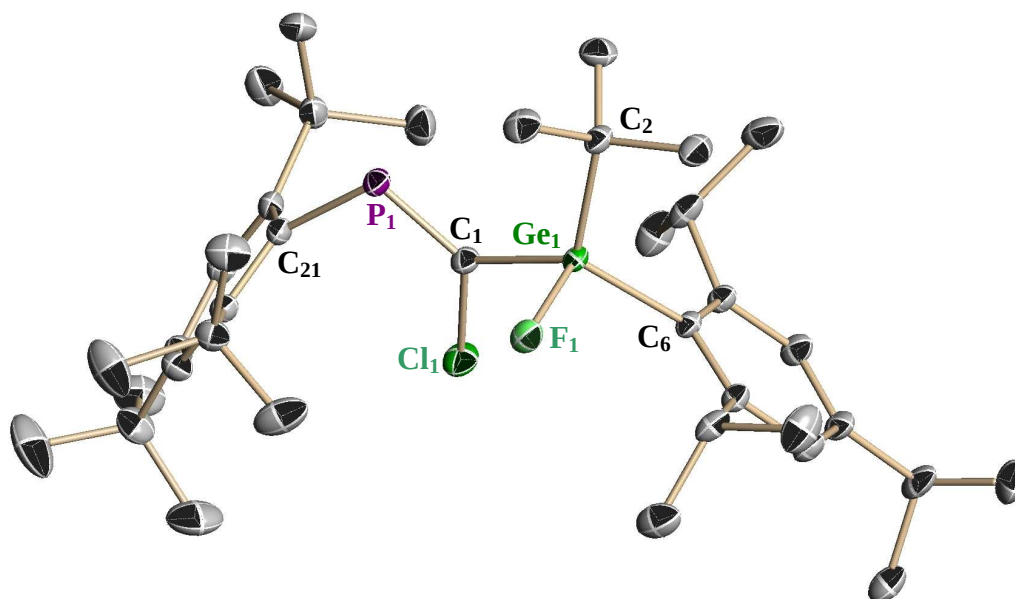


Fig 1. Ellipsoïdes tracés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour rendre l'image plus claire.

Tableau: longueurs (Å) et angles (°) de liaison caractéristiques

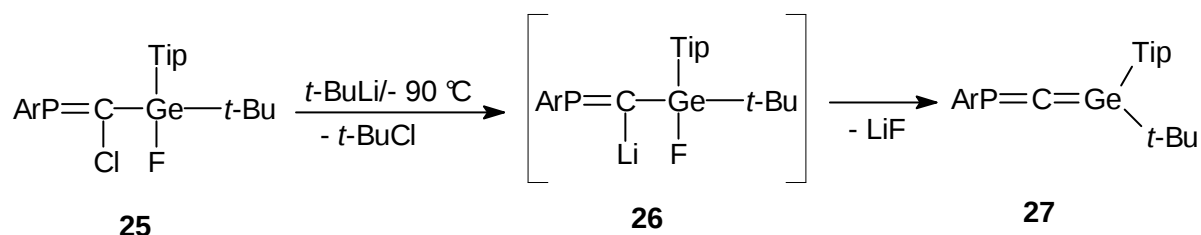
Longueurs de liaison (Å)		Angles (°)	
Ge(1)-F(1)	1,7680(10)	F(1)-Ge(1)-C(1)	96,23(6)
Ge(1)-C(1)	1,9612(17)	F(1)-Ge(1)-C(6)	106,26(6)
Ge(1)-C(6)	1,9679(14)	C(1)-Ge(1)-C(6)	114,09(7)
Ge(1)-C(2)	1,9760(16)	F(1)-Ge(1)-C(2)	103,63(6)
Cl(1)-C(1)	1,7417(16)	C(1)-Ge(1)-C(2)	116,53(6)
P(1)-C(1)	1,6731(16)	C(6)-Ge(1)-C(2)	116,57(7)
P(1)-C(21)	1,8385(17)	C(1)-P(1)-C(21)	102,96(8)
		P(1)-C(1)-Cl(1)	125,71(10)
		P(1)-C(1)-Ge(1)	119,22(9)
		Cl(1)-C(1)-Ge(1)	114,00(8)

Comme prévu, les angles de torsion $C_{21}-P-C-Cl$ ($2,47^\circ$) et $C_{21}-P-C-Ge$ ($-164,95^\circ$) prouvent la structure *E*.

Notons des longueurs et angles de liaison normaux qui ne méritent pas de commentaires spéciaux.

(d) Synthèse de $ArP=C=GeTip(t-Bu)^2$

L'addition d'un équivalent de *tert*-butyllithium au dérivé $ArP=C(Cl)GeTip(t-Bu)F$ **25** à -90 °C dans l'éther conduit comme attendu au phosphagermaallène **27**:



La formation du phosphagermaallène par élimination intramoléculaire de LiF a été prouvée par voie chimique et physico-chimique.

En RMN du ^{31}P un signal est observé à 250 ppm, zone attendue pour un tel phosphore ($ArP=C=GeMes_2$: 240 ppm¹, $ArP=C=Si(Ph)Tip$: 288,7 ppm^{7b}).

La preuve décisive de la formation de **27** est apportée par la RMN du ^{13}C par un doublet à 280,04 ppm avec une constante de couplage $^1J_{CP}$ de 60,9 Hz. Ce déplacement à champ très faible est tout à fait caractéristique d'un carbone allénique.

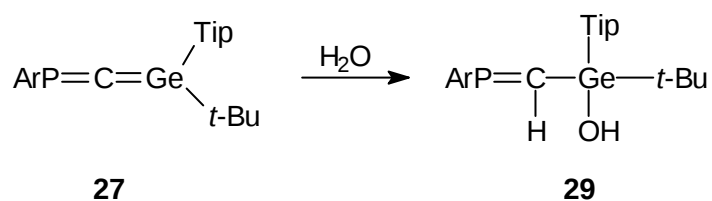
Dans le tableau ci-dessous sont indiqués les $\delta^{13}C$ de carbones sp dans d'autres types d'allènes phosphorés, siliciés, germaniés ou arséniés similaires préparés récemment :

	$\delta^{13}C$ (ppm)	références
$ArP=C=GeMes_2$	280,9	1
$ArP=C=Si(Ph)Tip$	269,1	7b
$ArP=C=AsAr$	299,5	18
$ArP=C=AsAr$	297,5	29
$ArP=C=PAr$	275-277	7b

Lorsque le mélange réactionnel est laissé à température ambiante, le spectre de RMN du ^{31}P montre après 24 heures qu'on a toujours le phosphagermaallène et qu'aucune évolution n'a eu lieu. Nous pouvons donc dire que le dérivé $ArP=C=Ge(t-Bu)Tip$ **est stable à température ambiante**. Par contre la liaison $Ge=C$ est extrêmement réactive. Elle est très

sensible à toute trace d'oxygène ou d'humidité et des précautions très importantes doivent être prises en manipulant ce phosphagermaallène.

Dans le spectre de RMN du ^{31}P , deux signaux très minoritaires (moins de 5%) sont observés : un doublet à 337,4 ppm avec une constante de couplage $^3J_{\text{PF}}$ de 34,2 Hz correspond à l'hydrolyse du lithien **26** $\text{ArP}=\text{C}(\text{Li})\text{GeTip}(\text{t-Bu})\text{F}$ ou à la réduction de la liaison CCl de **29** conduisant à $\text{ArP}=\text{C}(\text{H})\text{GeTip}(\text{t-Bu})\text{F}$ et un doublet par couplage avec le proton à 326 ppm avec une constante de couplage $^2J_{\text{PH}}$ de 24,9 Hz. Ce dérivé correspond à la formation de $\text{ArP}=\text{C}(\text{H})\text{GeTip}(\text{t-Bu})\text{OH}$ obtenu par hydrolyse du phosphagermaallène :



B. Première structure aux rayons X d'un 1,3-phosphagermaallène

Comme aucune structure aux RX de tels hétéroallènes avec deux éléments lourds des groupes 14 et 15 n'a été effectuée jusqu'ici, nous avons cherché à obtenir des monocristaux de ce phosphagermaallène pour déterminer ses paramètres géométriques. Un monocristal a été obtenu en recristallisant dans un tube scellé, pour éviter une éventuelle hydrolyse, une solution saturée de phosphagermaallène. En effet, comme nous l'avons dit, il s'agit d'un dérivé extrêmement sensible à toute trace d'oxygène ou d'humidité (voir paragraphe c).

La structure est présentée dans la figure 2.

Un désordre est observé au niveau du groupe *t*-Bu. Nous ne tenons compte que d'une position pour ce groupe, les longueurs et angles de liaison étant pratiquement identiques.

La double liaison Ge=C (1,761(2) Å) est la plus courte connue alors que les liaisons simples Ge-C2 (1,982(5) Å) et Ge-C6 (1,951(2) Å) présentent une valeur normale. Par rapport à la liaison Ge1C1 dans le phosphagermapropène **25** (1,9612 Å), il y a donc un raccourcissement d'environ 10% entre simple et double liaison.

La distance P=C (1,625(2) Å) est également typique d'une double liaison, tandis que la distance P-C(Ar) (1,868(2) Å) est typique d'une liaison simple P-C. Notons que la double liaison P=C dans l'allène est sensiblement plus courte que dans le phosphagermapropène (1,6731 Å) ceci est en partie lié au changement de l'hybridation du carbone, de sp² à sp.

L'angle PCGe (166,55(14)°) qui n'est pas extrêmement différent des 180° que l'on attend pour une structure allénique et comme prévu très différente de celui trouvé dans **25** (119,22 (9)°). La somme des angles sur le Ge (C1GeC2 125,41 (11)°, C1GeC6 114,43 (8)° et C2GeC6 119,93 (10)°) est de 359,77 : la géométrie autour de l'atome de germanium est donc plane.

L'angle entre les deux plans C1PC21 et GeC2C6 est de 84°.

Toutes ces données (liaisons Ge=C et P=C très courtes, angle Ge-C-P proche de 180° et angle entre plans C2Ge et CPC proche de 90°) font que le phosphagermaallène ArP=C=Ge(*t*-Bu)Tip peut être considéré comme un véritable hétéroallène.

Vue PLATON, les atomes apparaissent sous forme d'ellipsoïdes.

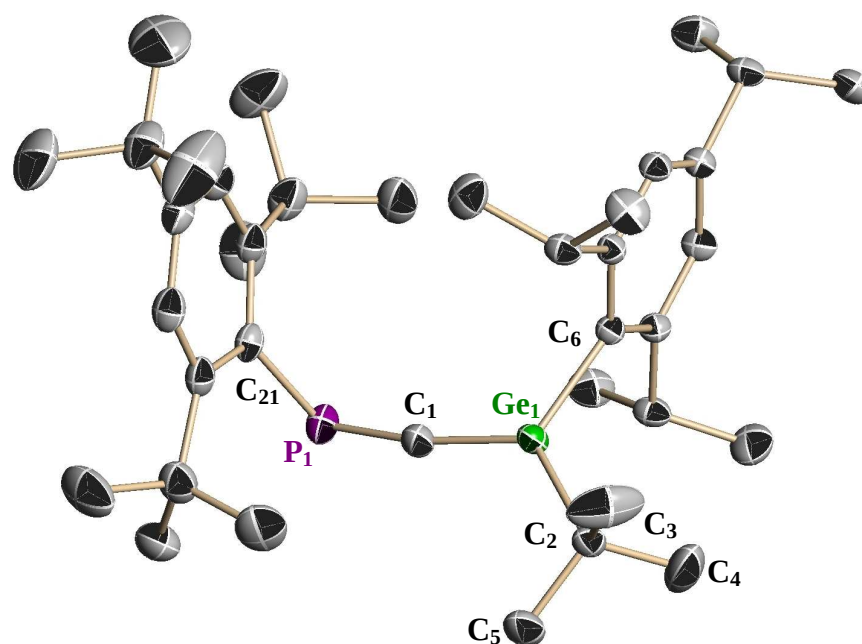


Fig 2. Ellipsoïdes tracés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour rendre l'image plus claire.

Tableau: longueurs (Å) et angles (°) de liaison caractéristiques

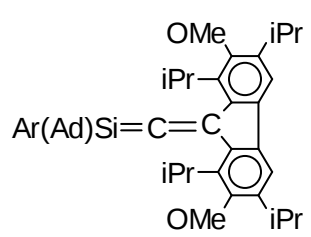
Longueurs de liaison (Å)		Angles (°)	
Ge(1)-C(1)	1,761(2)	C(1)-Ge(1)-C(6)	114,43(8)
Ge(1)-C(6)	1,9507(18)	C(1)-Ge(1)-C(2)	125,41(11)
Ge(1)-C(2)	1,982(5)	C(6)-Ge(1)-C(2)	119,93(10)
P(1)-C(1)	1,625(2)	C(5)-C(2)-C(3)	110,9(3)
P(1)-C(21)	1,868(2)	C(5)-C(2)-C(4)	109,1(4)
C(2)-C(5)	1,512(4)	C(1)-P(1)-C(21)	103,15(10)
C(2)-C(3)	1,521(4)	P(1)-C(1)-Ge(1)	166,55(14)
C(2)-C(4)	1,523(4)		

Données cristallographiques du phosphagermaallène 27

Formule	C ₃₈ H ₆₁ Ge P
Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	621,43
Dimension du cristal (mm ³)	0,40 x 0,30 x 0,05
Système cristallin	Monoclinic
Groupe spatial	C2/c
a ; b ; c (Å)	43,1008(7); 10,2532(2); 17,4178(3)
α ; β ; γ (°)	90; 98,5430(10); 90.
Volume Å ³	7611,9(2)
Groupelement formulaire Z	8
Densité (calc)(Mg/m ³)	1,085
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,869
F(000)	2688
Température (K)	173(2)
Données / contraintes / paramètres	9396 / 114 / 413
Domaine hkl	-57<=h<=48, -13<=k<=12, -23<=l<=23
Domaine θ (°)	5,14 à 28,28°.
Réflexions mesurées	53069
Réflexions indépendantes	9396 [R(int) = 0,0530]
R final [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0411, wR2 = 0,0902
R (toutes les données)	R1 = 0,0411, wR2 = 0,0902
$\Delta\rho$ final (min/max)(e/Å ³)	0,475 / -0,258

I. Comparaison avec d'autres hétéroallènes

Nous avons rapporté dans le tableau ci-dessous quelques valeurs de longueurs de liaisons et d'angles de liaison pour d'autres hétéroallènes :

	Longueurs de liaison	Angles de liaison	Références
$-P=C=C<$	P=C 1,62 Å	PCC 168,0 °	30
$>C=C=Ge<$	Ge=C 1,78 Å	GeCC 159,2 °	31
$ArP=C=PAr$	P=C 1,635(8) Å	PCP 172,6(5)°	32
$ArAs=C=CR_2$	As=C 1,754(2) Å	AsCC 169,72(19)°	33
$ArAs=C=AsAr$	As=C 1,7584(9) Å	AsCAs 175,6(6)°	29
	Si=C 1,70 Å	SiCC 173,5 °	34
$Tip_2Si=C=C(Ph)t-Bu$	Si=C 1,693(3) Å	SiCC 172,0(3)°	35

On peut voir que dans tous les cas l'angle ECE' n'est pas de 180° mais plutôt aux alentours de 160° et que le pourcentage de raccourcissement de la double liaison E=C par rapport à la simple liaison E-C est à peu près le même.

En conclusion, le phosphagermaallène $ArP=C=GeTip(t-Bu)$ présente une structure tout à fait comparable à celle des autres hétéroallènes, et qui n'est pas très différente d'une structure allénique classique.

Partie expérimentale

1) Synthèse du 1-bromo-2,4,6-triisopropylbenzène (TipBr) ³⁶

Cette synthèse avait été effectuée par Whiteside dans CCl_4 . Pour des raisons de toxicité nous avons utilisé CH_2Cl_2 au lieu de CCl_4 . le mode opératoire et les rendements sont analogues.

Une solution de Br_2 (82 g; 0,513 mol) dans 100 ml de CH_2Cl_2 est additionnée goutte à goutte à $-15\text{ }^\circ\text{C}$ à un mélange de TipH (100 g; 0,490 mol), de CCl_4 (60 ml) et de poudre de fer (4 g). Le mélange est mis à l'abri de la lumière et sous agitation pendant toute la nuit, puis on ajoute 200 ml d'eau et 100 ml d'une solution de soude à 20 %. Après séparation des phases, séchage sur Na_2SO_4 et élimination de CCl_4 au rotavapor, TipBr (115,13 g) est purifié par distillation sous vide (Rdt = 83 %), PE = $76-81\text{ }^\circ\text{C}$ (0,08 mmHg).

RMN 1H : δ 1,26 (d, $^3J_{HH} = 6,4\text{ Hz}$, 18H, *o*- et *p*- $CHMe_2$); 2,80 (sept, $^3J_{HH} = 6,4\text{ Hz}$, 1H, *p*- $CHMe_2$); 3,50 (sept, $^3J_{HH} = 6,4\text{ Hz}$, 2H, *o*- $CHMe_2$); 7,00 (s, 2H, H arom).

2) Synthèse du trichloro(2,4,6-triisopropylphényl)germane TipGeCl₃ ²⁵

(a) Synthèse de TipGeX₃

Une solution de TipBr (29,44 g; 0,104 mole) dans 50 ml de THF est additionnée goutte à goutte à 2,73 g (0,113 mol) de tournure de magnésium recouverts par 10 ml de THF. En fin d'addition, le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant deux heures. Le magnésien TipMgBr ainsi formé est ajouté à une solution de $GeCl_4$ (22,32 g; 0,104 mole) dans 70 ml d'éther à $0\text{ }^\circ\text{C}$. Le mélange est porté par la suite au reflux pendant une heure. Après addition d'une solution d' HCl dilué (10 %), séparation des phases, extraction à l'éther et séchage sur Na_2SO_4 , l'analyse de RMN 1H montre la présence de TipGeX₃ (avec $X_3 = Cl_3, BrCl_2, Br_2Cl$ ou Br_3) de TipH (hydrolyse de TipMgBr) et de TipBr.

Comme il y a un mélange de plusieurs halogènes, il n'est pas possible de donner le rendement exact qui est d'environ 70 %.

(b) Synthèse de $TipGeH_3$

Le mélange brut précédent est dissous dans 100 ml d'éther, puis ajouté lentement à une suspension de $LiAlH_4$ (10,04 g; 0,26 mol) dans 50 ml d'éther. Le mélange est chauffé au reflux pendant deux heures. Après addition d'eau, puis de HCl dilué, séparation et extraction à l'éther, on sèche sur Na_2SO_4 ; le mélange obtenu après élimination du solvant est formé de $TipGeH_3$, $TipH$ et $TipBr$. $TipGeH_3$ est purifié par distillation (16,62 g; Rdt = 79 %), PE = 74-78 °C (0,4 mm Hg).

RMN 1H : δ 1,25 (d, $^3J_{HH} = 6,8$ Hz, 18H, *o*- et *p*- $CHMe_2$); 2,87 (sept, $^3J_{HH} = 6,8$ Hz, 2H, *p*- $CHMe_2$); 3,20 (sept, $^3J_{HH} = 6,8$ Hz, 1H, *o*- $CHMe_2$); 4,24 (s, 3H, GeH); 7,03 (s, 2H, H arom).

(c) Chloration de $TipGeH_3$: synthèse de $TipGeCl_3$ ²⁵

Une solution de $TipGeH_3$ (16,62 g; 0,059 mol) dans 70 ml de toluène est ajoutée goutte à goutte à 30 ml de CCl_4 dans 20 ml de toluène en présence d'AIBN (0,4 g). Le mélange est porté au reflux pendant une heure. Après évaporation du solvant sous pression réduite, une recristallisation dans le pentane conduit à 15,50 g de $TipGeCl_3$ (Rdt = 68 %), PF = 76 °C.

RMN 1H : δ 1,29 (d, $^3J_{HH} = 6,6$ Hz, 12H, *o*- $CHMe_2$); 1,25 (d, $^3J_{HH} = 6,8$ Hz, 6H, *p*- $CHMe_2$); 2,91 (sept, $^3J_{HH} = 6,8$ Hz, 1H, *p*- $CHMe_2$); 3,70 (sept, $^3J_{HH} = 6,6$ Hz, 2H, *o*- $CHMe_2$); 7,11 (s, 2H, H arom).

3) Synthèse de $TipGe(OMe)_3$ ²⁶

A une solution de $TipGeCl_3$ (4,64 g; 0,012 mol) dans 40 ml de toluène et 15 ml de méthanol, sont ajoutés 10 ml de Et_3N . Le mélange est porté par la suite au reflux pendant une heure. Après retour à la température ambiante, les solvants sont éliminés sous pression réduite; le résidu obtenu est repris dans le pentane et $Et_3N.HCl$ est éliminé par filtration. Après concentration du filtrat, on obtient 3,92 g de $TipGe(OMe)_3$ sous forme d'un produit visqueux (Rdt = 87%).

RMN 1H : δ 1,24 (d, $^3J_{HH} = 6,7$ Hz, 18H, *o*- et *p*- $CHMe_2$); 2,87 (sept, $^3J_{HH} = 6,7$ Hz, 1H, *p*- $CHMe_2$); 3,41 (sept, $^3J_{HH} = 6,7$ Hz, 2H, *o*- $CHMe_2$); 3,67(s, 9H, OMe); 7,08 (s, 2H, H arom).

4) Synthèse de *Tip(t-Bu)Ge(OMe)₂*²⁶

Une solution de 5 ml (7,80 mmol) de *tert*-butyllithium (1,6 M dans le pentane) est ajoutée goutte à goutte à 0 °C à une solution de *Tip*Ge(OMe)₃ (2,82 g; 7,60 mmol) dans 30 ml de pentane; le mélange est porté au reflux pendant une heure. Après retour à la température ambiante, on ajoute 1 ml de MeI pour éliminer MeOLi (obtention de LiI et Me₂O), puis LiI formé est éliminé par filtration et le filtrat est concentré sous pression réduite; une recrystallisation dans le pentane donne 2,25 g de cristaux blancs (Rdt = 75%; PF = 112 °C).

RMN ¹H: δ 1,18 (s, 9H, *t*-Bu); 1,24 (d, ³J_{HH} = 7,0 Hz, 18H, *o*- et *p*-CHMe₂); 2,86 (sept, ³J_{HH} = 6,9 Hz, 1H, *p*-CHMe₂); 3,39 (sept, ³J_{HH} = 6,7 Hz, 2H, *o*-CHMe₂); 3,65 (s, 6H, OMe); 7,05 (s, 2H, H arom).

RMN ¹³C: δ 23,83 (*p*-CHMe₂); 25,78 (*o*-CHMe₂); 27,62 (CMe₃); 29,72 (CMe₃); 34,08 (*o*- et *p*-CHMe₂); 53,05 (OMe); 122,17 (*m*-CH *Tip*); 126,80 (C ipso de *Tip*); 150,56 (*p*-C *Tip*); 155,93 (*o*-C *Tip*).

Spectre de masse (IE, 70 ev, m/z, %): 364 (M – OMe – 1, 33); 339 (M – *t*-Bu, 48); 333 (M – 2OMe – 1, 2); 307 (M – *t*-Bu – OMe – 1, 47); 275 (M – 2OMe – *t*-Bu – 2, 100); 57 (*t*-Bu, 97).

5) Synthèse de *t-BuGeCl₃*²⁷

Une solution de *t*-BuCl (73 ml, 0,67 mol) dans 600 ml d'éther est additionnée goutte à goutte à 16 g (0,65 mol) de tournure de magnésium recouverts par 10 ml d'Et₂O. Le magnésien *t*-BuMgCl ainsi formé est ajouté à une solution de GeCl₄ (25 ml, 0,22 mole) dans 300 ml d'éther. Le mélange est porté par la suite au reflux pendant une heure. Après addition d'une solution d' HCl dilué (10 %), séparation des phases, extraction à l'éther et séchage sur Na₂SO₄, une recrystallisation dans le pentane conduit à 31 g de *t*-BuGeCl₃. (Rdt = 60 %), PF = 106 °C .

RMN ¹H: δ 1,37 (s, 9H, *t*-Bu)

RMN ¹³C: δ 24,8 (CMe₃); 43,2 (CMe₃).

6) Synthèse de *t*-BuGe(OMe)₃

t-BuGe(OMe)₃ est préparé à partir de 9,41 g (39,8 mmol) de *t*-BuGeCl₃, avec un excès de méthanol (4,82 ml, 119,4 mmol) et de triéthylamine (16,62 ml, 119,4 mmol) dans 300 ml de toluène. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant deux heures; après élimination de Et₃N.HCl par filtration, on distille *t*-BuGe(OMe)₃ (Rdt = 83%), PE = 62° C (15 mmHg).

RMN ¹H: δ 1,23 (s, 9H, *t*-Bu), 3,52 (s, 9H, OMe).

7) Synthèse de *t*-BuGeTip(OMe)₂

A 8,5 g (30 mmol) de TipBr dans 60 ml de THF portés à - 80 °C on rajoute *n*-BuLi (1,6 M dans l'hexane (19 ml). Après deux heures, le lithien TipLi est formé; on le rajoute à une solution de *t*-BuGe(OMe)₃ (6,7 g, 30 mmol) puis on laisse le mélange réactionnel remonter à la température ambiante; le solvant est évaporé sous pression réduite et la recristallisation est effectuée dans le pentane à - 20 °C.

Voir les données physico-chimiques au paragraphe (4).

8) Synthèse de Tip(*t*-Bu)GeF₂

A une solution de Tip(*t*-Bu)Ge(OMe)₂ (1,52 g; 3,80 mmol) dans 15 ml de benzène, est ajoutée une solution aqueuse d'acide fluorhydrique à 40% (5 ml, large excès); le mélange est porté au reflux pendant une heure. Après séparation des phases et extraction à l'éther, une recristallisation dans le pentane conduit à 1,12 g de cristaux blancs de Tip(*t*-Bu)GeF₂ (Rdt = 78%, PF : 104-106 °C).

RMN ¹H: δ 1,24 (d, ³J_{HH} = 6,8 Hz, 6H, *p*-CHMe₂); 1,28 (t, ⁴J_{HF} = 1,6 Hz, 9H, CMe₃); 1,28 (d, ³J_{HH} = 6,8 Hz, 12H, *o*-CHMe₂); 2,88 (t, sept, ³J_{HH} = 6,8 Hz, ⁵J_{HF} = 2,2 Hz, 2H, *o*-CHMe₂); 2,94 (sept, ³J_{HH} = 6,8 Hz, 1H, *p*-CHMe₂); 7,09 (s, 2H, arom H).

RMN ¹³C: δ 23,81 (*p*-CHMe₂); 25,21 (*o*-CHMe₂); 25,94 (CMe₃); 34,39 (*p*-CHMe₂); 36,22 (t, ⁵J_{CF} = 3,2 Hz, *o*-CHMe₂); 122,46 (*m*-CH Tip); 152,74 (*p*-C Tip); 155,27 (*o*-C Tip).

RMN ¹⁹F: δ -159,2 ppm.

Spectre de masse (IE, 70 ev, m/z, %): 372 (M, 6); 352 (M – F – 1, 2); 316 (M – t-Bu + 1, 12); 295 (M – F – t-Bu – 1, 20); 277 (M – 2F – t-Bu, 15), 203 (Tip, 30); 57 (t-Bu, 100)

8) Synthèse de $\text{ArP}=\text{C}(\text{Cl})\text{Ge}(\text{t-Bu})(\text{Tip})\text{F}$

A une solution de $\text{ArP}=\text{CCl}_2$ (2,83 g; 7,80 mmol) dans 60 ml de THF, est ajouté un équivalent de *n*-Buli (1,6 M) dans l'hexane (5,2 ml, 8 mmol). Le mélange réactionnel est agité pendant 30 min à -70°C , puis une solution de $\text{Tip}(\text{t-Bu})\text{GeF}_2$ (2,92 g; 7,80 mmol) dans 60 ml de THF est ajoutée. Le mélange est laissé sous agitation pendant 30 min à -70°C . Après évaporation des solvants, addition de 30 ml de pentane et élimination de LiF par filtration, une recristallisation dans le pentane conduit à 2,15 g de $\text{ArP}=\text{C}(\text{Cl})\text{Ge}(\text{t-Bu})(\text{Tip})\text{F}$, (Rdt = 41%, PF : $142-144^\circ\text{C}$).

RMN ^1H : δ 1,23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 18H, *o*- et *p*- CHMe_2); 1,31 (s, 9H, *p*- CMe_3); 1,37 (d, $^4J_{\text{HF}} = 1,4$ Hz, 9H, GeCMe_3); 1,47 (d, $^5J_{\text{HP}} = 0,5$ Hz, 9H, *o*- CMe_3); 1,51 (d, $^5J_{\text{HP}} = 0,7$ Hz, 9H, *o*- CMe_3); 2,86 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, *o*- et *p*- CHMe_2); 7,04 (s, 2H, H arom de Tip); 7,39 (d, $^4J_{\text{HP}} = 1,5$ Hz, 2H, H arom de Ar).

RMN ^{13}C : δ 23,85 (*p*- CHMe_2); 26,49 (*o*- CHMe_2); 28,3 (d, $^3J_{\text{CF}} = 4,5$ Hz, GeCMe_3); 32,08 (d, $^2J_{\text{CF}} = 10,5$ Hz, GeCMe_3); 32,81, 32,95, 33,10, 34,08 (*o*- et *p*- CHMe_2); 35,08 (*p*- CMe_3); 37,87 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6,6$ Hz, *o*- CMe_3); 121,73, 122,30 (*m*-CH Ar et Tip); 127,41 (d, $^2J_{\text{CF}} = 6,5$ Hz, C ipso de Tip); 134,41 (d, $^1J_{\text{CP}} = 65,4$ Hz, C ipso de Ar); 150,72 (*p*-C Tip et *p*-C Ar); 153,18 (d, $^3J_{\text{CF}} = 2,3$ Hz, *o*-C Ar); 156,70 (*o*-C Tip); 169,31 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 88,4$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 9,5$ Hz, $\text{P}=\text{C}-\text{Cl}$).

RMN ^{19}F : δ -178,7 ppm (d, $^3J_{\text{FP}} = 32,7$ Hz).

RMN ^{31}P : δ 297,6 ppm (d, $^3J_{\text{PF}} = 32,7$ Hz).

Spectre de masse (IE, 70 ev, m/z, %): 675 (M – 1, 1); 657 (M – F, 1); 641 (M – Cl, 2); 633 (M – iPr, 4); 619 (M – t-Bu, 11); 600 (M – t-Bu – F, 2); 577 (M – iPr – t-Bu + 1, 7); 324 ($\text{ArP}-\text{CCl} + 1$, 11); 287 ($\text{ArP}=\text{C} - 1$, 40); 275 ($\text{ArP} - 1$, 27); 203 (Tip, 9); 57 (t-Bu, 100).

9) Synthèse de $\text{ArP}=\text{C}=\text{Ge}(\text{t-Bu})\text{Tip}$ ²

A une solution de $\text{ArP}=\text{C}(\text{Cl})\text{Ge}(\text{F})(\text{t-Bu})\text{Tip}$ (1 g; 1,47 mmol) dans 10 ml d'éther, est ajouté un équivalent de t-BuLi (1,6 M dans le pentane) (0,9 ml; 1,47 mmol) à -90°C . Le mélange réactionnel devient rouge orangé; il est laissé revenir à la température ambiante graduellement. Après élimination des solvants sous pression réduite, 3 ml de pentane sont ajoutés et la solution de phosphagermaallène est mise dans un tube qui est scellé pour éviter l'oxydation ou l'hydrolyse. Après trois jours à -20°C des cristaux oranges sont obtenus (540 mg, Rdt = 60 %).

RMN ^1H (C_6D_6): δ 0,99, 1,24, 1,43 et 1,51 (4d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 4 x 3H, o-CHMe_2); 1,20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 6H, p-CHMe_2); 1,32 et 1,36 (2s, 2 x 9H, p-CMe_3 et GeCMe_3); 1,72 (s, 18H, o-CMe_3); 2,79, 2,89 et 3,46 (3 sept, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3 x 1H, o- et p-CHMe_2); 7,07 et 7,13 (2s, 2H, H arom de Tip); 7,52 (d, $^4J_{\text{HP}} = 0,6$ Hz, H arom de Ar).

RMN ^{13}C (C_6D_6): δ 24,21 (p-CHMe_2); 23,97, 24,51, 25,17 et 25,84 (o-CHMe_2); 30,59 et 31,70 (p-CMe_3 et GeCMe_3); 34,12 (d, $^1J_{\text{CP}} = 4,1$ Hz, GeCMe_3); 34,29 (d, $^4J_{\text{CP}} = 8,3$ Hz, o-CMe_3); 34,72 (p-CHMe_2); 35,02 (p-CMe_3); 38,63 (o-CMe_3); 40,84 et 41,42 (o-CHMe_2); 121,52 et 121,60 (m-CH Tip); 121,95 (m-CH Ar), 133,20 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5,5$ Hz, C ipso de Tip); 145,43 (d, $^1J_{\text{CP}} = 87,0$ Hz, C ipso de Ar); 148,69 et 151,47 (p-C Ar et Tip); 152,24 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2,1$ Hz, o-C de Ar); 153,26 et 153,64 (o-C Tip); 280,82 (d, $^1J_{\text{CP}} = 62,1$ Hz, $=\text{C}=\text{}$).

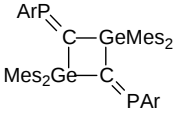
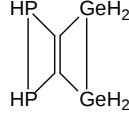
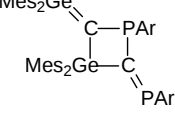
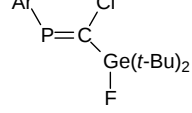
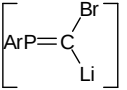
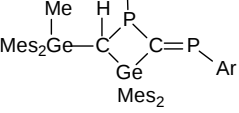
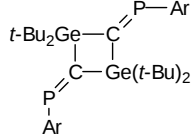
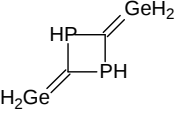
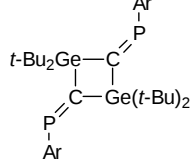
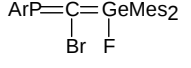
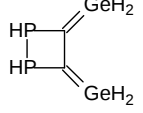
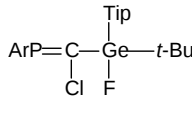
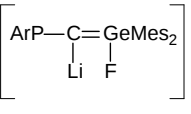
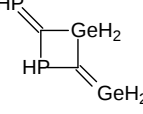
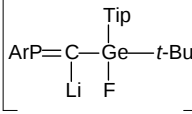
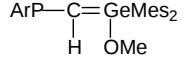
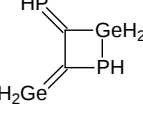
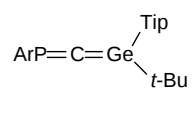
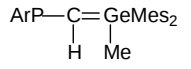
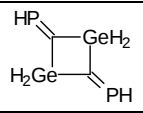
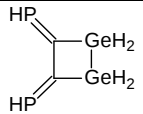
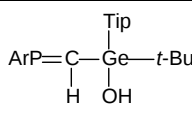
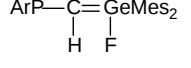
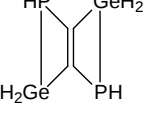
RMN ^{31}P (C_6D_6): δ 249,9.

Spectre de masse (IE, 70 ev, m/z, %): 622 (M, 6); 565 (M - t-Bu , 3); 509 (M - 2t-Bu + 1, 13); 465 (M - 2t-Bu - iPr , 2); 451 (M - 3t-Bu , 3); 379 (M - Ar + 2, 13); 347 (M - ArP + 1, 3); 320 (M - Ar - t-Bu , 3); 289 (M - ArP - t-Bu , 12); 275 (ArP - 1, 25); 245 (Ar, 5); 203 (Tip, 4); 57 (t-Bu , 100).

Bibliographie

- 1 - Ramdane, H.; Ranaivonjatovo, H.; Escudié, J.; Mathieu, S.; Knouzi, N. *Organometallics*, **1996**, 15, 3070.
- 2 - El Harouch, Y.; Gornitzka, H.; Ranaivonjatovo, H.; Escudié, J. J. *Organomet. Chem.*, **2002**, 643, 202.
- 3 - Driess, M. *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39, 193.
- 4 - P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3463.
- 5 - (a) Barrau, J.; Escudié, J.; Satgé, J. *Chem. Rev.* **1990**, 90, 283.
(b) Escudié, J.; Couret, C.; Ranaivonjatovo, H. *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, 44, 113.
- 6 - Pour des revues, voir:
(a) Lochschmidt, S.; Schmidpeter, A. *Phosphorus Sulfur* **1986**, 29, 73.
(b) Appel, R.; Knoll, F. *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, 33, 259.
(c) Markovski, L. N.; Romanenko, V. D. *Tetrahedron* **1989**, 45, 6019.
(d) Appel, R. dans *Multiple bonds and low coordination in phosphorus chemistry*; Regitz, M., Scherer, O. J., Eds.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, New York, 1990; 157.
(e) Weber, L. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 271.
(f) Weber, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2425.
- 7 - Escudié, J.; Ranaivonjatovo, H. *Organometallics* **2007**, 26, 1542.
- 8 - Escudié, J.; Ranaivonjatovo, H.; Rigon, L. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3639.
- 9 - Escudié, J.; Couret, C.; Satgé, J.; Andrianarison, M.; Andriamizaka, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3378.
- 10 - Couret, C.; Escudié, J.; Satgé, J.; Lazraq, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4411.
- 11 - Lazraq, M.; Escudié, J.; Couret, C.; Satgé, J.; Dräger, M.; Dammel, R. A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 828.
- 12 - Tokitoh, N.; Kishikawa, K.; Okazaki, R. *Chem. Lett.* **1998**, 811.
- 13 - Goede, S. J.; Bickelhaupt, F. *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2677.
- 14 - Wiberg, N.; Kim, C. K. *Chem. Ber.* **1986**, 119, 2966.
- 15 - Appel, R.; Fölling, P.; Josten, B.; Siray, M.; Winkhaus, V.; Knoch, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 619.
- 16 - Karsch, H. H.; Köhler, F. H.; Reisacher, H.-U. *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 3687.

- 17 - Yoshifuji, M.; Toyota, K.; Inamoto, N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 689.
- 18 - (a) Ranaivonjatovo, H.; Ramdane, H.; Gornitzka, H.; Escudié, J.; Satgé, J. *Organometallics* **1998**, 17, 1631.
- 19 - (a) Yoshifuji, M.; Sasaki, S.; Inamoto, N. *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 839. (b) Karsch, H. H.; Reisacher, H. U. *Phosphorus Sulfur* **1988**, 35, 203; **1988**, 36, 69. (c) Yoshifuji, M.; Niitsu, T.; Toyota, K.; Inamoto, N. *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 333. (d) Appel, R.; Behnke, C. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 555, 23.
- 20 - Appel, R.; Paulen, W. *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 2639.
- 21 - Appel, R.; Siray, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 785.
- 22 - Appel, R.; Fölling, P.; Krieger, L.; Siray, M.; Knoch, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 970.
- 23 - Weber, L.; Uthmann, S.; Torwiehe, B.; Kirchhoff, R.; Boese, R.; Bläser, D. *Organometallics* **1997**, 16, 3188.
- 24 - Petrar, P. M.; Nemes, G.; Silaghi-Dumitrescu, I.; Ranaivonjatovo, H.; Gornitzka, H.; Escudié, J. *Chem. Commun.* **2007**, 40, 4149.
- 25 - Chaubon, M. A.; Dittrich, B.; Escudié, J.; Ramdane, H.; Ranaivonjatovo, H.; Satgé, J. *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.* **1997**, 27, 519.
- 26 - Ranaivonjatovo, H.; Escudié, J.; Couret, C. *New J. Chem.* **1989**, 13, 389.
- 27 - Puff, H.; Franken, S.; Schu, W.; Schwab, W. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 254, 33.
- 28 - Van Der Sluis, M.; Wit, J. B.; Bickelhaupt, F. *Organometallics* **1996**, 15, 174.
- 29 - Bouslikhane, M.; Gornitzka, H.; Escudié, J.; Ranaivonjatovo, H.; Ramdane, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12880.
- 30 - Yoshifuji, M.; Toyota, K.; Inamoto, N.; Hirotsu, K.; Higuchi, T.; Nagase, S. *Phosphorus Sulfur* **1985**, 25, 237.
- 31 - Eichler, B. E.; Powell, D. R.; West, R. *Organometallics* **1998**, 17, 2147.
- 32 - Karsch, H. H.; Reisacher, H.-U.; Müller, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 618.
- 33 - Bouslikhane, M.; Gornitzka, H.; Ranaivonjatovo, H.; Escudié, J. *Organometallics* **2002**, 21, 1531.
- 34 - Miracle, G.; Ball, J. L.; Powell, D. R.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11598.
- 35 - Trommer, M.; Miracle, G. E.; Eichler, B. E.; Powell, D. R.; West, R. *Organometallics* **1997**, 16, 5737.
- 36 - Whitesides, G. M.; Eisenhut, M.; Bunting, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5398.

Composé	N°	Composé	N°	Composé	N°
$\text{ArP}=\text{C}=\text{GeMes}_2$	1		11		21
$\text{ArP}=\text{CBr}_2$	2		12		22
	3		13		23
Mes_2GeF_2	4		14		24
	5		15		25
	6		16		26
	7		17		27
	8		18	$\text{Tip}(\text{t-Bu})\text{GeF}_2$	28
$\text{ArP}=\text{CHI}$	9		19		29
	10		20		

Chapitre III

Réactivité du phosphagermaallène

*$\text{ArP}=\text{C}=\text{Ge}(\text{t-Bu})\text{Tip}$ vis-à-vis des chalcogènes,
des composés carbonylés et du disulfure de carbone*

Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, de nombreux allènes phosphorés $-\text{P}=\text{C}=\text{E}$ ($\text{E} = \text{C}, \text{N}, \text{P}$) ont été synthétisés et l'étude de leur réactivité est maintenant largement développée. Par contre, il n'en est pas de même pour les allènes phosphorés dans lesquels E est un atome lourd du groupe 14 tel que Si , Ge ou Sn . Or de tels dérivés, par exemple les hétéroallènes $-\text{P}=\text{C}=\text{Ge}<$, apparaissent comme des briques moléculaires de choix pour la synthèse d'hétérocycles phosphorés et germaniés grâce notamment à la réactivité potentiellement importante de la double liaison $\text{Ge}=\text{C}$ mais également de la double liaison $\text{P}=\text{C}$ et de la présence du doublet libre sur le phosphore.

Nous présentons dans ce chapitre la réactivité du phosphagermaallène $\text{ArP}=\text{C}=\text{Ge}(\text{t-Bu})\text{Tip}$ **1** ($\text{Ar} = 2,4,6\text{-tri-}t\text{-butylphényle}$, $\text{Tip} = 2,4,6\text{-triisopropylphényle}$) avec des chalcogènes (S , Se , Te). Cette étude sera précédée d'un rappel bibliographique sur l'action des chalcogènes vis-à-vis d'autres hétéroallènes tels que des phosphallènes $-\text{P}=\text{C}=\text{C}<$, des diphosphallènes $-\text{P}=\text{C}=\text{P}-$ et des germaallènes $>\text{Ge}=\text{C}=\text{C}<$.

Après un bref rappel bibliographique sur la réactivité du phosphagermaallène **1** avec les aldéhydes et cétones saturés, nous décrirons ensuite son comportement avec des composés carbonylés α,β -insaturés (aldéhydes et cétones α,β -éthyléniques et acrylates); une comparaison avec celui du germène $\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{CR}_2$ vis-à-vis des dérivés carbonylés sera présentée ainsi qu'une étude théorique pour expliquer les réactions observées.

Dans la dernière partie nous décrirons la réactivité du phosphagermaallène avec le disulfure de carbone CS_2 .

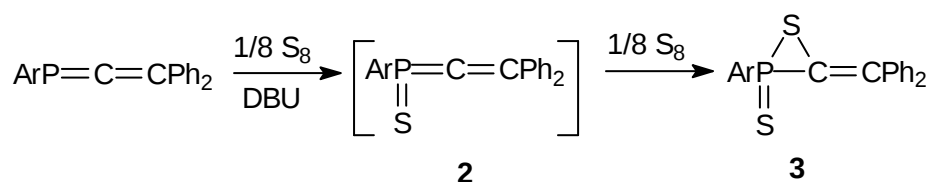
A. Action des chalcogènes (soufre, sélénium, tellure)

I. Rappel bibliographique sur la réactivité des chalcogènes avec divers hétéroallènes

Plusieurs réactions ont été décrites dans le cadre de la réactivité des chalcogènes avec les hétéroallènes, notamment avec le phosphaaallène $\text{ArP}=\text{C}=\text{CPh}_2$, le diphosphaallène $\text{ArP}=\text{C}=\text{PAr}$ et le germaallène $\text{Tbt}(\text{Mes})\text{Ge}=\text{C}=\text{CR}_2$ (Ar = 2,4,6-tri-*tert*-butylphényle, Tbt = 2,4,6-tris[(bis(triméthylsilyl)méthyl]phényle, CR_2 = fluorénylidène).

1) Phosphaallène $\text{ArP}=\text{C}=\text{CPh}_2$

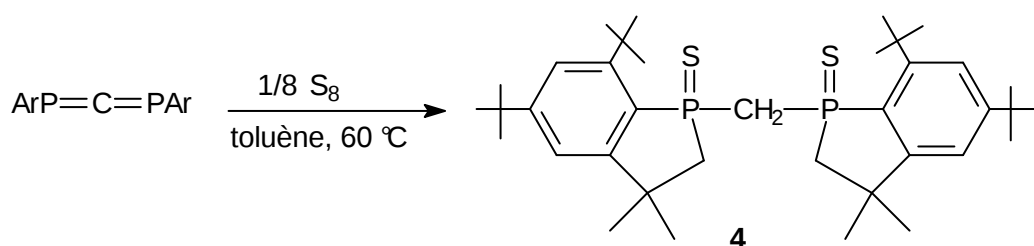
Le sulfure de thiaphosphirane **3**^{1,2} a été obtenu par action du soufre sur $\text{ArP}=\text{C}=\text{CPh}_2$ en présence de DBU; le sulfure de phosphaaallène intermédiaire **2** a été postulé et caractérisé par RMN du ^{31}P avec un signal à 79 ppm¹, mais n'a pu être isolé.



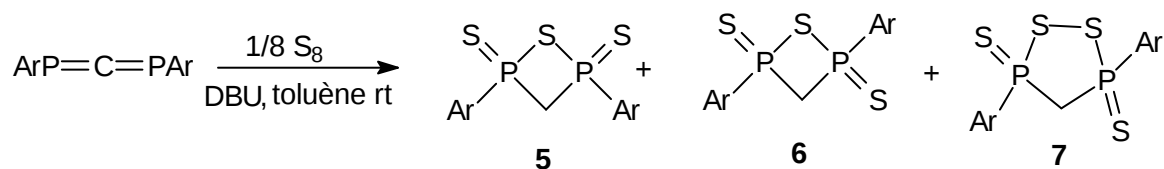
2) Diphosphaallène $\text{ArP}=\text{C}=\text{PAr}$

Plusieurs réactions ont été observées dans l'action du soufre sur $\text{ArP}=\text{C}=\text{PAr}$ selon les conditions expérimentales.

Le diphosphaallène a été chauffé en présence de soufre dans le toluène à 60 °C, pendant 24 h³; il se forme le disulfure de diphosphinométhylène **4**, dû à une double cyclisation faisant intervenir pour chaque $\text{P}=\text{C}$ une addition d'un méthyle d'un *tert*-butyle en ortho du groupe Ar (2,4,6-tri-*tert*-butylphényle).



En revanche, Yoshifuji ⁴ a obtenu trois dérivés; le disulfure de 1,2,4-thiadiphosphétane **5** est le plus abondant (rendement 35%); son isomère **6** ^{4a} et le disulfure de 1,2,3,5-diphospholane **7** ^{4b} sont obtenus seulement en très faible pourcentage (0,5%, et 2,2% respectivement); la réaction a été effectuée dans le toluène à la température ambiante en présence de DBU.

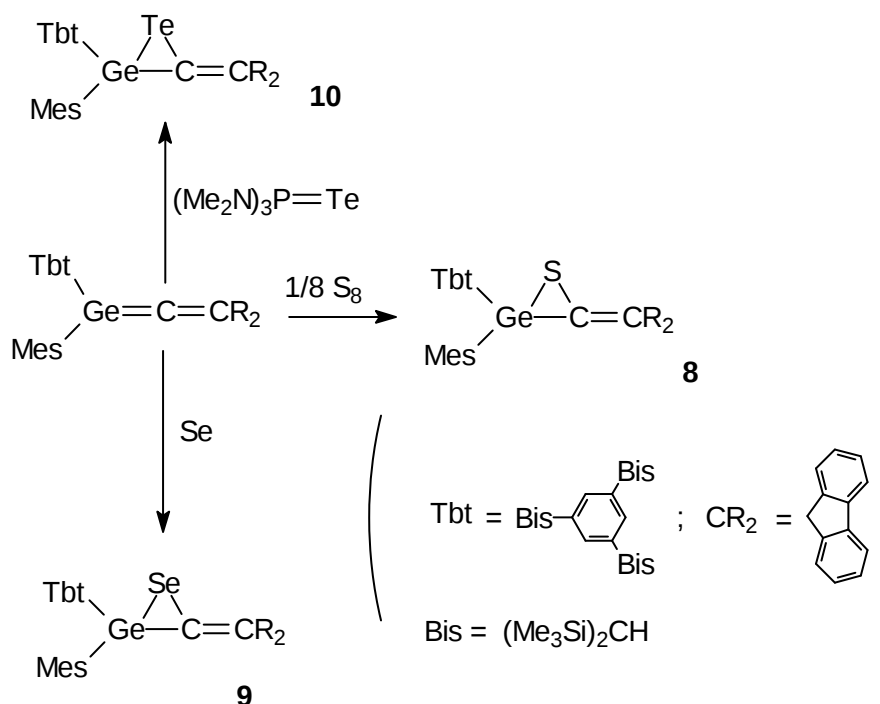


On voit que ces réactions sont donc relativement complexes et dépendent du mode opératoire.

Aucune réaction n'a été faite avec le sélénium ou le tellure sur les phosphagermaallènes et les diphosphagermaallènes.

3) Germaallène $\text{Tbt}(\text{Mes})\text{Ge}=\text{C}=\text{CR}_2$

L'action du soufre et du sélénium sur ce germaallène conduit respectivement aux thiagermirane **8** et sélénagermirane **9** par une réaction de cycloaddition [2+1] sur la double liaison $\text{Ge}=\text{C}$ selon le schéma suivant ⁵:



Comme attendu aucune réaction n'a lieu sur la double liaison $C=C$. L'analogie tellurée **10** de **8** et de **9** a également été obtenue, mais dans ce cas il ne s'agit pas d'une réaction directe du germaallène avec le tellure, mais avec $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{Te}$.

Comme nous l'avons dit dans un chapitre précédent, le telluragermirane **10** est un précurseur du germaallène correspondant puisque le tellure peut être enlevé par action de $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}$.

II. Action des chalcogènes

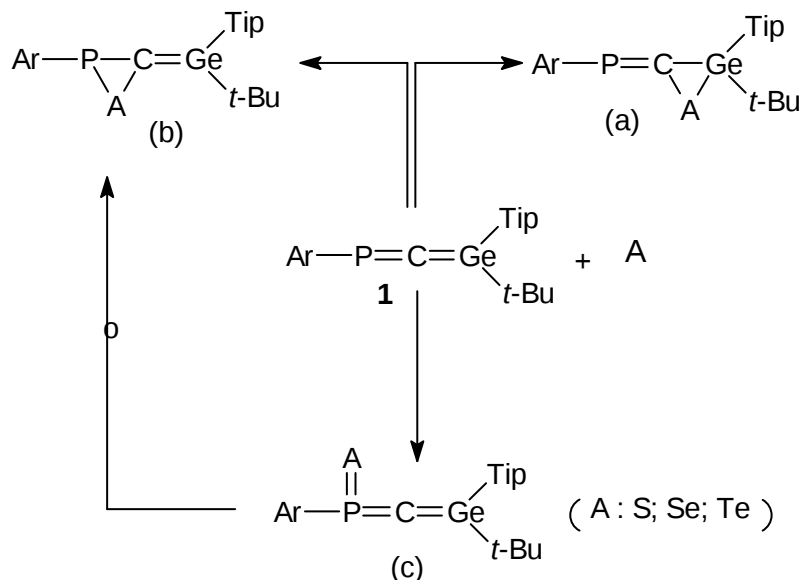
Le phosphagermaallène **1** possède trois centres réactifs :

- la double liaison $\text{Ge}=\text{C}$,
- la double liaison $\text{P}=\text{C}$,
- la paire libre du phosphore.

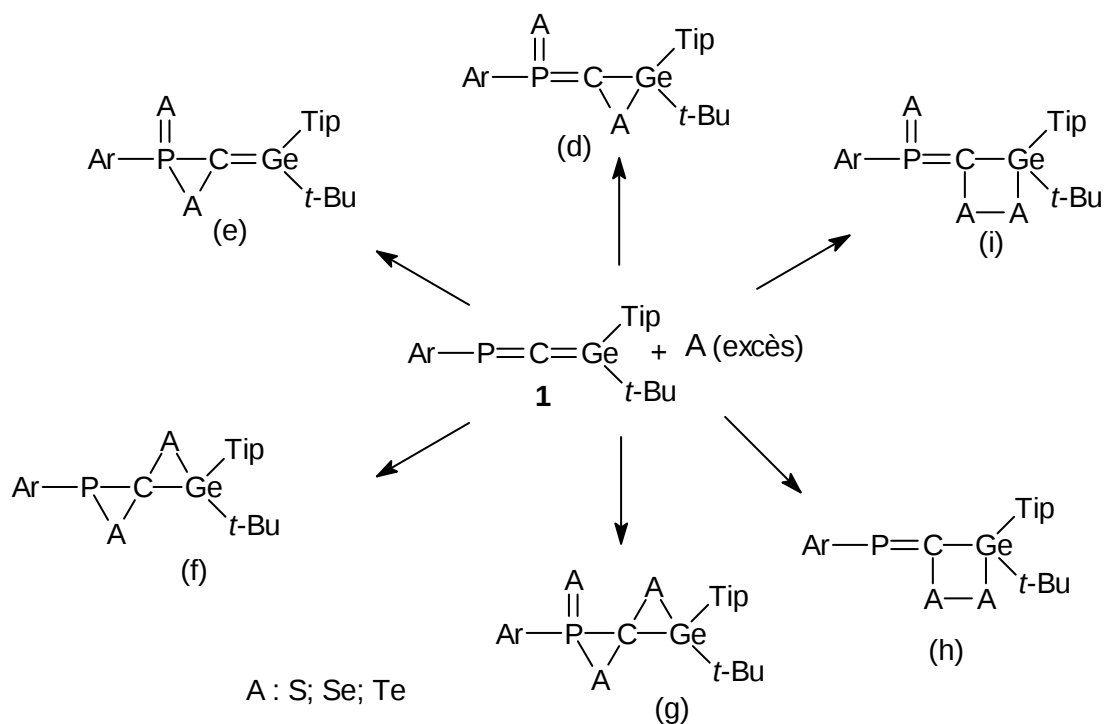
On peut donc à priori envisager de multiples possibilités de réactions, notamment en fonction de la stœchiométrie de la réaction. Avec un équivalent de chalcogène :

- une cycloaddition $[2+1]$ sur la double liaison $\text{Ge}=\text{C}$ ou $\text{P}=\text{C}$ conduisant au chalcogénagermirane (a) ou au chalcogénaphosphirane (b).
- une oxydation directe du phosphore par le chalcogène donnant un méthylène(chalcogéno)phosphorane (c). Des dérivés possédant l'enchaînement $\text{ArP}(=\text{S})=\text{C}<$

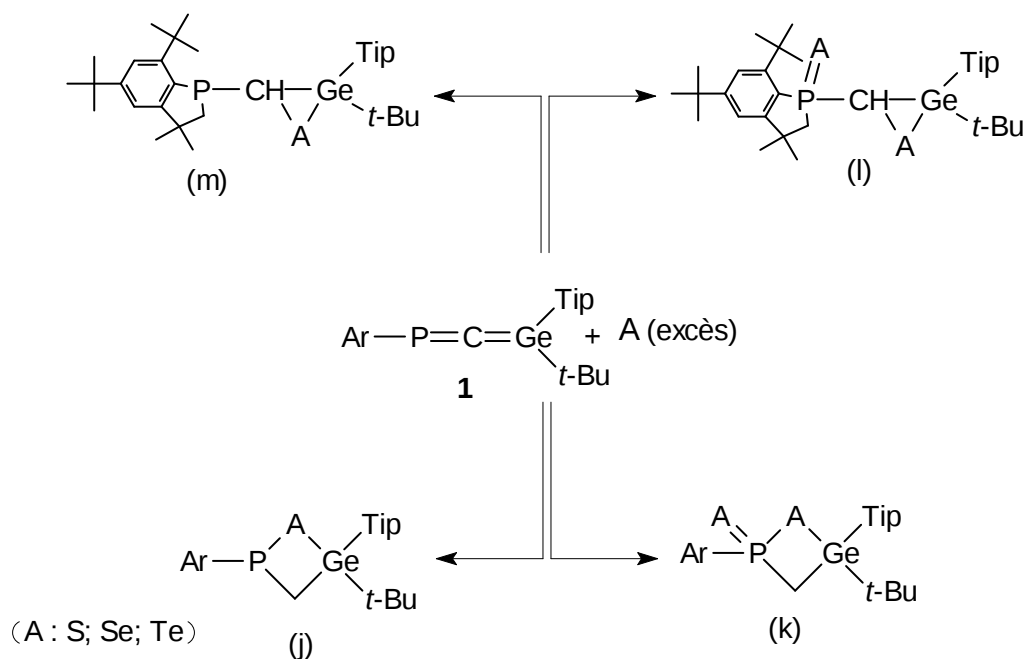
ont été isolés ^{6,7}. Dans notre cas, il y aurait une double liaison supplémentaire avec le germanium. Notons que (c) pourrait également se cycliser en chalcogénaphosphirane (b).



Avec un excès de soufre, les dérivés (d) et (e) pourraient être formés à partir respectivement de (a) ou de (c) et de (b). Cependant il existe de multiples autres possibilités de réaction; sans être exhaustif, nous citerons également la formation de dérivés de types spiranniques (f) ou (g) ainsi que de dérivés cycliques à quatre chaînons dichalcogénagermétanes tels que (h) ou (i). On peut penser que des cycles à quatre chaînons se feraient préférentiellement à partir des cycles chalcogénagermiranes (a) plutôt que chalcogénaphosphiranes (b) en raison d'une insertion préférentielle de chalcogène dans les liaisons $Ge-A$ ($A = S, Se, Te$) plus réactives que $P-A$, $P-C$ ou $C-A$.



On ne peut pas exclure non plus des réactions du même type que celles observées à partir des diphosphaallènes (conduisant aux dérivés 4-7), avec la formation de composés du type chalcogénaphosphagermètanés P-chalcogénés ou non (j) et (k) ou chalcogénagermiranes substitués par un groupe phosphaindanyle P-soufré ou non (l) et (m).



Comme le phosphagermaallène **1** est obtenu de façon pratiquement quantitative, nous avons étudié sa réactivité sur des solutions brutes contenant LiF. Ce dernier n'est pas gênant pour les diverses réactions étudiées.

Dans tous les cas, nous avons ajouté par une canule les solutions de phosphagermaallène **1**, préalablement refroidies à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, au chalcogène correspondant sous forme de poudre, dans un ballon lui-même refroidi à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Les solutions de phosphagermaallène étant rouge-marron, il est possible de voir l'évolution de la réaction à la disparition de cette coloration.

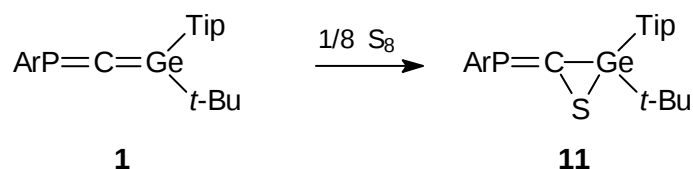
1) Soufre

(a) Action d'un équivalent de soufre sur le phosphagermaallène

L'action du soufre sur le phosphagermaallène conduit, après retour à la température ambiante, à une solution jaune. Le mélange réactionnel donne un signal en RMN du ^{31}P à 252 ppm, très largement majoritaire (85%) avec d'autres signaux à 275, 243, 227, 137 et 130 ppm (entre 2 et 3% chacun). Dès que l'on concentre, un précipité se forme : ainsi le dérivé majoritaire peut être isolé rigoureusement pur car il recristallise rapidement dans le pentane sous forme d'une poudre jaune.

Le déplacement chimique à champ faible prouve qu'il y a toujours une double liaison $\text{P}=\text{C}$ avec un phosphore $\lambda^3\sigma^2$. La spectrométrie de masse en ionisation chimique montre le pic moléculaire à 685 ($\text{M}^+ + 1$) correspondant à l'addition d'un seul soufre sur le phosphagermaallène.

Nous pouvons donc en conclure que le phosphagermaallène $\text{ArP}=\text{C}=\text{Ge}(\text{t-Bu})\text{Tip}$ réagit avec le soufre par une réaction de cycloaddition [2+1] impliquant la double liaison $\text{C}=\text{Ge}$, pour donner un cycle à trois chaînons, le 3-phosphanylidène-1,2-thiagermirane **11** :

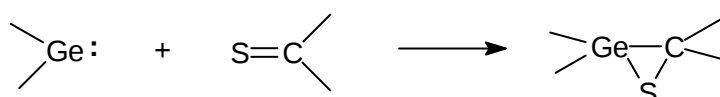


Un seul isomère, au niveau de la double liaison $\text{P}=\text{C}$, est obtenu mais l'analyse de RMN seule ne suffit pas pour déterminer de quel isomère il s'agit (voir dans le paragraphe suivant (b) sa détermination).

Les spectres de RMN du ^1H et du ^{13}C montrent des signaux larges, en particulier pour les méthyles des groupes iPr en ortho, prouvant la rotation lente du groupe Tip à l'échelle de temps de la RMN. De plus les deux groupes méthyles de chaque iPr sont inéquivalents.

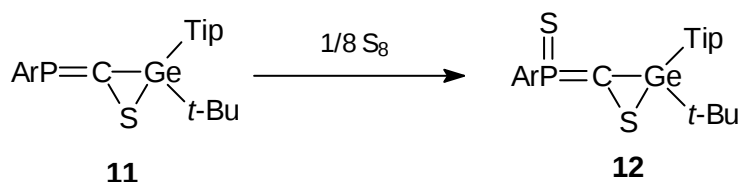
En raison du très fort encombrement stérique, ce cycle à trois chaînons possède une bonne stabilité vis-à-vis de l'oxygène et de l'humidité.

Mis à part le thiagermirane **8** avec une liaison $\text{C}=\text{C}$ exocyclique obtenu par Tokitoh ⁵, les rares autres cycles à trois chaînons $\text{Ge}-\text{C}-\text{S}$ rapportés jusqu'ici avaient été obtenus par une réaction entre un germylène et une thiocétone ⁸.

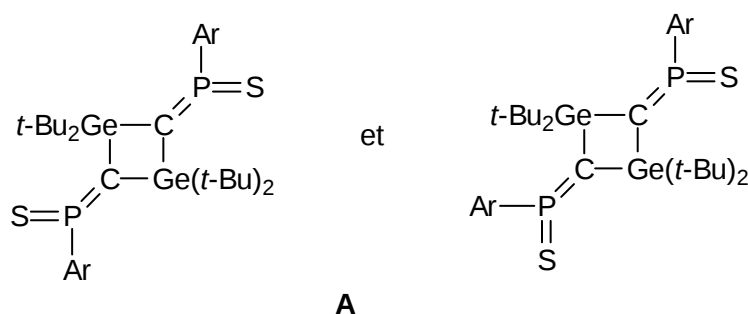


(b) Réactivité du phosphaméthylène thiagermirane avec le soufre

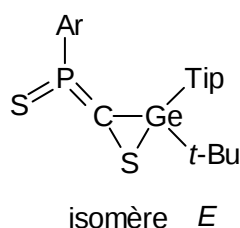
Par addition d'un second équivalent de soufre au phosphaméthylène thiagermirane **11**, le thioxophosphaméthylène correspondant **12** est obtenu.



Ce dérivé est caractérisé par la RMN du ^{31}P avec un déplacement à 137 ppm. Il s'agit d'un déplacement chimique attendu pour un phosphore $\lambda^5\sigma^3$. Ainsi des thiophosphoranes de ce type présentent en RMN du ^{31}P des déplacements chimiques entre 107 et 160 ppm ^{7f-m} en fonction des groupes sur le phosphore et le carbone sp^2 . Dans les bis(méthylènthiophosphoranes) **A** de structures assez comparables à **12**, avec le groupe Ar sur le phosphore et deux $\text{Ge}(\text{t-Bu})_2$ sur le carbone sp^2 les déplacements en RMN du ^{31}P sont de 183,7 et 184,4 ppm ⁶; le déplacement à champ plus fort dans le cas de **12** s'explique par le remplacement d'un germanium par un soufre plus électronégatif.



La structure de **12** a été confirmée par l'analyse structurale aux rayons X (figure 1) qui montre qu'il s'agit de l'isomère *E* (Ge et Ar du même côté de la double liaison P=C).



Cette étude par rayons X de **12** prouve la structure thiagermirane de **11**; on peut de plus en déduire que c'était l'isomère *Z* (Ge et Ar du même côté de la double liaison P=C) qui était obtenu pour **11**, à condition de supposer que la sulfuration du phosphore ne change pas la configuration au niveau de la double liaison P=C. A l'appui de cette hypothèse, nous verrons dans le paragraphe 2 que la sélénation de la double liaison P=C ne change pas la configuration de cette dernière.

Des longueurs de liaison P1-C1 (1,661(2) Å) et P1-C21 (1,854(2) Å) observées pour **12** sont caractéristiques de liaisons doubles et simples respectivement.

La liaison Ge1-C1 (1,941 (2) Å) est nettement plus courte que la distance standard Ge-C (1,95-1,98 Å) ⁹ malgré l'encombrement stérique très important qui devrait l'allonger aux alentours de 2 Å. La somme des angles sur le germanium excepté avec le soufre (C1Ge1C2, C1Ge1C6 et C2Ge1C6) est de 359,23 ° soit très proche de 360 ° comme dans le phosphagermaallène de départ **1**. L'angle Ge1C1P1 de 161,96 ° est lui aussi proche des 166 ° de l'hétéroallène de départ et très nettement plus grand qu'attendu.

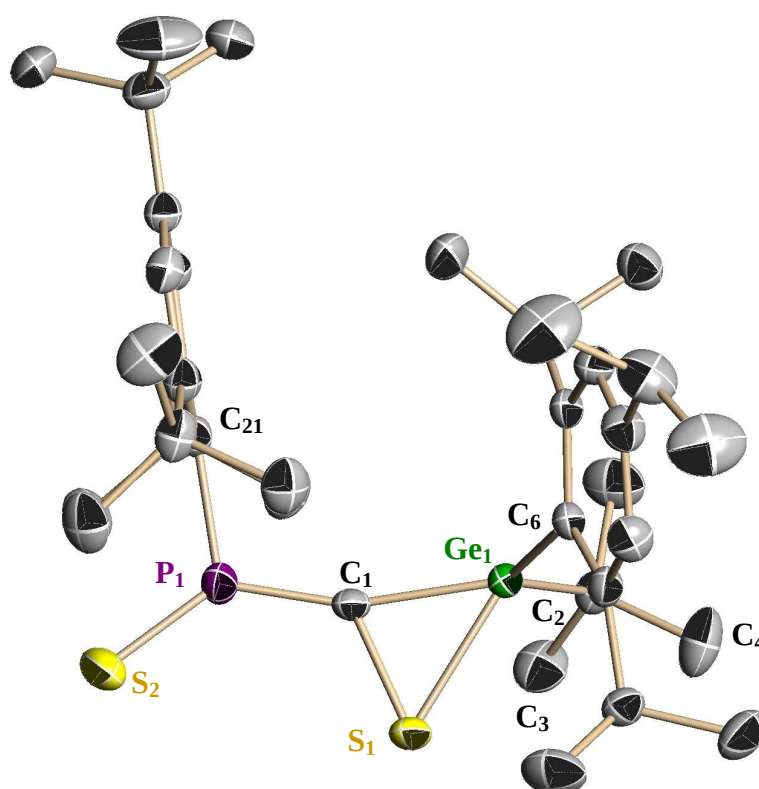
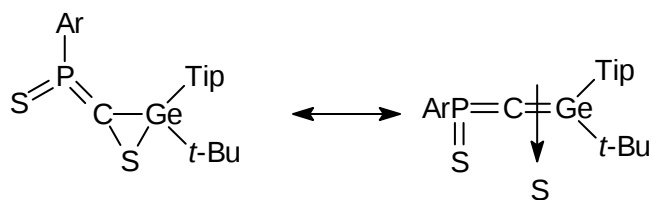


Fig 1. Méthylèthioxophosphorane **12** : ellipsoïdes tracés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour rendre l'image plus claire.

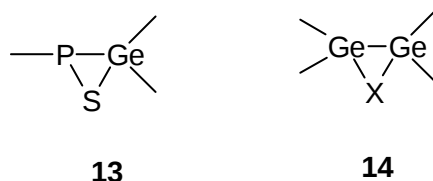
Tableau 1: longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques

Longueurs de liaisons (Å)		Angles (°)			
P(1)-C(1)	1,661(2)	C(1)-P(1)-C(21)	108,01(11)	P(1)-C(1)-Ge(1)	161,96(14)
P(1)-C(21)	1,854(2)	C(1)-P(1)-S(2)	132,17(11)	S(1)-C(1)-Ge(1)	74,31(9)
P(1)-S(2)	1,880(2)	C(21)-P(1)-S(2)	116,64(11)	C(5)-C(2)-C(4)	110,9(3)
Ge(1)-C(1)	1,941(2)	C(1)-Ge(1)-C(6)	118,01(10)	C(5)-C(2)-C(3)	109,5(2)
Ge(1)-C(6)	1,961(2)	C(1)-Ge(1)-C(2)	121,64(11)	C(1)-S(1)-Ge(1)	55,89(7)
Ge(1)-C(2)	1,996(3)	C(6)-Ge(1)-C(2)	119,58(10)	P(1)-C(1)-S(1)	123,16(13)
Ge(1)-S(1)	2,2571(6)	C(1)-Ge(1)-S(1)	49,79(7)		
S(1)-C(1)	1,790(2)	C(6)-Ge(1)-S(1)	115,89(7)		
C(2)-C(5)	1,525(4)	C(2)-Ge(1)-S(1)	108,89(8)		

Il semble donc que l'on puisse postuler une structure intermédiaire entre un cycle à 3 chaînons et un complexe π :

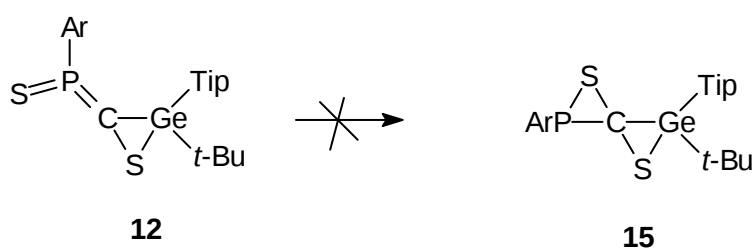


De telles structures sont bien connues et ont déjà été proposées dans des cycles à trois chaînons comportant un ou deux éléments lourds du groupe 14 tels que **13**¹⁰ et **14**^{11,12} (X = C¹¹, N¹¹, S^{12a}, Te^{12b})



(X = C, N, S, Te)

Notons que le méthylèthioxophosphorane **12** est stable et qu'une cyclisation au niveau des doubles liaisons P=S et P=C pour conduire au cycle à trois chaînons correspondant, et donc à un composé spirannique **15**, n'a pas été observée.

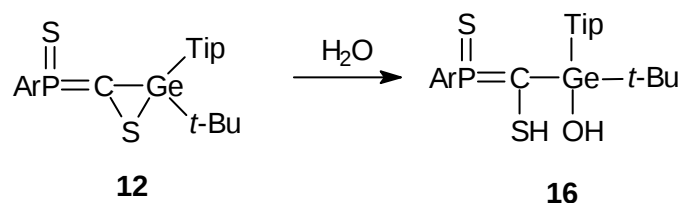


La stabilité de **12**, car de telles cyclisations ont souvent lieu dans ce type de dérivés⁷, est probablement liée au très gros encombrement stérique.

Le même dérivé disulfuré **12** est obtenu par addition directe d'une solution de phosphagermaallène **1** à deux équivalents de soufre : c'est tout à fait logique puisque la première étape de la réaction est la formation du dérivé monosulfuré thiagermirane **11**.

(c) *Hydrolyse du méthylènthioxophosphorane 12*

Lorsqu'une solution de **12** dans le diéthyléther est laissée pendant quelques jours à l'air, la RMN du ^{31}P montre la disparition du signal de **12**.



La structure de ce dérivé a été confirmée par l'analyse aux rayons X comme le montre la figure 2, mais les monocristaux étant de très mauvaise qualité, il n'a pas été possible d'atteindre un très bon affinement. En fait seulement quelques cristaux ont été obtenus à partir d'une très faible quantité du composé **12**, ce qui n'a pas permis une identification du produit d'hydrolyse par d'autres techniques telles que la RMN.

Cette étude prouve cependant que l'ouverture du cycle à trois chaînons a eu lieu au niveau de la liaison Ge-S, ce qui était attendu puisqu'il s'agit de la liaison à priori la plus fragile.

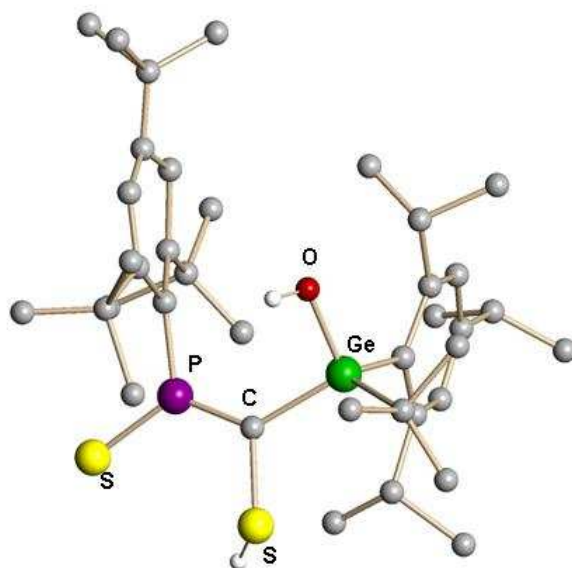


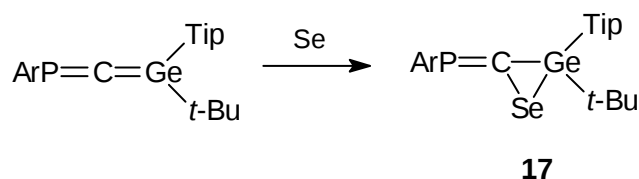
Fig 2. Dérivé 16 : les atomes d'hydrogène ont été omis pour rendre l'image plus claire.

2) Sélénium

(a) Action d'un équivalent de sélénium sur le phosphagermaallène

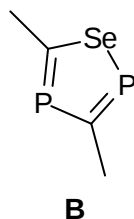
Par addition d'une solution de phosphagermaallène à $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ à un équivalent de sélénium, nous avons obtenu une coloration verte. L'analyse de la réaction montre la disparition du produit de départ. En RMN du ^{31}P deux signaux sont observés à 275 ppm, très largement majoritaire (90%) avec une constante de couplage phosphore-sélénium de 107,5 Hz et à 261 ppm (environ 10%) et une constante J_{PSe} de 86,9 Hz. Par cristallisation fractionnée dans le pentane, nous avons obtenu le dérivé correspondant au signal majoritaire à 275 ppm pur.

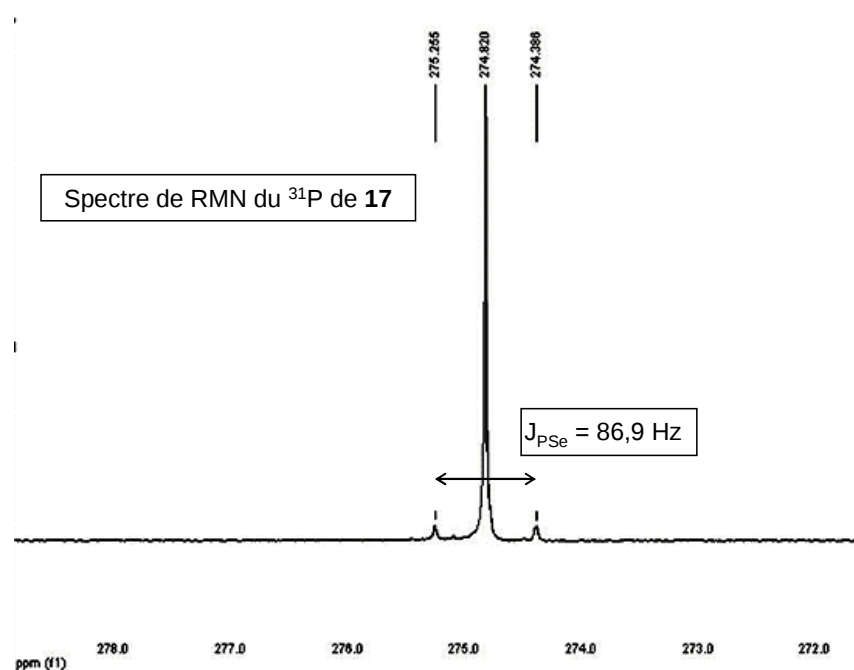
L'analyse de RMN du ^1H , du ^{13}C , du ^{31}P , la spectrométrie de masse et l'analyse élémentaire montrent qu'il s'agit du cycle à trois chaînons sélénaphosphagermirane **17**, obtenu par une réaction de cycloaddition [2+1] entre la double liaison $\text{Ge}=\text{C}$ et le sélénium comme dans le cas du soufre.



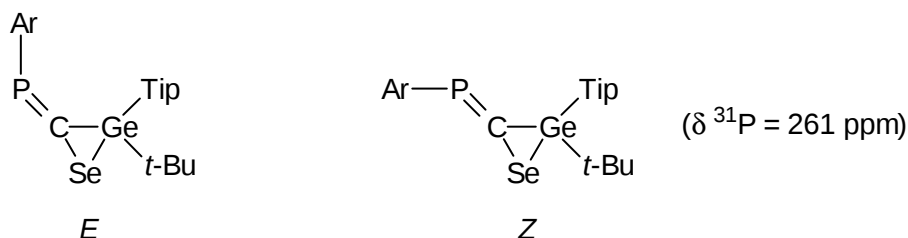
En RMN du ^{77}Se , nous obtenons un signal à 103,7 ppm pour le produit majoritaire.

Notons que la constante de couplage PSe , qui est la résultante des constantes de couplage ^2J et ^3J , est à la limite supérieure de celles qui sont observées dans des hétérocycles. Par exemple dans des sélénadiphospholes **B**, elle est généralement comprise entre 50 et 80 Hz¹³ et jusqu'à 98 Hz dans la structure acyclique $\text{ClP}=\text{C}(\text{t-Bu})\text{SePh}$ ¹⁴.





Afin de confirmer la structure de ce sélénagermirane **17**, nous avons fait une étude structurale par rayons X; la structure est présentée dans la figure 3. Cette étude montre qu'il s'agit de l'isomère *E*, donc avec le groupe Ar et le germanium en cis, à savoir la même configuration que dans le cas du soufre.



Comme dans le cas du soufre, il semble que l'on puisse postuler une structure intermédiaire entre un cycle à trois chaînons et un complexe π en raison des caractéristiques géométriques de **17** : somme des angles sur le Ge (excluant Se) 358,6 °; angle P1C1Ge de 164,0 (2) °, proche de l'angle initial de 166 ° dans le phosphagermaallène et liaison Ge-C1 légèrement raccourcie (1,944 (4) Å) par rapport aux 1,98 – 2,00 Å attendus.

Lorsqu'on laisse évoluer une solution de **17** dans C_6D_6 , on observe un accroissement du signal à 261 ppm de 25%. Malheureusement il n'a pas été possible d'isoler le dérivé correspondant. Nous pouvons cependant supposer qu'il s'agit de l'autre isomère au niveau de la double liaison $P=C$, à savoir l'isomère *Z*.

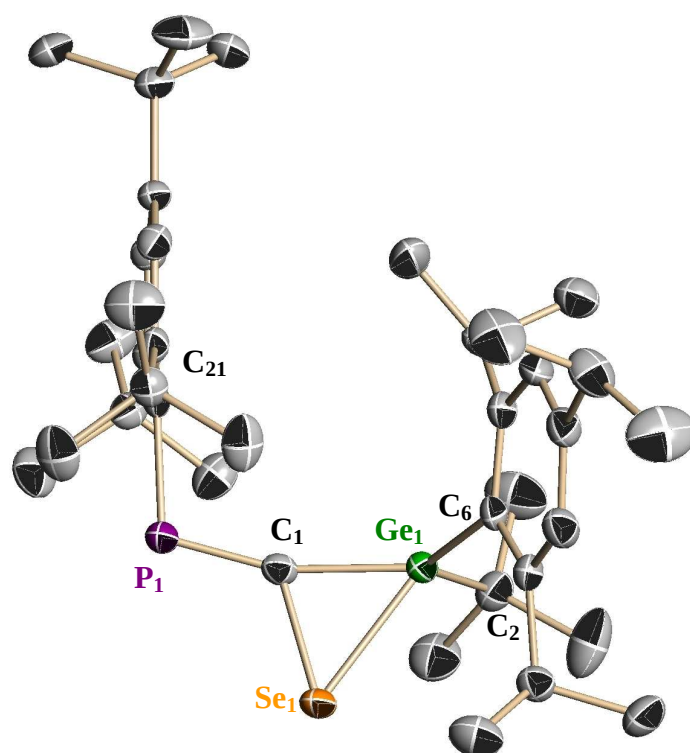


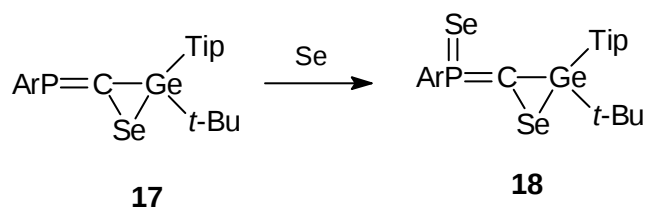
Fig 3. Structure moléculaire du phosphaméthylène sélénagermirane **17** : ellipsoïdes tracés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour rendre l'image plus claire.

Tableau 2: longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques

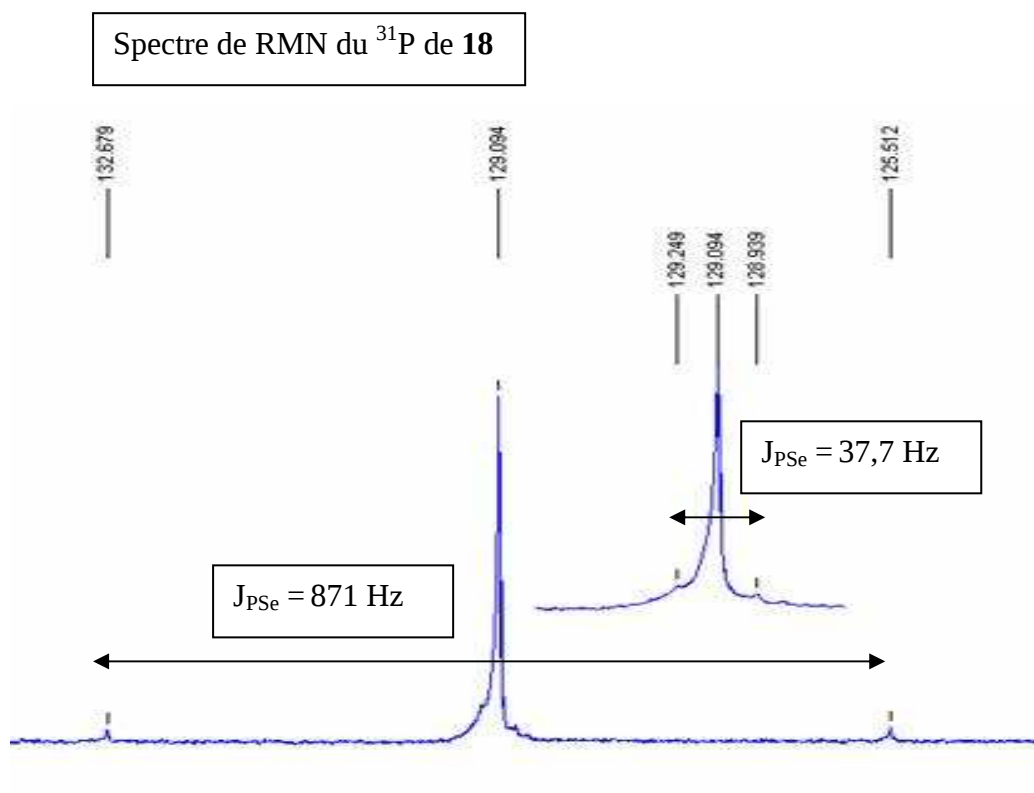
Longueurs de liaisons (Å)		Angles (°)	
Ge(1)-C(1)	1,944(4)	C(1)-Ge(1)-C(6)	118,78(16)
Ge(1)-C(6)	1,968(4)	C(1)-Ge(1)-C(2)	120,74(17)
Ge(1)-C(2)	2,001(4)	C(6)-Ge(1)-C(2)	119,09(17)
Ge(1)-Se(1)	2,3837(6)	C(1)-Ge(1)-Se(1)	52,41(11)
P(1)-C(1)	1,659(4)	C(2)-Ge(1)-Se(1)	115,75(12)
P(1)-C(21)	1,865(4)	C(1)-P(1)-C(21)	109,52(13)
Se(1)-C(1)	1,951(4)	C(1)-Se(1)-Ge(1)	52,12(11)
C(2)-C(5)	1,522(6)	P(1)-C(1)-Ge(1)	164,0(2)
		P(1)-C(1)-Se(1)	120,2(2)
		Ge(1)-C(1)-Se(1)	75,47(14)

(b) Réactivité du phosphaméthylène sélénagermirane

L'utilisation de deux équivalents molaires de sélénium permet d'obtenir le dérivé **18** dont le phosphore est oxydé par le sélénium :



Ce dérivé donne un signal en RMN du ^{31}P à 129 ppm avec des constantes de couplage $^1J_{\text{PSe}}$ de 871 Hz et $^{(2+3)}J_{\text{PSe}}$ de 37,7 Hz comme le montre le spectre suivant :

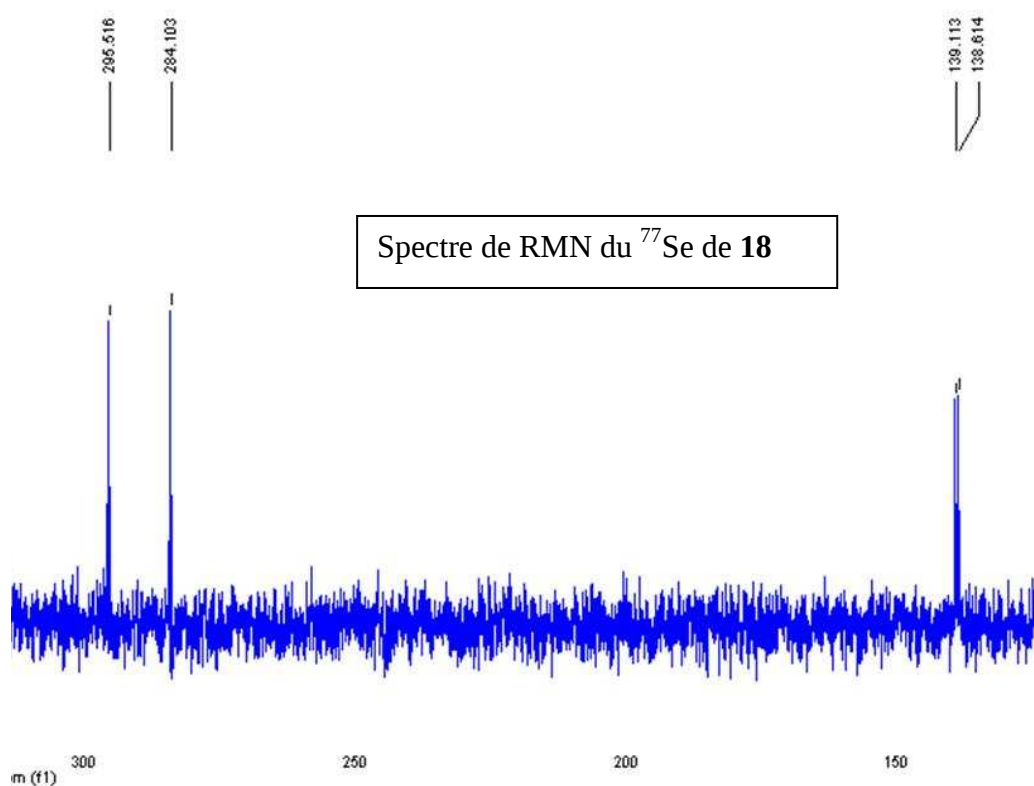


La grande constante de couplage de 871 Hz est caractéristique d'un couplage $^1J_{\text{P=Se}}$ ¹⁵

L'analyse de RMN du ^{77}Se confirme la présence de deux atomes de sélénium :

$$\delta = 289,8 \text{ ppm (Se-Ge, } ^1J_{\text{PSe}} = 871 \text{ Hz),}$$

$$\delta = 138,8 \text{ ppm (P=Se, } ^{(2+3)}J_{PSe} = 37,7 \text{ Hz)}.$$



18 a été aussi identifié par l'analyse structurale aux rayons X (voir figure 4).

L'étude structurale par rayons X montre que **18** est sous la forme de l'isomère Z, et confirme ce que nous avons postulé précédemment dans le cas du soufre, à savoir que l'arrangement géométrique au niveau de la double liaison $P=C$ ne change pas par addition d'un chalcogène et passage d'un phosphore $\lambda^3\sigma^2$ à un phosphore $\lambda^5\sigma^3$.

La géométrie du cycle à trois chaînons $Ge1C1Se1$ après la sélénation du phosphore n'est pas véritablement affectée avec une somme des angles sur le Ge de $357,53^\circ$, toujours proche de 360° et une liaison $Ge1C1$ de $1,929(4)$. Seul l'angle $P1C1Ge1$ ($159,3(3)^\circ$) est quelque peu modifié ($164,0(2)^\circ$ dans le sélénagermirane). L'angle entre les plans $C1Ge1Se1$ et $C2Ge1C6$ est de $80,3^\circ$.

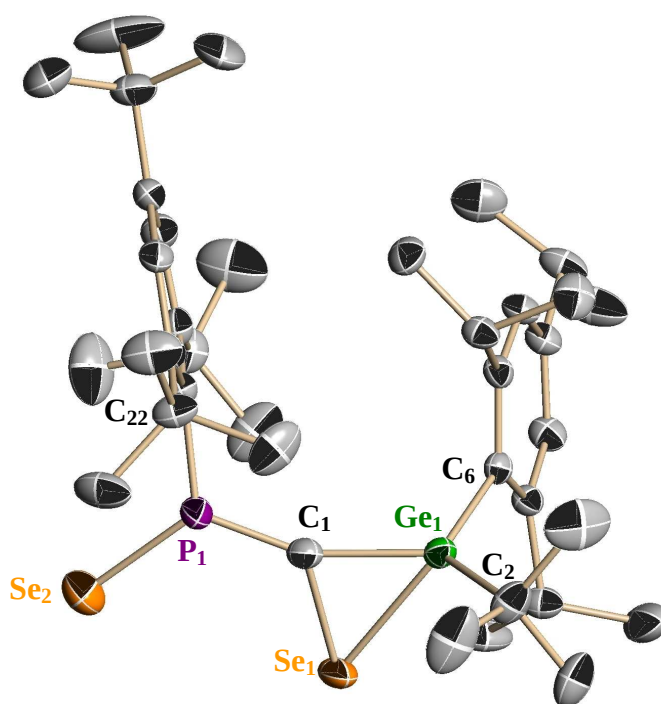
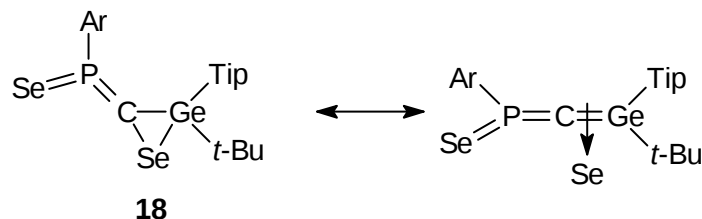


Fig 4. Structure moléculaire du méthylènesélénophosphorane **18** : ellipsoïdes tracés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour rendre l'image plus claire.

Tableau 3: longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques

Longueurs de liaisons (Å)		Angles (°)	
P(1)-C(1)	1,649(4)	C(1)-P(1)-C(22)	116,0(2)
P(1)-C(22)	1,816(4)	C(1)-P(1)-Se(2)	122,62(16)
P(1)-Se(2)	2,0768(12)	C(22)-P(1)-Se(2)	120,59(13)
Ge(1)-C(1)	1,929(4)	C(1)-Ge(1)-C(6)	114,07(17)
Ge(1)-C(6)	1,963(4)	C(1)-Ge(1)-C(2)	121,88(19)
Ge(1)-C(2)	1,988(5)	C(6)-Ge(1)-C(2)	121,58(18)
Ge(1)-Se(1)	2,3994(6)	C(1)-Ge(1)-Se(1)	51,79(12)
Se(1)-C(1)	1,937(4)	C(6)-Ge(1)-Se(1)	117,85(11)
		C(2)-Ge(1)-Se(1)	109,16(15)
		C(1)-Se(1)-Ge(1)	51,48(13)
		P(1)-C(1)-Ge(1)	159,3(3)
		P(1)-C(1)-Se(1)	121,9(2)
		Ge(1)-C(1)-Se(1)	76,73(15)

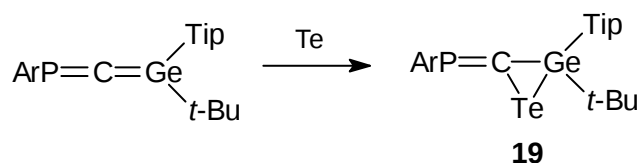
Donc une structure intermédiaire entre cycle à trois chaînons et complexe π semble également pouvoir être postulée pour **18**.



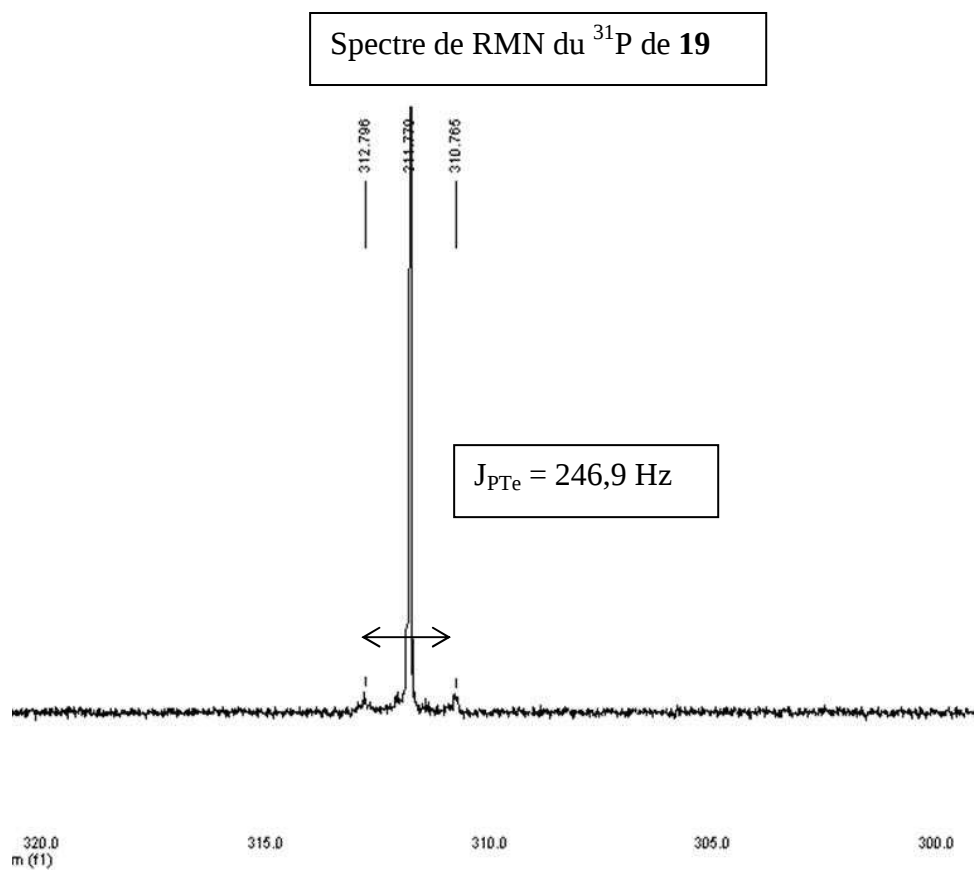
Le dérivé **18** est le premier méthylènesélénophosphorane, à savoir un dérivé possédant un enchaînement $\text{R-P}(=\text{Se})=\text{C}<$, dont la structure a été étudiée par diffraction de rayons X.

3) Tellure

L'addition d'une solution de phosphagermaallène refroidie à $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ à un équivalent de tellure conduit à la disparition immédiate du signal du phosphagermaallène de départ.



Le spectre de RMN du ^{31}P du mélange réactionnel montre un signal unique à 311,7 ppm avec les satellites du tellure ($^{(2+3)}J_{\text{PTe}} = 246,9\text{ Hz}$). Cette réaction, contrairement au cas du soufre et du sélénium, est donc totalement univoque puisqu'un seul dérivé est obtenu; un doublet est observé à - 10,9 ppm ($J_{\text{PTe}} = 246,9\text{ Hz}$) en RMN du tellure, en raison du couplage avec le phosphore.



Une étude structurale aux rayons X a été réalisée afin de s'assurer de la structure du composé final qui est présentée dans la figure 5.

Contrairement au cas du soufre et du sélénium, le groupe Ar (Ar = 2,4,6-tri-*tert*-butylphényle) est *cis* par rapport au Te. Il s'agit donc de l'isomère *Z*; il est difficile pour le moment de comprendre pourquoi il existe cette différence de stéréochimie entre les trois chalcogènes utilisés.

Comme dans le cas du soufre et du sélénium, les caractéristiques structurales (par exemple la somme des angles sur le Ge de $353,5^\circ$) montrent que la structure est intermédiaire entre un cycle à trois chaînons et un complexe π . Notons d'ailleurs que dans le cas de **19** la liaison Ge-C ($1,912(6) \text{ \AA}$) est nettement plus raccourcie que dans les deux cas précédents.

Le dérivé **19** est le premier telluragermirane obtenu par action directe du tellure sur une double liaison $\text{Ge}=\text{C}$; le seul autre cycle à trois chaînons de ce type a été préparé comme nous l'avons dit précédemment à partir de $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{Te}$ ⁵.

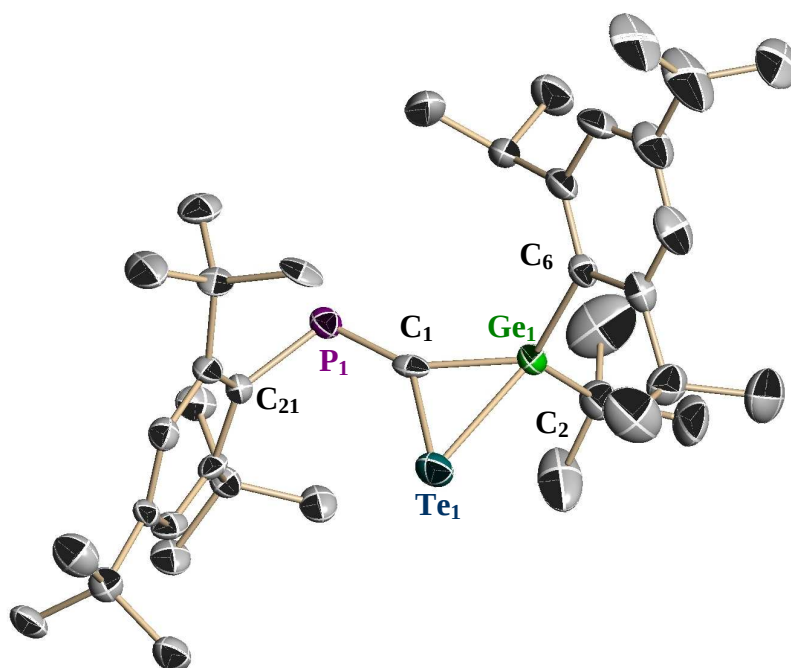


Fig 5. Structure moléculaire du phosphaméthylène telluragermirane **19** : ellipsoïdes tracés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour rendre l'image plus claire.

Tableau 4: longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques

Longueurs de liaisons (Å)		Angles (°)	
Ge(1)-C(1)	1,912(6)	C(1)-Ge(1)-C(6)	119,6(3)
Ge(1)-C(6)	1,957(6)	C(1)-Ge(1)-C(2)	116,2(3)
Ge(1)-C(2)	1,969(8)	C(6)-Ge(1)-C(2)	117,7(3)
Ge(1)-Te(1)	2,5887(9)	C(1)-Ge(1)-Te(1)	53,76(19)
Te(1)-C(1)	2,122(6)	C(6)-Ge(1)-Te(1)	117,64(19)
P(1)-C(1)	1,666(7)	C(2)-Ge(1)-Te(1)	116,4(2)
P(1)-C(21)	1,856(6)	C(1)-Te(1)-Ge(1)	46,60(17)
		C(1)-P(1)-C(21)	101,0(3)
		P(1)-C(1)-Ge(1)	144,3(4)
		P(1)-C(1)-Te(1)	136,1(4)
		Ge(1)-C(1)-Te(1)	79,6(2)

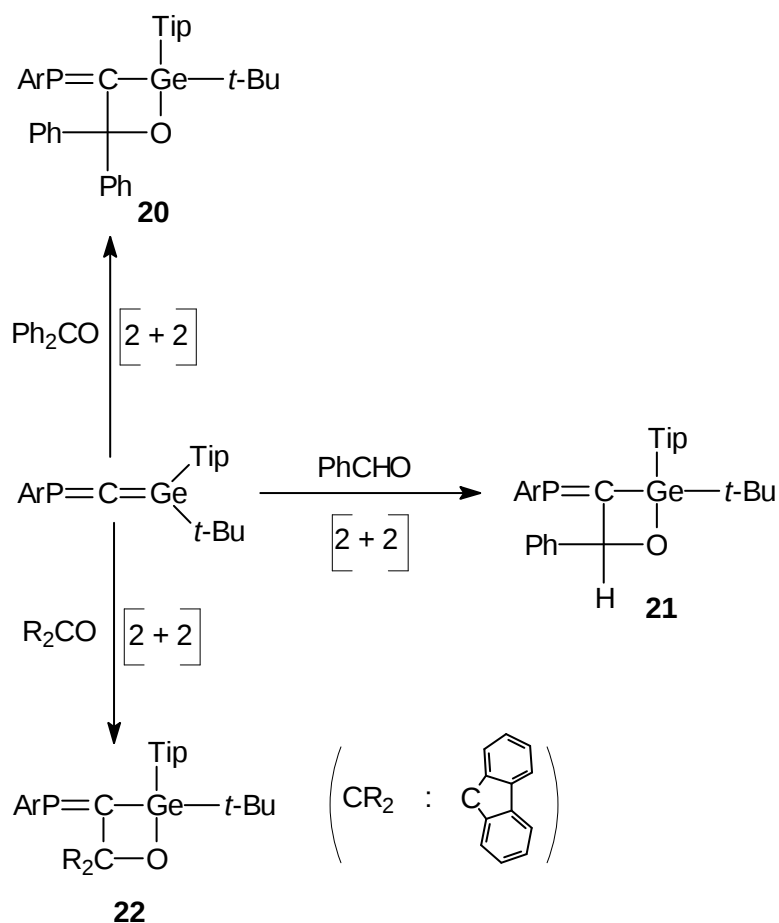
B. Action des composés carbonylés

I. Rappel bibliographique

Après l'étude des chalcogènes sur le phosphagermaallène, l'action des dérivés carbonylés a été entreprise. Nous présentons en bibliographie ce qui a été fait par Y. El Harouch et ensuite nos résultats.

Action du benzaldéhyde, de la benzophénone et de la fluorénone sur $ArP=C=Ge(t-Bu)Tip$

Y. El Harouch a fait réagir le phosphagermaallène sur le benzaldéhyde, la benzophénone et la fluorénone ¹⁶; elle a obtenu des cycles à quatre chaînons oxagermétanes avec une double liaison $P=C$ exocyclique par des réactions de cycloaddition [2+2] entre les doubles liaisons $Ge=C$ et $C=O$:



Les composés **20-22** ont été identifiés par les méthodes physicochimiques classiques ; je me limite dans le tableau suivant à présenter des déplacements chimiques en RMN du phosphore et du carbone (pour le carbone doublement lié au phosphore) avec des constantes de couplages $^1J_{\text{PC}}$:

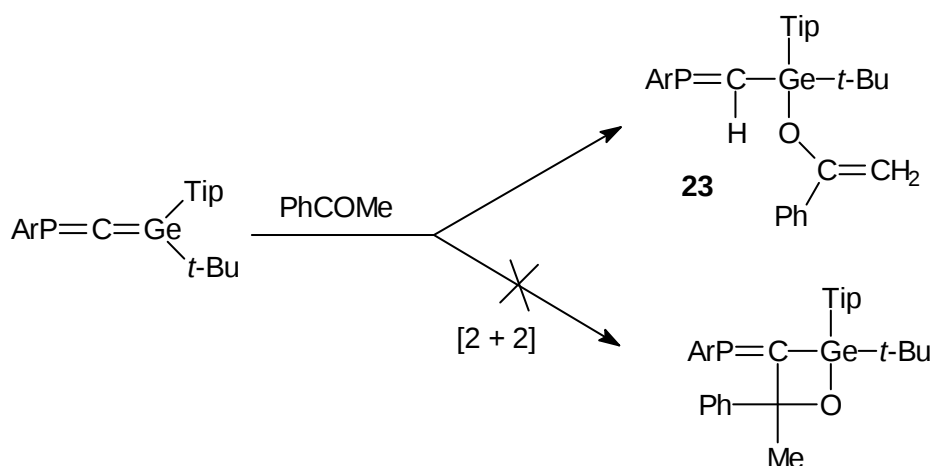
Tableau 5: Déplacements chimiques des composés 20, 21 et 22 en RMN du ^{31}P et du ^{13}C :

Composés	$\delta^{31}\text{P}$ ppm	$\delta^{13}\text{C}$ ppm	$^1J_{\text{PC}}$ (Hz)
20	328,2	195,61	71,7
21	257,7 ($d, ^3J_{\text{PH}} = 17,6$ Hz)	194,60	76,4
22	314,0	193,50	60,9

II. Travail personnel

1) Action de l'acétophénone sur $\text{ArP}=\text{C}=\text{GeTip}(\text{t-Bu})$

Nous avons poursuivi la réactivité du phosphagermaallène avec les composés carbonylés saturés tels que l'acétophénone, un composé qui possède un hydrogène en α du CO. Contrairement aux cas précédents, au lieu d'obtenir un cycle à quatre chaînons par une réaction de cycloaddition [2+2], nous avons obtenu exclusivement l'éther vinylique germanié **23** :



Sa structure est facilement prouvée par la présence en RMN du proton et du ^{13}C de signaux correspondant à un atome d'hydrogène sur le carbone lié au phosphore ainsi que de ceux d'un groupe vinylique.

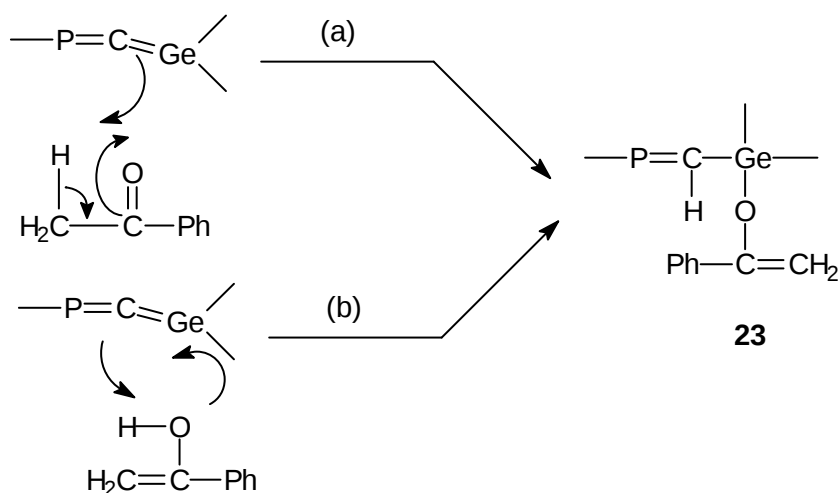
En RMN du ^{31}P on observe un signal à 331,6 ppm avec une constante de couplage $^2J_{\text{PH}}$ de 23,9 Hz caractéristique d'un enchaînement $\text{ArP}=\text{CH}$. En RMN du ^1H , les deux protons vinyliques, ne sont pas équivalents : chacun donne un singulet large à 3,73 et 4,42 ppm. D'autre part on observe un signal à 7,84 ppm qui correspond au $\text{P}=\text{CH}$ avec la même constante de couplage J_{HP} de 23,9 Hz. Le CH_2 vinylique donne un signal en RMN ^{13}C à 90,6 ppm, dans la zone attendue.

Le dérivé $\text{ArP}=\text{CHGeMe}_3$ ¹⁷, possédant un squelette similaire avec sur le phosphore un groupe Ar et sur le carbone central un groupe germanié existe sous les deux formes *Z* et *E*, avec des constantes de couplage respectives de 23,5 et 26,4 Hz. La constante observée dans notre cas (23,9 Hz) correspondrait donc à un isomère *Z*. Cependant en RMN du ^{13}C de $\text{ArP}=\text{CHGeMe}_3$, les constantes de couplage $^1J_{\text{P}=\text{C}}$ sont de 56,0 Hz dans l'isomère *Z* et de 67,4

Hz dans l'isomère *E*. Or, nous avons observé une $^1J_{P=C}$ de 73,0 Hz, plus proche de la valeur rapportée pour l'isomère *E*. Il est donc très difficile de déterminer quel isomère nous avons car les valeurs des constantes de couplage, que se soit en proton ou en carbone, sont trop proches entre *Z* et *E*.

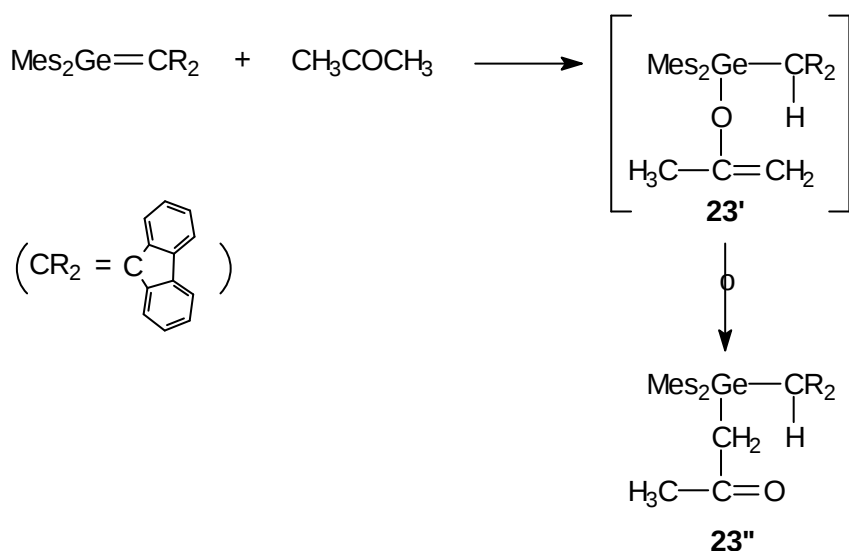
Deux mécanismes peuvent être envisagés pour la formation de **23** :

- Une éne réaction (a),
- Une réaction par la forme énolique (b) avec déplacement de l'équilibre cétone/énol au fur et à mesure de l'avancement de la réaction.



Les deux réactions donnant le même dérivé final, il est difficile de trancher entre les deux mécanismes. Nous envisageons d'effectuer des calculs théoriques pour essayer de déterminer lequel a lieu.

Notons que le dérivé **23** s'est révélé stable contrairement à son analogue **23'**¹⁸ obtenu par action de l'acétone sur le germanium $Mes_2Ge=CR_2$ qui subit le réarrangement classique de Lutsenko¹⁹ pour conduire à la cétone α -germanée plus stable **23''**.



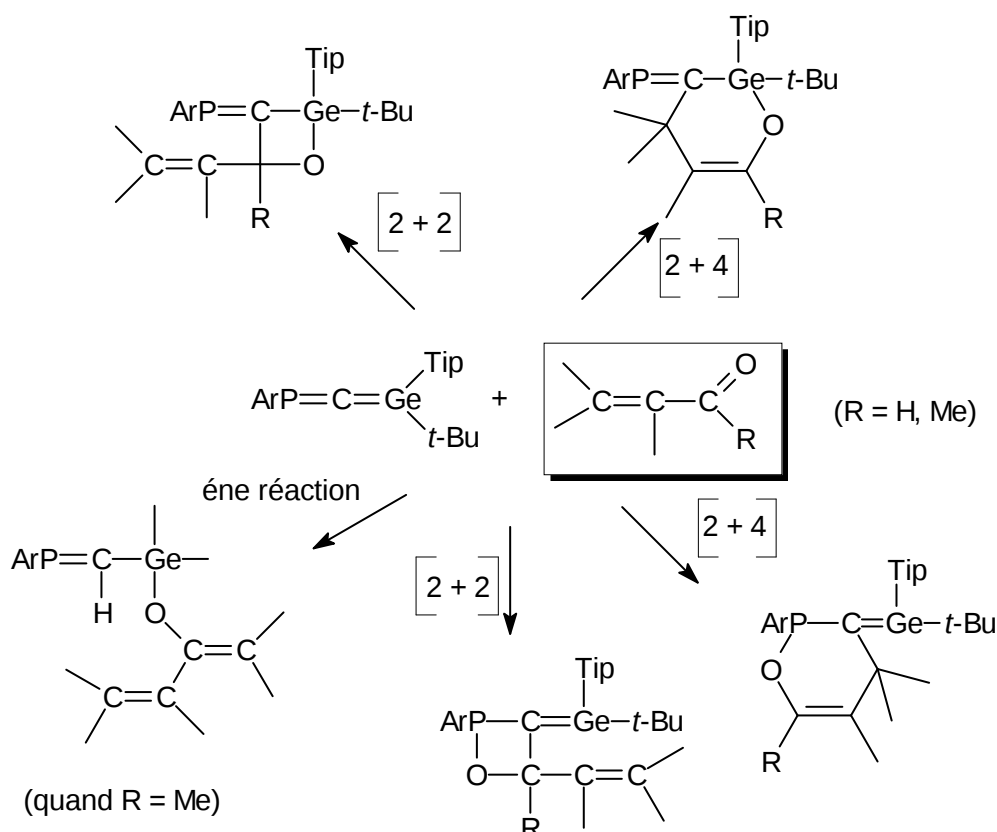
La stabilité de **23** est probablement liée au fort encombrement stérique, notamment sur le germanium.

Le même type de réaction aboutissant à un vinyl éther métallé a été observé dans l'action de cétones énolysables sur des dérivés à doubles liaisons $Si=C$ ²⁰. Par contre, avec des doubles liaisons non polarisées, comme dans le digermène $Ar_2Ge=GeAr_2$ ($Ar = 2,6$ -diéthylphényl)²¹ ou le disilène $Mes_2Si=SiMes_2$ ²², des cycloadditions [2+2] ont lieu.

2) Action des composés carbonylés α,β -insaturés sur $ArP=C=Ge(t-Bu)Tip$

Nous avons étudié la réactivité du phosphagermaallène avec les composés carbonylés α,β -éthyléniques tels qu'aldéhydes (cinnamaldéhyde, crotonaldéhyde), cétone (méthyl vinyl cétone) et ester (acrylate de méthyle); nous pouvons envisager plusieurs possibilités de réactions de cycloaddition comme le montre le schéma suivant :

- ✓ [2+2] entre $Ge=C$ et $C=O$,
- ✓ [2+4] entre $Ge=C$ et $>C=C-C=O$,
- ✓ [2+2] entre $P=C$ et $C=O$,
- ✓ [2+4] entre $P=C$ et $>C=C-C=O$ et des ènes-réactions, dans le cas du crotonaldéhyde et de la méthyl vinyl cétone :



(a) Action du cinnamaldéhyde

Par addition de cinnamaldéhyde à une solution de phosphagermaallène à $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ nous avons observé une coloration rouge, qui apparaît très rapidement.

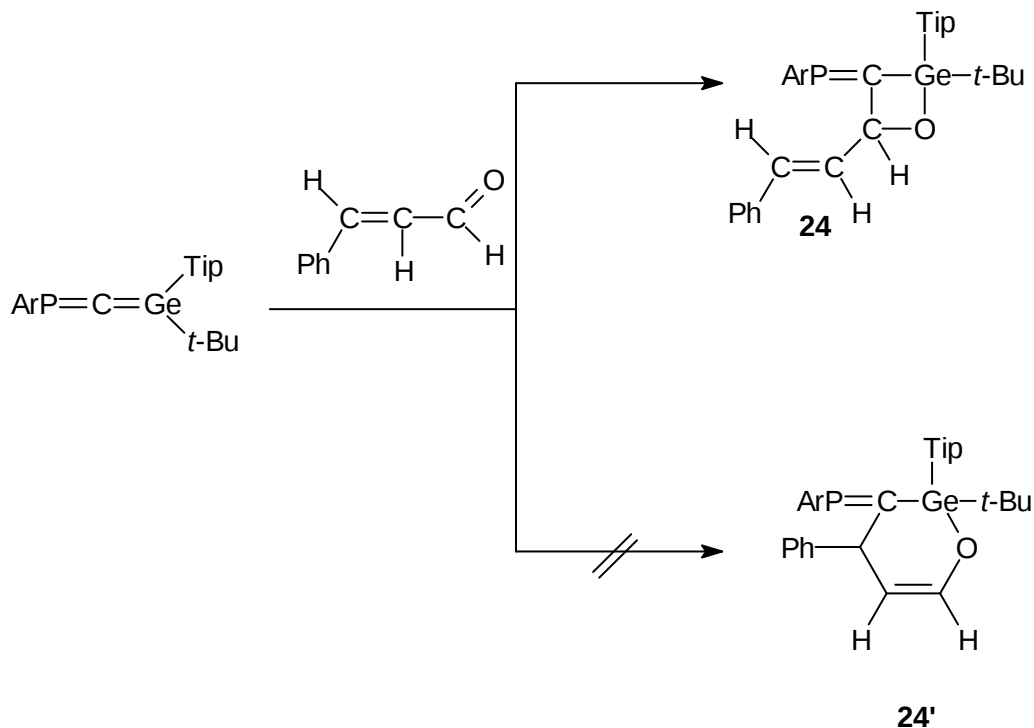
Comme un nouveau signal à champ faible (254,3 ppm, $J_{\text{PH}} = 15,9\text{ Hz}$) est observé en RMN du ^{31}P , on peut en déduire qu'il y a toujours une double liaison $\text{P}=\text{C}$ et que seule la double liaison $\text{Ge}=\text{C}$ a été impliquée.

En RMN du ^{13}C , un signal est observé à 88,91 ppm pouvant correspondre à un C sp^3 lié à un oxygène dans un cycle à quatre chaînons. Par exemple dans le dérivé **21**, le carbone lié à l'oxygène dans le cycle oxagermétane résonne à 90,40 et 90,72 ppm (deux isomères) ¹⁶.

Aucun signal n'est observé à champ faible (vers 160-180 ppm) ce qui semble exclure un $=\text{CH}-\text{O}$ comme dans le cycle à six chaînons.

En RMN du ^1H , le proton lié à ce carbone (entité OCH) résonne à 4,89 ppm sous forme d'un doublet de doublet par couplage avec le phosphore et le proton éthylénique et aucun signal n'est observé au delà de 7 ppm. Il n'y a donc pas le proton éthylénique lié à un oxygène ce qui permet d'exclure le cycle à six chaînons **24'**.

Il s'agit donc d'une réaction de cycloaddition [2+2] exclusive entre $\text{Ge}=\text{C}$ et $\text{C}=\text{O}$ conduisant au cycle à 4 chaînons, oxagermétane **24**.



En spectrométrie de masse nous avons obtenu le pic moléculaire à 755 ($\text{M}^+ + 1$) et le fragment de masse 403 ($\text{M}^+ - \text{Tip}(\text{t-Bu})\text{GeO} - 1$) correspondant à une coupure classique des cycles à quatre chaînons.

Nous avons prouvé sans ambiguïté la structure de ce composé par l'analyse structurale par diffraction de rayons X. La structure est présentée dans la figure 6 :

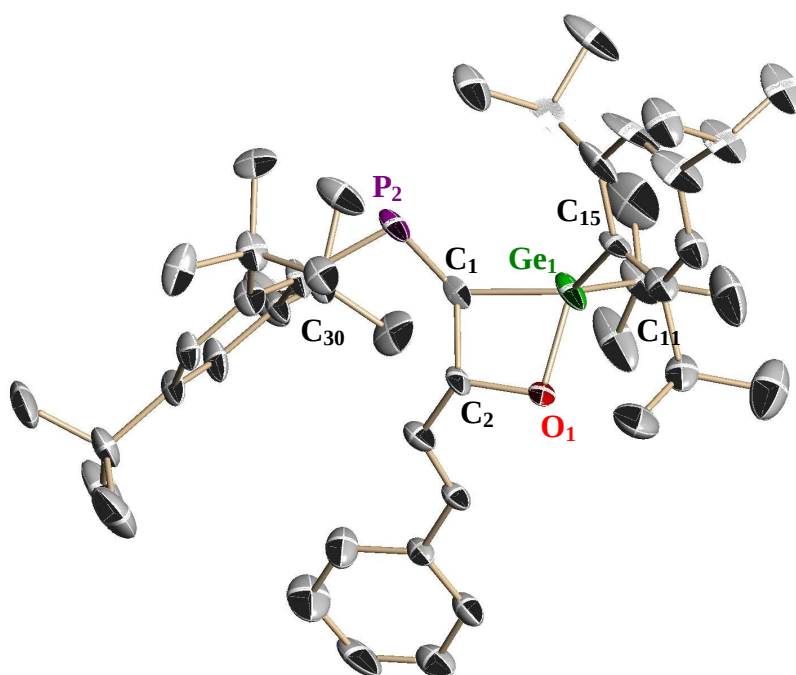


Fig 6. Structure moléculaire du phosphaméthylidène-1-oxa-2-germétane **24** : ellipsoïdes tracés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour rendre l'image plus claire.

Tableau 6: longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques pour 24

Longueurs de liaisons (Å)		Angles (°)	
Ge(1)-O(1)	1,825(8)	O(1)-Ge(1)-C(1)	76,1(5)
Ge(1)-C(1)	1,954(12)	O(1)-Ge(1)-C(11)	111,1(6)
Ge(1)-C(11)	1,976(14)	C(1)-Ge(1)-C(11)	115,4(6)
Ge(1)-C(15)	1,981(14)	O(1)-Ge(1)-C(15)	110,9(5)
O(1)-C(2)	1,440(15)	C(1)-Ge(1)-C(15)	122,3(5)
P(2)-C(1)	1,638(15)	C(11)-Ge(1)-C(15)	114,2(5)
P(2)-C(30)	1,864(12)	C(2)-O(1)-Ge(1)	95,2(7)
C(1)-C(2)	1,561(19)	C(1)-P(2)-C(30)	105,7(7)
		P(2)-C(1)-Ge(1)	133,7(7)
		O(1)-C(2)-C(1)	101.9(9)
		C(2)-C(1)-Ge(1)	86.5(8)

Les distances Ge1C1 (1,954(12) Å) et C1C2 (1,561(19) Å) sont normales⁹, ainsi que la liaison P=C (1,638(15) Å) qui est proche de celle du phosphagermaallène **1** et caractéristique d'une double liaison P=C.

Le cycle à quatre chaînons est un cycle tendu avec notamment l'angle intracyclique sur le germanium O1Ge1C1 de 76,1(5) °. Il est presque plan puisque les angles de torsion sont faibles; O1Ge1C1C2 = 3,93 °, Ge1C1C2O1 = - 4,94 °, C1C2O1Ge1 = 5,31 ° et C2O1Ge1C1 = - 4,28 °. Des cycles oxagermétanes nettement plus pliés (de 8 à 33°)¹⁸ ont été rapportés dans la littérature.

Il existe pour le dérivé **24** trois possibilités d'isomérisation :

- au niveau de la double liaison C=C.
- au niveau du germanium : Tip cis par rapport à H sur le carbone lié à l'oxygène ou du fragment CH=CHPh,
- au niveau de la double liaison P=C,

En fait, ayant utilisé le cinnamaldéhyde *E*, l'isomère obtenu est bien le *E* au niveau de la double liaison C=C puisque celle-ci est configurationnellement stable.

L'étude aux rayons X montre que le groupe Tip est cis par rapport au H, ce qui est logique en fonction des encombrements stériques respectifs du Tip par rapport au *t*-Bu et de H par rapport à CH=CHPh.

Le groupe Ar et le groupe PhCH=CH sont du même côté de la double liaison P=C: il s'agit donc de l'isomère *E* au niveau de la P=C. Notons que dans la cycloaddition [2+2] entre la fluorénone et le phosphagermaallène, El Harouch¹⁶ avait obtenu l'isomère *Z*.

Il est difficile de comprendre pourquoi il y a une telle différence de stéréochimie, les mécanismes de ces réactions étant probablement les mêmes. Ceci pourrait s'expliquer par le gros encombrement stérique du groupe CR₂ (CR₂ = fluorényle) par rapport à PhCH=CH qui pourrait favoriser la formation de l'isomère *Z*.

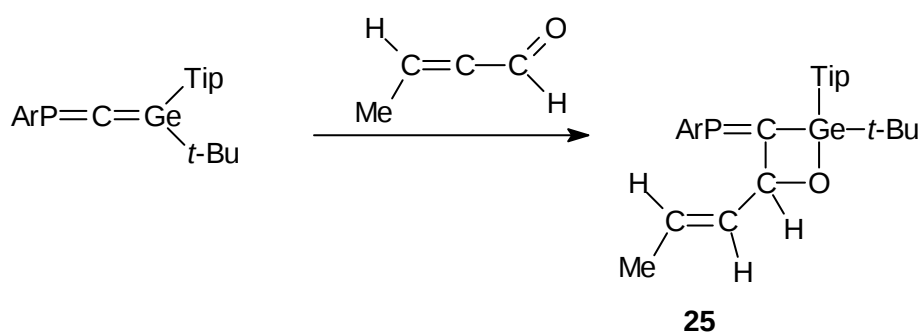
(b) Action du crotonaldéhyde

Une coloration orange a été observée après avoir ajouté le crotonaldéhyde au phosphagermaallène à - 50 °C. Une analyse de RMN du ³¹P du mélange réactionnel montre

la formation de deux produits à 257,0 ppm ($^3J_{PH} = 14,3$ Hz) et à 257,9 ppm ($^3J_{PH} = 15,2$ Hz) (20% et 80%).

Les données de RMN du ^{13}C sont très voisines de celles obtenues précédemment avec le cinnamaldéhyde : $\delta^{13}C$ OCH = 89,85 ppm et signaux éthyléniques à 123,93 (CHMe) et 131,93 (CH=CH), ainsi que celles de RMN du 1H : CH éthyléniques à 4,51 et 4,85 ppm.

Nous pouvons donc en conclure que dans le cas du crotonaldéhyde a également lieu une réaction de cycloaddition [2+2] entre la double liaison C=O de la fonction carbonyle et la double liaison C=Ge du phosphagermaallène pour donner l'oxagermétane **25**.



Par cristallisation fractionnée, seul le dérivé majoritaire a pu être isolé. Nous avons identifié sa structure par rayons X, qui montre qu'il s'agit de l'isomère *E* au niveau de la P=C comme dans le cas du cinnamaldéhyde. Le groupe Tip est cis par rapport au H (et donc en anti du groupe $CH_3CH=CH$) et l'on observe également l'isomère *E* au niveau de la double liaison $>C=C<$, comme pour le crotonaldéhyde de départ.

Les déplacements chimiques très proches en RMN ^{31}P des deux produits laissent penser qu'il s'agit de deux isomères. En l'absence d'isolation du dérivé minoritaire, nous en sommes réduits à émettre des hypothèses sur sa structure. Ce dérivé présente probablement la configuration *E* au niveau de la double liaison C=C puisque nous avons utilisé du crotonaldéhyde *E*, et qu'il n'y a aucune raison pour que cette double liaison ne soit pas configurationnellement stable dans les conditions de la réaction. Vu que les déplacements chimiques en RMN du ^{31}P (257,0 et 257,9 ppm) et les constantes de couplage J_{PH} (14,3 et 15,2 Hz) sont extrêmement voisins, nous pouvons penser que ces deux dérivés présentent le même arrangement *E* au niveau de la double liaison P=C. Nous supposons donc que l'isomère minoritaire possède les groupes Tip et $CH=CHMe$ du même côté du cycle. Ceci est sans

doute possible, contrairement au cas du cinnamaldéhyde, en raison d'un groupe $CH=CHMe$ nettement moins volumineux que le groupe correspondant $CH=CHPh$.

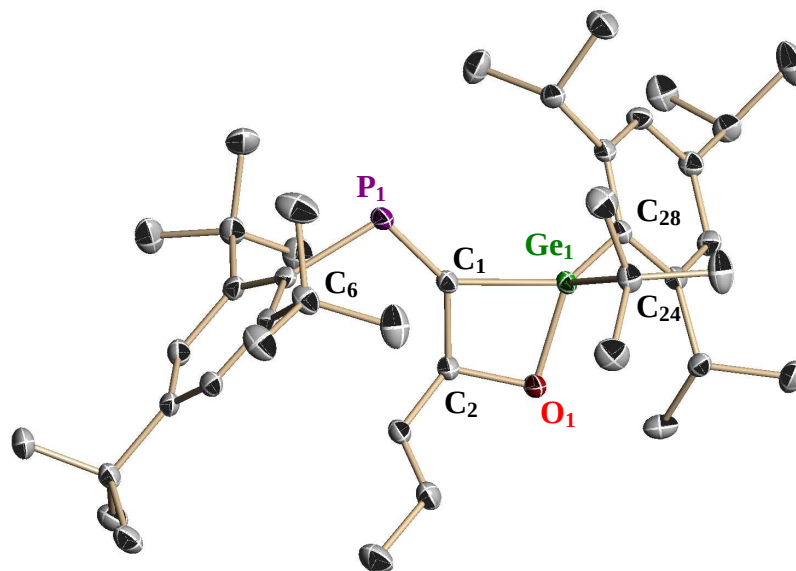


Fig 7. Structure moléculaire du phosphaméthylidène-1-oxa-2-germétane **25** : ellipsoïdes tracés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour rendre l'image plus claire.

Tableau 7: longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques pour 25

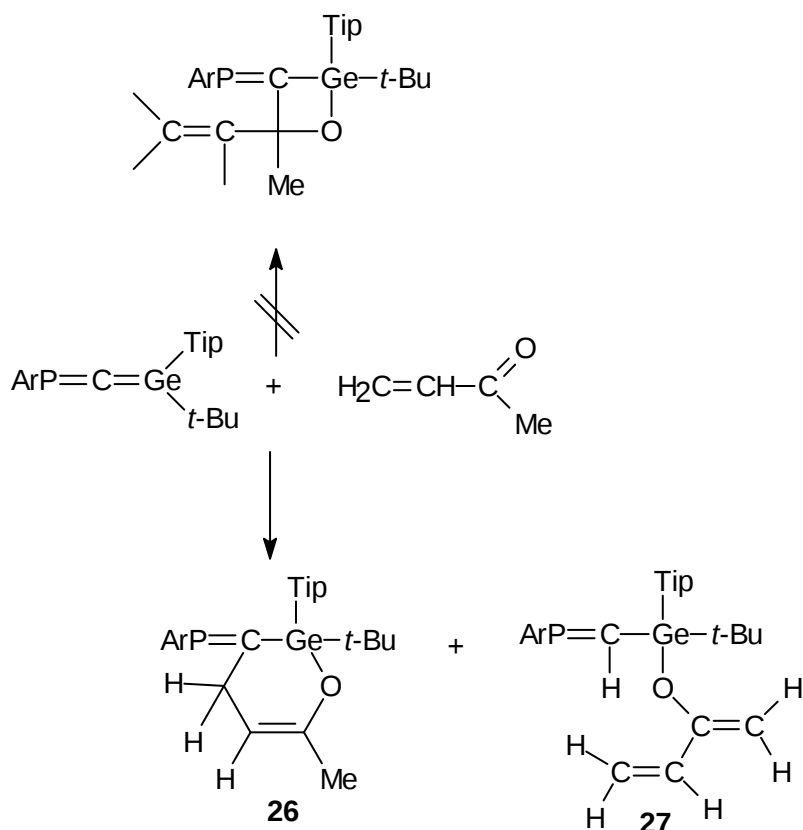
Longueurs de liaisons (Å)		Angles (°)	
Ge(1)-O(1)	1,8311(11)	O(1)-Ge(1)-C(28)	109,91(6)
Ge(1)-C(1)	1,9661(15)	O(1)-Ge(1)-C(1)	75,10(5)
O(1)-C(2)	1,4523(18)	C(28)-Ge(1)-C(1)	121,39(6)
C(1)-C(2)	1,542(2)	O(1)-Ge(1)-C(24)	112,91(6)
C(1)-P(1)	1,6605(15)	C(28)-Ge(1)-C(24)	113,88(6)
P(1)-C(6)	1,8605(15)	C(1)-Ge(1)-C(24)	116,75(6)
Ge(1)-C(24)	1,9834(15)	C(2)-C(1)-P(1)	138,98(11)
Ge(1)-C(28)	1,9522(14)	P(1)-C(1)-Ge(1)	133,09(8)
		C(1)-P(1)-C(6)	104,49(7)
		O(1)-C(2)-C(3)	112,35(12)
		C(3)-C(2)-C(1)	117,16(12)

Les longueurs de liaison sont classiques dans le cycle à quatre chaînons et l'angle O1-Ge1-C1 de $75,10(5)^\circ$ est du même ordre que dans le cycloadduit obtenu à partir du cinnamaldéhyde. Notons que le cycle à quatre chaînons oxagermétane de **25** est légèrement moins plan que celui de **24** : $\text{O1Ge1C1C2} = -7,24^\circ$; $\text{Ge1C1C2O1} = 9,01^\circ$; $\text{C1C2O1Ge1} = -9,71^\circ$ et $\text{C2O1Ge1C1} = 7,71^\circ$.

(c) Action de la méthyl vinyl cétone

La réaction est effectuée dans les mêmes conditions qu'avec les aldéhydes α -éthyléniques.

L'analyse du mélange réactionnel par RMN du ^{31}P montre la formation de deux dérivés à 273,1 ppm (**26**) et à 336,0 ppm (**27**) dans les proportions relatives 40/60. Les deux dérivés **26** et **27** ont pu être séparés par cristallisation fractionnée (pur pour **26** et à 90% pour **27**) et leurs structures ont été déterminées dans un premier temps par RMN du ^1H et du ^{13}C et par spectrométrie de masse.



Pour **27**, en RMN du ^{31}P , on observe un couplage $^2J_{HP}$ de 23,4 Hz dû à un atome d'hydrogène sur le carbone sp^2 central. De plus l'analyse de RMN du 1H et du ^{13}C montre un enchainement $CH_2=CH-C=CH_2$, qui prouve qu'il s'agit du dérivé d'ène-réaction.

Pour **26**, l'analyse de RMN du ^{31}P montre que seule la double liaison $Ge=C$ a réagi puisque le déplacement chimique (273,1 ppm) correspond à un dérivé avec une double liaison $P=C$. Contrairement aux cas de **24** et de **25** aucun signal n'est observé vers 90 ppm en RMN du ^{13}C (un tel signal qui devrait être doublet par couplage avec le phosphore correspondrait à un carbone lié à un oxygène dans un cycle à quatre chaînons). De plus les signaux des CH_2 (2,77 et 2,48 ppm en RMN du 1H et entre 33,85 et 37,10 ppm en RMN du ^{13}C) ne sont pas des signaux vinyliques.

Une autre preuve de la formation d'un cycle à six chaînons est apportée par l'examen du spectre de RMN du ^{31}P non découplé du proton qui montre un doublet de doublet, $J_{PH} = 14,0$ Hz et 21,3 Hz) dû au couplage avec les deux protons inéquivalents de l'entité CH_2 . Dans un cycle à quatre chaînons oxagermétane, ces deux protons ne seraient pas couplés au phosphore.

On peut donc conclure qu'il s'agit du cycle à six chaînons consécutif à une réaction de cycloaddition [2+4] entre la double liaison $Ge=C$ et le système $C=C-C=O$.

La structure du composé **26** a été prouvée sans ambiguïté par une analyse aux rayons X (figure 8).

Comme dans le cas des cycles à quatre chaînons **24** et **25**, la liaison $Ge-O$ (1,8216 (19) Å) est allongée par rapport à la liaison standard (1,73-1,79 Å)¹⁸ en raison de l'encombrement stérique. Les autres liaisons $Ge-C$, $P-C$ ou $P=C$ sont dans les normes.

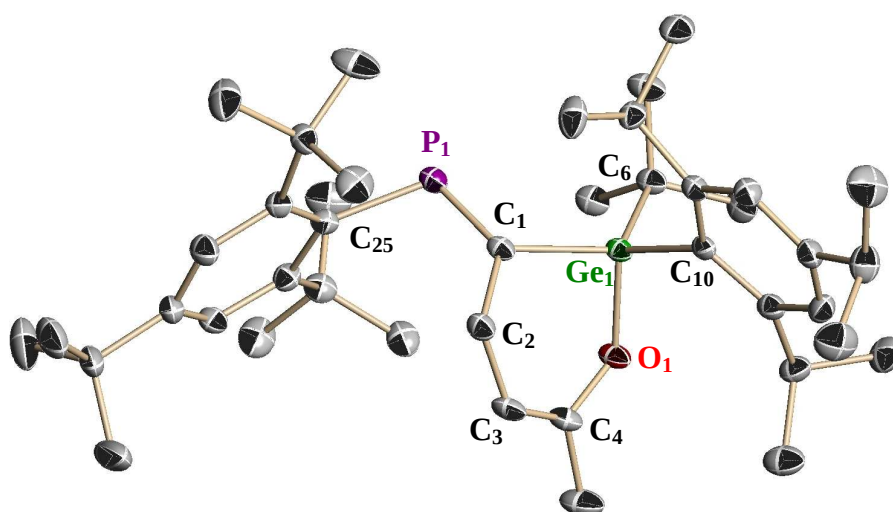


Fig 8. Structure moléculaire de l'oxagermine **26** : ellipsoïdes tracés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour rendre l'image plus claire.

Tableau 8: longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques pour **26**

Longueurs de liaisons (Å)		Angles (°)	
Ge(1)-O(1)	1,8216(19)	O(1)-Ge(1)-C(1)	95,62(10)
Ge(1)-C(1)	1,959(3)	O(1)-Ge(1)-C(6)	101,45(10)
Ge(1)-C(6)	1,976(3)	C(1)-Ge(1)-C(6)	118,79(11)
Ge(1)-C(10)	1,986(3)	O(1)-Ge(1)-C(10)	109,43(10)
P(1)-C(1)	1,664(3)	C(1)-Ge(1)-C(10)	114,38(10)
P(1)-C(25)	1,867(3)	C(6)-Ge(1)-C(10)	114,00(11)
O(1)-C(4)	1,375(3)	C(1)-P(1)-C(25)	106,45(13)
C(1)-C(2)	1,519(4)	C(4)-O(1)-Ge(1)	121,84(18)
C(3)-C(4)	1,316(4)	C(2)-C(1)-P(1)	128,4(2)
C(2)-C(3)	1,508(4)	C(2)-C(1)-Ge(1)	110,48(19)
		P(1)-C(1)-Ge(1)	119,37(14)
		C(3)-C(2)-C(1)	114,2(2)

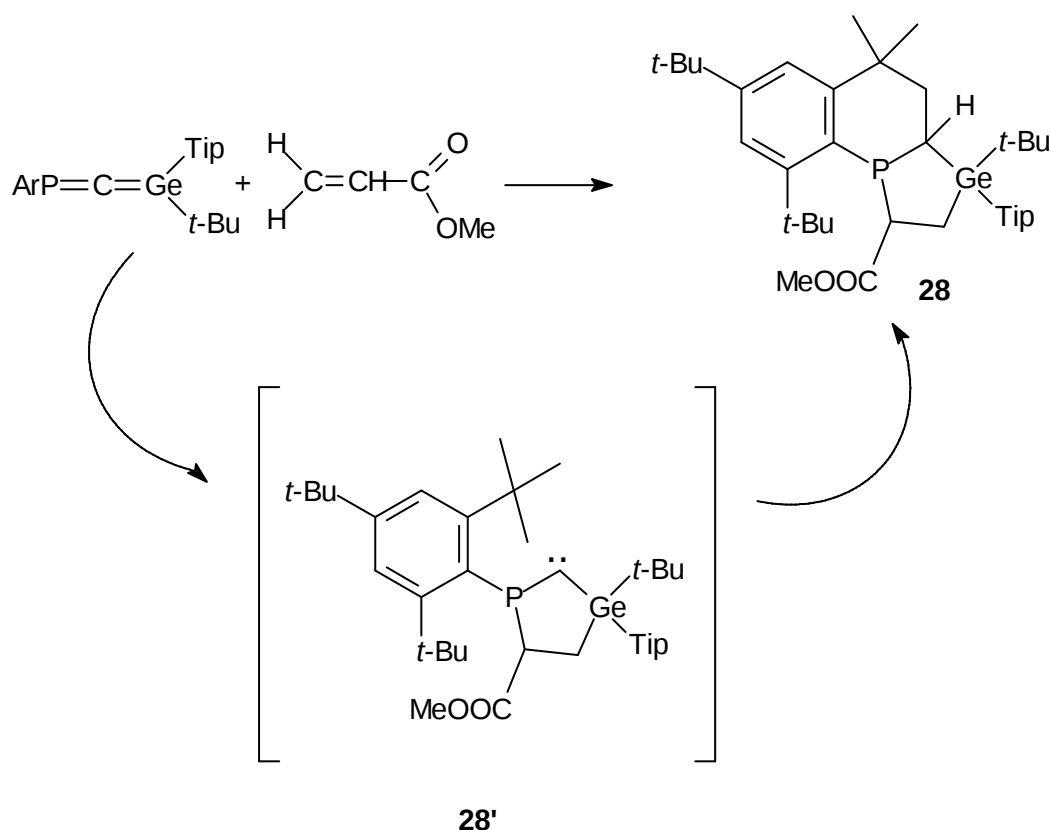
(d) Action de l'acrylate de méthyle

Nous avons poursuivi l'étude de la réactivité du phosphagermaallène vis-à-vis des fonctions carbonylées avec un ester α,β -insaturé, à savoir l'acrylate de méthyle; nous avons également à priori plusieurs possibilités de cycloadditions [2+2] ou [2+4] si nous supposons la réaction sur la double liaison $Ge=C$.

Or l'analyse de RMN du ^{31}P du mélange réactionnel montre un signal unique avec un déplacement à -19 ppm : ce déplacement chimique à champ fort indique que le composé formé ne possède plus de double liaison $P=C$.

En RMN du 1H , nous observons la présence de seulement deux groupes $t-Bu$ sur le supermésityle et la disparition de signaux correspondant à des protons vinyliques. En RMN du ^{13}C , un signal à 177,54 ppm montre que le groupe $COOMe$ est présent. La spectrométrie de masse indique que nous avons un adduit 1/1.

Ces données n'ont pas été suffisantes pour déterminer la structure du composé final ; l'analyse structurale aux rayons X nous a permis d'identifier le produit de la réaction qui possède une structure tricyclique (**28**) (voir figure 9).



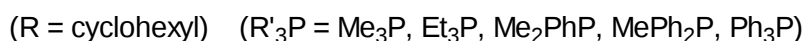
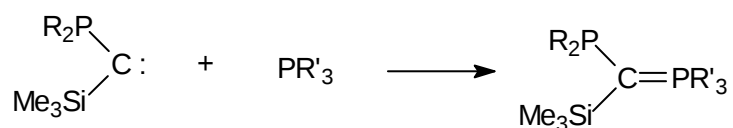
La formation de **28** semble pouvoir s'expliquer par le passage par un carbène intermédiaire **28'** qui s'insérerait dans une liaison CH d'un groupe *tert*-butyle en position *ortho* du groupe Ar. Des réactions d'insertion de carbènes dans des liaisons CH sont bien connues²³.

De plus des réactions de cyclisation d'un groupe Ar sur un phosphinidène ArP ou une double liaison $\text{P}=\text{C}$ ont également été décrites^{24,25}.

Il s'agit de la première réaction de cycloaddition [3+2] entre un hétéroallène $\text{E}_{14}=\text{C}=\text{X}$ et un dérivé insaturé.

Le suivi de la réaction par RMN du ^{31}P entre $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ et la température ambiante n'a pas permis de mettre en évidence le carbène intermédiaire. Nous avons donc essayé de le caractériser par une réaction de piégeage. En fait, la grande difficulté est de trouver un bon réactif de piégeage pour les carbènes mais inerte vis-à-vis du phosphagermaallène qui, comme nous le voyons, est extrêmement réactif.

Nous avons pensé à une phosphine qui conduit avec les phosphinosilylcarbènes qui possèdent une structure comparable à notre carbène (groupe phosphino sur le carbène et groupe SiMe_3 à la place d'un groupe germanié) à des ylures phosphorés²⁶:



Notre premier essai a consisté à utiliser la triphénylphosphine en excès. Malheureusement nous n'avons pas observé de formation d'un produit de piégeage. Ceci est peut être dû à l'encombrement stérique trop important de Ph_3P .

Nous envisageons d'étudier d'autres réactions de piégeage du même type avec une phosphine beaucoup moins encombrée telle que Me_3P .

Nous présentons ci-après la structure aux rayons X du dérivé tricyclique final **28**.

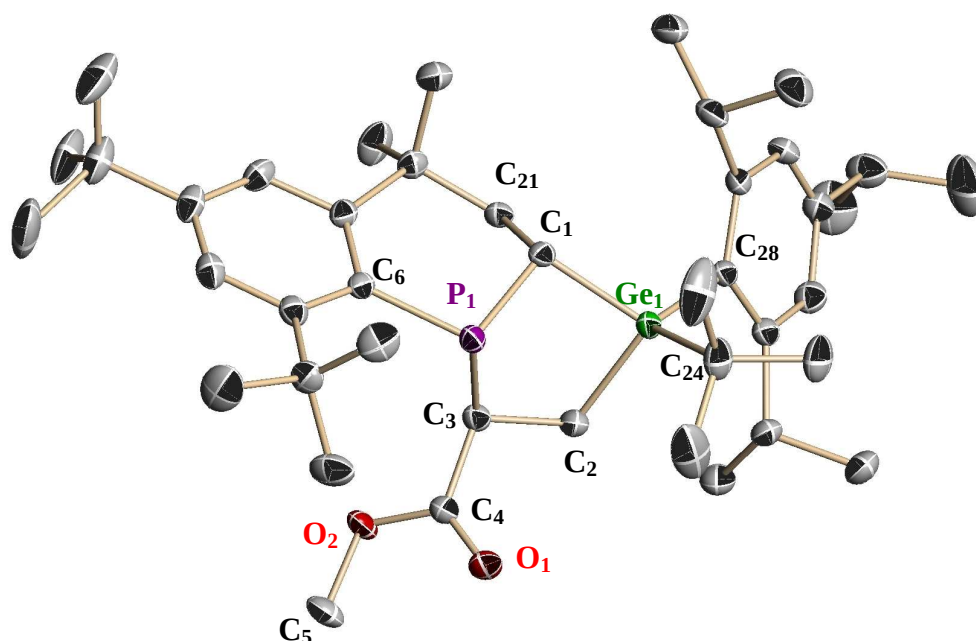


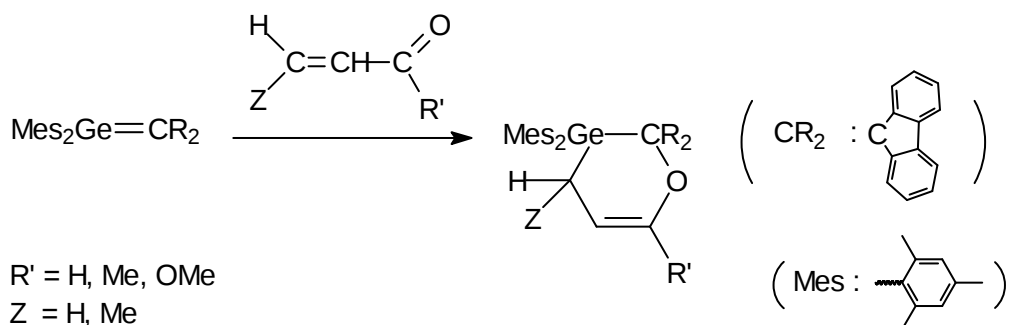
Fig 9. Structure moléculaire de dérivé **28** : ellipsoïdes tracés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour rendre l'image plus claire.

Tableau 9: longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques pour 28

Longueurs de liaisons (Å)		Angles (°)	
Ge(1)-C(28)	1,987(3)	C(28)-Ge(1)-C(2)	111,22(12)
Ge(1)-C(2)	1,988(3)	C(28)-Ge(1)-C(1)	115,49(11)
Ge(1)-C(1)	1,989(3)	C(2)-Ge(1)-C(1)	91,65(11)
Ge(1)-C(24)	1,999(3)	C(28)-Ge(1)-C(24)	112,56(11)
P(1)-C(1)	1,835(3)	C(2)-Ge(1)-C(24)	113,33(13)
P(1)-C(6)	1,858(3)	C(1)-Ge(1)-C(24)	111,00(12)
P(1)-C(3)	1,913(3)	C(1)-P(1)-C(6)	101,72(12)
C(1)-C(21)	1,522(4)	C(1)-P(1)-C(3)	94,06(12)
C(2)-C(3)	1,550(4)	C(6)-P(1)-C(3)	106,41(12)
O(1)-C(4)	1,201(3)	C(2)-C(3)-P(1)	108,27(17)
O(2)-C(4)	1,346(3)	C(21)-C(1)-P(1)	112,60(18)
O(2)-C(5)	1,451(3)	C(21)-C(1)-Ge(1)	110,76(18)
		P(1)-C(1)-Ge(1)	101,23(13)
		C(3)-C(2)-Ge(1)	112,48(18)

3) Comparaison entre la réactivité du phosphagermaallène et celle du germène $Mes_2Ge=CR_2$

Entre le germène $Mes_2Ge=CR_2$, possédant uniquement la double liaison $Ge=C$, et les aldéhydes, cétones et esters α,β -éthyléniques, seules des réactions de cycloaddition [2+4] entre la double liaison $Ge=C$ et l'entité $C=C-C=O$ avaient été observées par M. Lazraq²⁷.



Il y a donc une grande différence de réactivité entre germènes et phosphagermaallènes.

4) Etude théorique

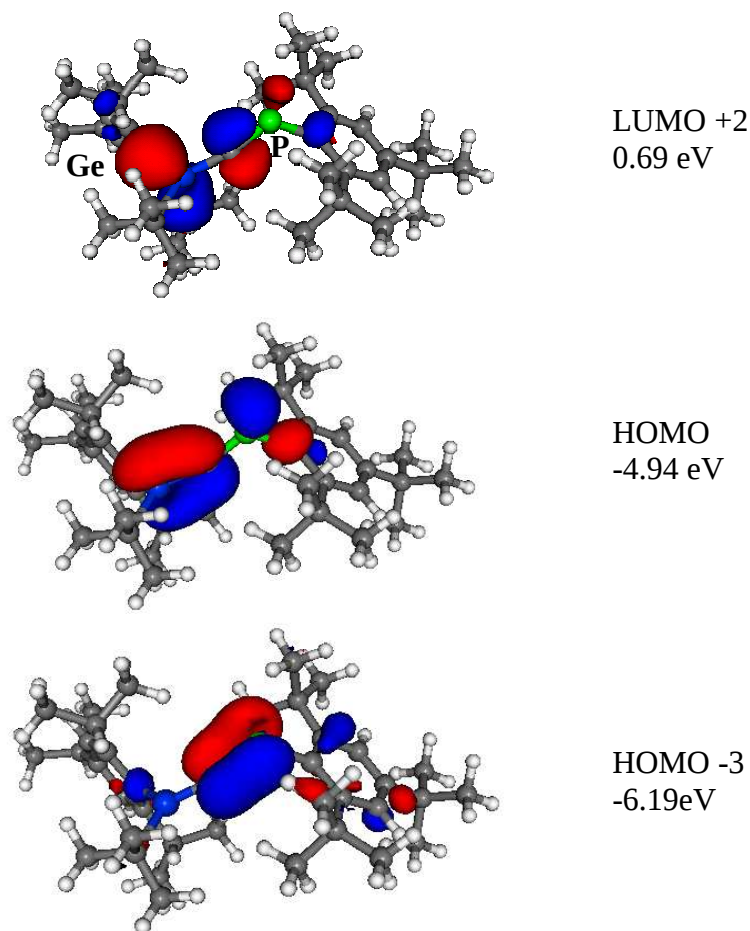
La conclusion que nous pouvons tirer de cette étude concernant les dérivés carbonylés α,β -éthyléniques est que le phosphagermaallène présente une réactivité beaucoup plus variée, liée à la présence d'une double liaison supplémentaire.

- cycloaddition [2+2] avec des aldéhydes,
- cycloaddition [2+4] et ène-réaction avec une cétone,
- cycloaddition [3+2] avec un ester.

Il nous a donc paru intéressant d'effectuer des études théoriques afin de comprendre les différents mécanismes mis en jeu dans l'action des dérivés carbonylés α,β -éthyléniques sur le phosphagermaallène. Ces études ont été réalisées par J. M. Sotiropoulos et K. Miqueu de l'IPREM, UMR 5254 à l'Université de Pau. Nous présentons ci-dessous les résultats préliminaires.

Décrivons tout d'abord la structure électronique du phosphagermaallène **1** (calcul DFT, B3LYP/6-31G**). Nous observons une HOMO correspondant à l'interaction antiliante de la

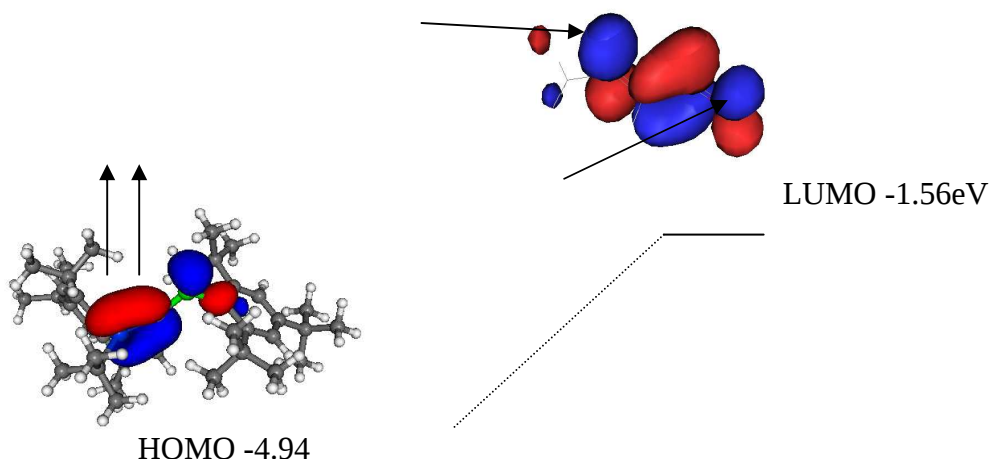
π_{GeC} avec la paire libre de l'atome de phosphore (n_P). Par rapport à la molécule parent complètement hydrogénée (également modélisée), la déstabilisation est ici importante (~ 1 eV) rendant cette orbitale particulièrement accessible, notamment par exemple vis-à-vis d'un électrophile. L'énergie d'ionisation associée à l'orbitale $\pi_{P=C}$, se situe à plus de 1 eV (HOMO-3) de la précédente. L'orbitale qui correspond à la π^*_{GeC} est la LUMO+2. Les OM principales sont dessinées ci-dessous :



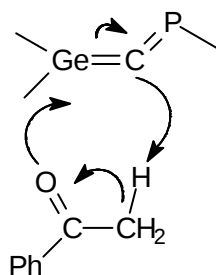
Les dérivés carbonylés comme les cétones, en tant qu'électrophiles, présentent une LUMO de nature π^*_{CO} . Trois cas se présentent ici : action d'une cétone conjuguée, d'une cétone présentant un atome d'hydrogène en α du groupement carbonyle et d'une cétone non énolysable.

Ainsi, lorsque nous avons une conjugaison avec un éthylénique (ici est représentée la méthyl vinyl cétone), l'orbitale vacante sera une combinaison π^*_{CO}, π_{CC} . Il est clair que nous

pouvons avoir une addition [2+4], parfaitement en accord avec l'expérience. En effet, il y a un recouvrement maximal entre les OM de bonne symétrie, c'est-à-dire la $\pi_{Ge=C}$ et la π^*_{CO} :



La réactivité chimique peut également être sous contrôle de charge et non sous contrôle orbitalaire comme précédemment décrit. Ainsi, dans le cas des cétones non-conjuguées, un atome d'oxygène (négatif) pourra attaquer un atome de germanium (positif). Ensuite, il est raisonnable de penser que, soit l'attaque se fera sur l'atome de carbone du CO pour conduire à une [2+2] (ceci est observé avec les cétones non énoylsables), soit il pourra y avoir si il existe, capture de l'hydrogène en α , l'atome d'hydrogène étant rendu acide par la délocalisation ; ceci conduira à une réaction de type ène :

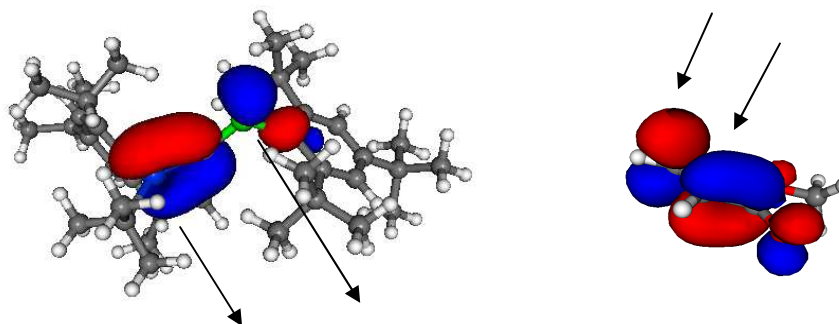


Dans le cas des cétones conjuguées présentant également un atome d'hydrogène en α du CO, nous avons une compétition entre ène-réaction et réaction [2+4]. Nous l'observons, avec la méthyl vinyl cétone.

De la même façon avec des aldéhydes conjugués ou non, un contrôle de charge permet de prévoir un adduit [2+2], issu d'une attaque du $C=O$ sur une $Ge=C$. C'est ce qui est

effectivement obtenu dans les expériences menées. Une explication par les orbitales frontières est ici également possible. En effet l'orbitale la plus basse vacante d'un aldéhyde conjugué est beaucoup plus localisée sur le système π^*_{CO} , moins perturbée que dans le cas d'une cétone et encore moins perturbée que dans le cas d'un ester (vide infra). Ainsi le centre électrophile se localise sur le groupe CO. L'effet stérique et l'attaque non perpendiculaire favorisera ici également une addition 1,2.

La réaction avec les esters, en considérant un contrôle orbitalaire, met en jeu une LUMO qui compte tenu de l'effet donneur du groupement methoxy déstabilisera la combinaison $\pi^*_{\text{CC}}/\pi^*_{\text{CO}}$ et augmentera le poids sur la π^*_{CC} . Ainsi pour des raisons de recouvrement la π^*_{CC} de l'ester ne pourra qu'interagir avec les lobes en même phase de l'allène, c'est-à-dire localisés sur l'atome de germanium et de phosphore. Ceci conduira à une addition [3+2]. La « cassure » de l'hybridation du carbone allénique peut donc conduire à une forme intermédiaire carbénique.



D'autres investigations théoriques sont en cours afin d'essayer de comparer et de rationaliser la différence de réactivité observée entre le phosphagermaallène et le germène vis-à-vis des dérivés carbonylés.

5) Action du disulfure de carbone sur le phosphagermaallène

Après addition de disulfure de carbone au phosphagermaallène, l'analyse du mélange réactionnel en RMN du ^{31}P montre un déplacement chimique vers 64 ppm; ce déplacement prouve que la double liaison $\text{P}=\text{C}$ n'existe plus. Contrairement au cas de l'acrylate de

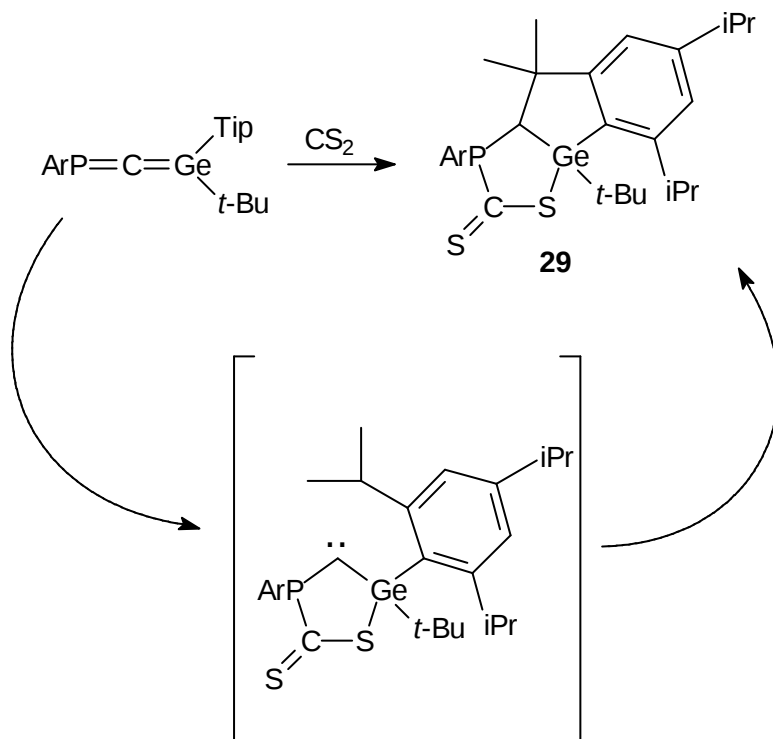
méthyle, la RMN du ^1H montre que le groupe Ar n'a pas été impliqué dans la réaction. En RMN du ^{13}C un signal est observé à champ très faible (247,79 ppm) correspondant au carbone doublement lié au soufre avec une grande constante de couplage de 55 Hz qui montre que ce carbone est également lié au phosphore.

La spectrométrie de masse indique qu'un adduit 1/1 $>\text{Ge}=\text{C}=\text{P}-/\text{CS}_2$ a été obtenu (pic moléculaire à 698).

Dans ce cas également l'étude structurale par rayons X s'est révélée fort utile pour déterminer la structure de **29** sans ambiguïté. Cette étude prouve qu'une réaction analogue à celle observée dans le cas de l'acrylate de méthyle a lieu avec le disulfure de carbone.

Il semble donc que nous puissions postuler, comme avec l'acrylate de méthyle, le passage par un carbène intermédiaire. Par contre dans ce cas le carbone central s'est inséré dans une liaison CH du groupe isopropyl en ortho du Tip, et non dans un CH de Ar, probablement pour des raisons géométriques. De telles cyclisations de Tip ont déjà été observées dans le cas de silaallènes²⁸.

Une réaction de cycloaddition [3+2] entre le système allénique et la double liaison C=S, pour donner le composé tricyclique **29**, a donc eu lieu.



Nous envisageons dans la suite de nos recherches d'essayer de piéger le carbène intermédiaire pour le caractériser sans ambiguïté.

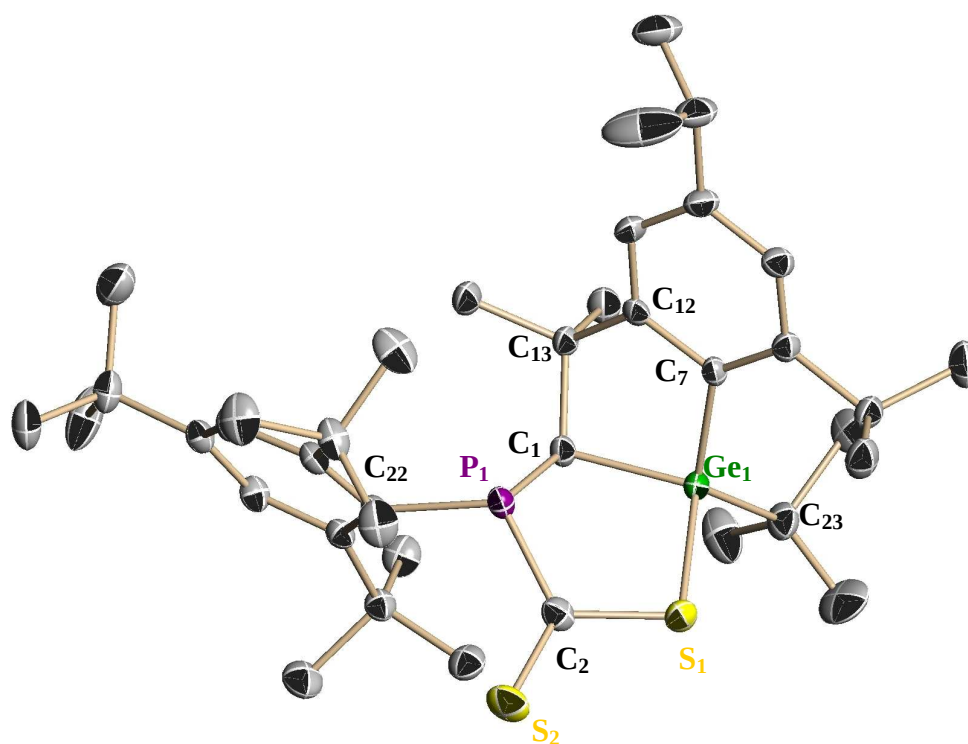


Fig 10. Structure moléculaire du dérivé **29** : ellipsoïdes tracés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour rendre l'image plus claire.

Tableau 10: longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques pour **29**

Longueurs de liaisons (Å)		Angles (°)			
Ge(1)-C(7)	1,945(3)	C(7)-Ge(1)-C(1)	89,73(11)	P(1)-C(1)-Ge(1)	104,13(12)
Ge(1)-C(1)	1,980(3)	C(7)-Ge(1)-C(3)	122,06(12)	S(2)-C(2)-S(1)	118,80(17)
Ge(1)-C(3)	1,991(3)	C(1)-Ge(1)-C(3)	123,15(12)	S(2)-C(2)-P(1)	124,69(18)
Ge(1)-S(1)	2,2577(8)	C(7)-Ge(1)-S(1)	113,18(8)	S(1)-C(2)-P(1)	115,47(16)
P(1)-C(2)	1,810(3)	C(1)-Ge(1)-S(1)	100,90(8)		
P(1)-C(22)	1,848(3)	C(3)-Ge(1)-S(1)	105,89(9)		
P(1)-C(1)	1,851(3)	C(2)-P(1)-C(22)	115,47(12)		
S(1)-C(2)	1,761(3)	C(2)-P(1)-C(1)	106,36(13)		
S(2)-C(2)	1,643(3)	C(22)-P(1)-C(1)	107,01(12)		
C(1)-C(13)	1,561(4)	C(2)-S(1)-Ge(1)	99,33(10)		
C(7)-C(12)	1,408(4)	C(13)-C(1)-P(1)	112,66(19)		
C(12)-C(13)	1,531(4)	C(13)-C(1)-Ge(1)	102,59(17)		

Comme dans le cas de l'acrylate de méthyle, l'étude structurale par rayons X montre des longueurs de liaison Ge-C, Ge-O, Ge-S ainsi que des angles intracycliques dans les normes.

Conclusion

En conclusion pour ce chapitre, nous avons démontré que le phosphagermaallène possède une réactivité très importante et extrêmement variée :

- les réactions ont lieu principalement par la double liaison $\text{Ge}=\text{C}$ avec des réactions de cycloaddition [2+1] (S, Se, Te), [2+2] (aldéhyde α -éthyléniques) et [2+4] (cétones α -éthyléniques), mais également des ènes-réactions (ou réactions avec des formes énoliques) pour les cétones possédant un hydrogène en α du groupe CO.
- des réactions de cycloaddition [2+3] complètement inattendues impliquant l'entité $\text{Ge}=\text{C}=\text{P}$ ont été observées avec l'acrylate de méthyle et le disulfure de carbone. Ces réactions conduisent à de nouveaux carbènes transitoires.
- enfin des réactions ont également lieu sur le phosphore, notamment avec le soufre et le sélénium, grâce à la présence du doublet libre.

Notons que toutes ces réactions sont en général régiosélectives.

Le phosphagermaallène peut donc être considéré comme une brique moléculaire de premier ordre en synthèse organométallique et hétérocyclique.

Partie expérimentale

Procédure générale pour la synthèse du phosphagermaallène $\text{ArP}=\text{C}=\text{Ge}(\text{t-Bu})\text{Tip}$ 1

A une solution de 1,0 g (1,47 mmol) de phosphagermaalcène $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{Ge}(\text{t-Bu})(\text{Tip})\text{F}$ dans 10 ml d' Et_2O portée à $-90\text{ }^\circ\text{C}$, on additionne 0,9 ml (1,53 mmol) de t-BuLi 1,7 M dans l'hexane; la solution est maintenue 30 min à $-90\text{ }^\circ\text{C}$ puis on laisse réchauffer à la température ambiante; une coloration rouge est observée.

Une analyse de RMN du ^{31}P montre la formation quantitative du phosphagermaallène **1**. Il n'est pas nécessaire d'éliminer LiF et toutes les réactions ont été faites à partir du mélange brut contenant LiF . Dans tous les cas le rendement des différentes réactions est calculé à partir du phosphagermapropène de départ.

1) Action d'un équivalent de soufre sur le phosphagermaallène : formation de la (2-tert-butyl-2-(2,4,6 triisopropylphényl)-1,2- thiagermirane-3-ylidène)(2,4,6-tri tert-butylphényl)phosphine 1

Une solution de phosphagermaallène (1,47 mmol) dans 10 ml d' Et_2O à $-50\text{ }^\circ\text{C}$, est ajoutée à 0,05 g (0,2 mmol) de S_8 . Une coloration marron est observée immédiatement avec un précipité; on laisse la réaction sous agitation magnétique pendant une nuit.

L'analyse de RMN du ^{31}P du mélange réactionnel montre alors la présence d'un dérivé prépondérant (environ 85 %) à 252 ppm.

Après évaporation du solvant et addition de 30 ml de pentane, une filtration permet d'éliminer LiF . Une recristallisation dans le pentane conduit à une poudre blanche du produit **11** (0,85 g, Rdt = 89%, PF = $190\text{ }^\circ\text{C}$).

RMN ^1H (CDCl_3) : δ (ppm) = 0,23 (s large, $\Delta\nu_{1/2}$ = 15 Hz, 3H, $\text{o-CHMeMe}'$ de Tip); 0,94 – 1,15 (m, 9H, $\text{o-CHMeMe}'$ de Tip); 1,11 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6,9 Hz, 6H, $\text{p-CHMeMe}'$ de Tip); 1,16 (s, 9H, o-t-Bu de Ar); 1,17 et 1,25 (2s, 2 x 9H, t-BuGe et p-t-Bu de Ar); 1,54 (s, 9H, o-t-Bu de Ar); 2,32 (s large, $\Delta\nu_{1/2}$ = 22,4 Hz, 1H, $\text{o-CHMeMe}'$ de Tip); 2,73 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6,9 Hz, 1H, p-

CHMeMe' de Tip); 3,48 (s large, $\Delta\nu_{1/2} = 22,5$ Hz, 1H, $o\text{-CHMeMe}'$ de Tip); 6,71 et 6,88 (2 s large, $\Delta\nu_{1/2} = 10,3$ Hz, 2 x 1H, H arom de Tip); 7,24 et 7,36 (2 s large, $\Delta\nu_{1/2} = 5,0$ Hz, 2 x 1H, H arom de Ar).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ (ppm) = 23,25 (s large); 23,86; 23,95; 24,27 (s large); 25,72 (s large); 26,29 (s large); 28,97; 31,47; 33,40 (d, $J_{\text{CP}} = 8,4$ Hz); 33,90 (d, $J_{\text{CP}} = 5,2$ Hz); 34,25; 36,46 (s large) et 40,00 (s large) (CMe_3 de $t\text{-Bu}$, CH et Me de $i\text{Pr}$); 34,44, 35,09, 38,28 et 38,94 (CMe_3 de $t\text{-Bu}$); 120,87 (s large), 121,85 (s large), 122,30 et 122,61 (s large) (CH arom de Ar et Tip); 128,59 (C *ipso* de Tip); 139,55 (d, $^1J_{\text{CP}} = 66,7$ Hz, C *ipso* de Ar); 149,55; 151,28; 153,56 (s large); 153,71, 154,05 (d, $J_{\text{CP}} = 5,7$ Hz) et 154,76 (s large) (C arom de Ar et Tip); 181,57 (d, $^1J_{\text{CP}} = 78,5$ Hz, C=P).

RMN ^{31}P (CDCl_3) : δ (ppm) = 252,2.

Spectre de masse (IE, 70 ev, m/z, %): 654 (M^+ , 2); 597 ($\text{M}^+ - t\text{-Bu}$, 75); 539 ($\text{M}^+ - 2 t\text{-Bu} - 1$, 4); 276 (ArP, 15); 57 ($t\text{-Bu}$, 100).

Spectre de masse (IC: CH_4 , m/z, %) : 683 ($\text{M}^+ + 29$, 5); 655 ($\text{M}^+ + 1$, 75); 597 ($\text{M}^+ - t\text{-Bu}$, 100).

Analyse élémentaire : $\text{C}_{38}\text{H}_{61}\text{GePS}$, Calc. : C, 69,84; H, 9,41; trouvé: C, 70,04; H, 9,60.

2) Action de deux équivalents de soufre sur le phosphagermaallène : formation du (2-tert-butyl-2-(2,4,6-triisopropylphényl)-1,2-thiagermirane-3-ylidène)(2,4,6-tri-tert-butylphényl)thioxophosphorane 12

Une solution de phosphagermaallène refroidie à $-50\text{ }^\circ\text{C}$ (500 mg, 0,74 mmol) est ajoutée à 48 mg également refroidie à $-50\text{ }^\circ\text{C}$ de S_8 ; une coloration verte est observée à la température ambiante. On laisse la réaction sous agitation toute la nuit.

Une analyse de RMN du ^{31}P du mélange réactionnel montre la présence de deux dérivés **11** et **12** dans les proportions respectives 20/80. Après évaporation de l'éther, addition de pentane (20 ml) et filtration pour éliminer LiF, une cristallisation dans le pentane permet d'obtenir le dérivé **12**; m = 276 mg, Rdt = 54 %, PF = $185\text{ }^\circ\text{C}$.

RMN ^1H (CDCl_3) : δ (ppm) = 0,21 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, 3H); 1,03 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, 3H); 1,10-1,20 (m, 12H, CHMeMe'); 1,23 et 1,25 (2s, 27H, 1 *o-t-Bu*, *p-t-Bu* de Ar et *t-BuGe*); 1,70 (d, $^5J_{\text{HP}} = 1,3$ Hz, 1 *o-t-Bu* de Ar); 2,41 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 1H, CHMeMe' de Tip); 2,75 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, CHMeMe' de Tip); 3,33 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, 1H, CHMeMe' de Tip); 6,76 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1,5$ Hz, 1H, H arom de Tip); 6,95 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1,5$ Hz, 1H, H arom de Tip); 7,42 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 1,9$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 5,9$ Hz, 1H, H arom de Ar); 7,44 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 1,9$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 4,6$ Hz, 1H, H arom de Ar).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ (ppm) = 22,92; 23,69; 23,91; 24,24; 25,59; 25,97; 34,27; 37,44 (d, $J_{\text{CP}} = 2,8$ Hz) et 40,12 (CH et Me de *iPr*); 28,60; 31,07; 33,41; 34,05 (CMe_3 de Ar et de *t-BuGe*); 35,27 (d, $J_{\text{CP}} = 2,2$ Hz); 35,71 (d, $J_{\text{CP}} = 1,6$ Hz); 38,93 (d, $J_{\text{CP}} = 3,3$ Hz) et 39,73 (d, $J_{\text{CP}} = 2,9$ Hz) (CMe_3); 121,05 et 122,87 (CH arom de Tip); 122,41 (d, $J_{\text{CP}} = 14,4$ Hz) et 125,14 (d, $J_{\text{CP}} = 12,9$ Hz) (CH arom de Ar); 151,95; 153,28 et 154,67 (C arom de Tip); 152,63 (d, $J_{\text{CP}} = 9,7$ Hz); 153,43 (d, $J_{\text{CP}} = 3,6$ Hz) et 155,18 (d, $J_{\text{CP}} = 1,7$ Hz) (C arom de Ar).

RMN ^{31}P (CDCl_3) : δ (ppm) = 137,0 ppm

Spectre de masse (IE, 70 ev, m/z, %): 687 ($\text{M}^+ + 1$, 1); 630 ($\text{M}^+ - \text{t-Bu} + 1$, 10); 598 ($\text{M}^+ - \text{t-Bu} - \text{S} + 1$, 80); 573 ($\text{M}^+ - 2 \text{ t-Bu} + 1$, 5); 539 ($\text{M}^+ - 2 \text{ t-Bu} - \text{S} - 1$, 5); 509 ($\text{M}^+ - 2 \text{ t-Bu} - 2 \text{ S} + 1$, 5); 277 (TipGe, 40); 275 (ArP - 1, 40); 57 (*t-Bu*, 100).

Analyse élémentaire : $\text{C}_{38}\text{H}_{61}\text{GePS}_2$, Calc. C 66.57% H 8.97%, trouvé : C 66.70% H 8.92%.

L'addition dans des conditions expérimentales similaires d'une solution de thiagermirane **11** à un équivalent de soufre conduit au dérivé disoufré **12**.

3) Action d'un équivalent de sélénium sur le phosphagermaallène : formation de la (2-tert-butyl-2-(2,4,6-triisopropylphényl)-1,2-sélénagermirane-3-ylidène)(2,4,6-tri-tert-butylphényl)phosphine **17**

Une solution de phosphagermaallène **1** (1,47 mmol) dans 10 ml d' Et_2O refroidie à -50°C est ajoutée à 0,11 g (1,4 mmol) de Se. Une coloration verte est observée dès le retour à la température ambiante.

L'analyse du mélange réactionnel par RMN du ^{31}P montre la présence d'un dérivé très largement prépondérant (90%) à 275 ppm et d'un produit minoritaire à 261 ppm. Après évaporation du solvant sous pression réduite, addition de 30 ml de pentane et filtration pour éliminer LiF, une recristallisation dans le pentane donne une poudre jaune correspondant au produit prépondérant **17** (0,87 g, Rdt = 81%, PF = 147 °C).

RMN ^1H (CDCl_3) : δ (ppm) = 0,17 – 0,25 (s large, $\Delta\nu_{1/2}$ = 23 Hz, 3H, *o*-CHMeMe' de Tip); 0,78 – 1,3 (m, 9H, *o*-CHMeMe' de Tip); 1,11 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6,8 Hz, 6H, *p*-CHMeMe' de Tip); 1,19 (s, 9H, *t*-BuGe ou *p*-*t*-Bu de Ar); 1,20 (s, 9H, *o*-*t*-Bu de Ar); 1,24 (s, 9H, *t*-BuGe ou *p*-*t*-Bu de Ar); 1,54 (s, 9H, *o*-*t*-Bu de Ar); 2,36 (s large, $\Delta\nu_{1/2}$ = 23,8 Hz, 1H, *o*-CHMeMe' de Tip); 2,73 (sept, J_{HH} = 6,9 Hz, 1H, *p*-CHMeMe' de Tip); 3,69 (s large, $\Delta\nu_{1/2}$ = 25,6 Hz, 1H, *o*-CHMeMe' de Tip); 6,74 et 6,88 (2 s large, $\Delta\nu_{1/2}$ = 20 Hz, 2 x 1H, H arom de Tip); 7,24 et 7,36 (2s, 2 x 1H, H arom de Ar).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ (ppm) = 23,81; 23,91; 24,19; 28,98; 31,41; 34,19 et 34,30 (*p*-CMe₃ de Ar, CMe₃ de *t*-BuGe, CH et Me de *i*Pr); 33,45 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 8,6 Hz, *o*-CMe₃ de Ar); 33,86 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 4,7 Hz, *o*-CMe₃ de Ar); 35,09; 38,07 et 38,86 (CMe₃ de *t*-Bu); 122,00 et 122,10 (CH arom de Ar); 122,30 (CH arom de Tip); 128,04 (C *ipso* de Tip); 142,01 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 73,8 Hz, C *ipso* de Ar); 148,69; 149,73; 151,14 et 153,09 (C arom de Tip et Ar); 153,22 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 6,1 Hz *o*-C de Ar); 174,57 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 87,7 Hz, C=P).

RMN ^{31}P (CDCl_3) : δ (ppm) = 278,8 ($^{(2+3)}J_{\text{PSe}}$ = 107,5 Hz).

RMN ^{77}Se (C_6D_6): δ (ppm) = 103,7 (d, $^{(2+3)}J_{\text{PSe}}$ = 107,5 Hz).

Spectre de masse (IE, 70 ev, m/z, %): 700 (M^+ , 10); 643 ($\text{M}^+ - \text{t-Bu}$, 20); 275 ($\text{ArP} - 1$, 30); 57 (*t*-Bu, 100).

Analyse élémentaire : $\text{C}_{38}\text{H}_{61}\text{GePSe}$, Calc. : C, 65,16; H, 8,78, trouvé : C, 65,42; H, 8,80.

4) Action de deux équivalents de sélénium sur le phosphagermaallène : formation du (2-tert-butyl-2-(2,4,6-triisopropylphényl)-1,2-sélénagermirane-3-ylidène)(2,4,6-tri-tert-butylphényl)sélénoxophosphorane **18**

Une solution de phosphagermaallène (0,74 mmol) dans 5 ml d' Et_2O refroidie à $-50\text{ }^\circ\text{C}$ est ajoutée à 0,12 g (1,5 mmol) de Se. Une coloration marron est observée dès le retour à la température ambiante; après 3 heures on observe la formation d'un précipité marron.

L'analyse du mélange réactionnel par RMN du ^{31}P montre la présence d'un seul dérivé à 129,0 ppm. Après évaporation du solvant sous pression réduite, on ajoute 20 ml de pentane et on filtre pour éliminer LiF; une recristallisation dans le pentane donne une poudre vert-jaune correspondant au produit prépondérant **18** (470 mg, Rdt = 81%, PF = $180\text{ }^\circ\text{C}$).

RMN ^1H (CDCl_3) : δ (ppm) = 0,25 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,5\text{ Hz}$, 3H, *o*-CHMeMe' de Tip); 1,03 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,5\text{ Hz}$, 3H, *o*-CHMeMe' de Tip); 1,09 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,6\text{ Hz}$, 3H, *o*-CHMeMe' de Tip); 1,13 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,9\text{ Hz}$, 6H, *p*-CHMeMe' de Tip); 1,19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,9\text{ Hz}$, 3H, *o*-CHMeMe' de Tip); 1,24; 1,26; 1,27 et 1,71 (4s, 4 x 9H, *t*-BuGe et *t*-Bu de Ar); 2,49 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6,9\text{ Hz}$, 1H, CHMeMe' de Tip); 2,75 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6,5\text{ Hz}$, 1H, CHMeMe' de Tip); 3,52 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6,7\text{ Hz}$, 1H, CHMeMe' de Tip); 6,77 et 6,95 (2 x s, 2 x 1H, H arom de Tip); 7,42 et 7,44 (d, $^4J_{\text{HP}} = 7,4\text{ Hz}$, 2H, H arom de Ar).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ (ppm) = 23,01; 23,70; 23,96; 24,29; 25,50; 26,20; 34,25; 37,35 (d, $J_{\text{CP}} = 2,9\text{ Hz}$) et 39,69 (CH et Me de *i*Pr); 28,74; 31,09; 33,75; 34,12 (CMe_3 de Ar et de *t*-BuGe); 35,25 (d, $J_{\text{CP}} = 1,1\text{ Hz}$); 36,08 (d, $J_{\text{CP}} = 2,2\text{ Hz}$); 39,05 (d, $J_{\text{CP}} = 3,0\text{ Hz}$) et 39,58 (d, $J_{\text{CP}} = 2,9\text{ Hz}$) (CMe_3); 121,12 et 122,94 (CH arom de Tip); 122,61 (d, $J_{\text{CP}} = 13,5\text{ Hz}$) et 128,46 (d, $J_{\text{CP}} = 12,7\text{ Hz}$) (CH arom de Ar); 128,46 (d, $J_{\text{CP}} = 1,9\text{ Hz}$, C *ipso* de Tip); 130,70 (d, $J_{\text{CP}} = 62,2\text{ Hz}$, C *ipso* de Ar); 145,91 (d, $J_{\text{CP}} = 55,0\text{ Hz}$, C=P); 151,84; 153,04 et 154,68 (C arom de Tip); 152,14 (d, $J_{\text{CP}} = 8,3\text{ Hz}$); 153,31 (d, $J_{\text{CP}} = 3,5\text{ Hz}$) et 154,49 (d, $J_{\text{CP}} = 3,4\text{ Hz}$) (C arom de Ar).

RMN ^{31}P (CDCl_3) : δ (ppm) = 129,0 ($^1J_{\text{PSe}} = 871,0\text{ Hz}$, $^{(2+3)}J_{\text{PSe}} = 37,7\text{ Hz}$).

RMN ^{77}Se (C_6D_6): δ (ppm) = 138,8 (SeGe), 289,8 (Se=P).

Spectre de masse (IE, 70 ev, m/z, %): 779 ($\text{M}^+ - 1$, 10); 723 ($\text{M}^+ - \text{t-Bu}$, 10); 701 ($\text{M}^+ - \text{Se} + 1$, 10); 644 ($\text{M}^+ - \text{Se} - \text{t-Bu} + 1$, 100); 587 ($\text{M}^+ - \text{Se} - 2 \text{ t-Bu} + 1$, 10); 275 ($\text{ArP} - 1$, 60); 57 (t-Bu , 100).

Analyse élémentaire: $\text{C}_{38}\text{H}_{61}\text{GePSe}_2$, Calc. C 58,56%, H 7,89%, trouvé : C 58,48%, H 7,86%.

L'addition d'une solution de sélénagermirane dans du diéthyléther à un équivalent de sélénium, dans les mêmes conditions opératoires, conduit au même dérivé disélénié **18**.

5) Action du tellure sur le phosphagermaallène : formation de la (2-tert-butyl-2-(2,4,6-triisopropylphényl)-1,2-telluragermirane-3-ylidène)(2,4,6-tri-tert-butylphényl)phosphine **19**

Une solution de phosphagermaallène (1,47 mmol) dans 10 ml d' Et_2O refroidie à -50°C , est ajoutée à 0,18 g (1,41 mmol) de Te. Une coloration rouge foncée est observée immédiatement; on laisse la réaction sous agitation magnétique pendant la nuit. Une coloration noire est observée après 15h à température ambiante.

L'analyse du mélange réactionnel par RMN du ^{31}P montre la présence d'un nouveau produit à 311,7 ppm. Après évaporation du solvant sous pression réduite, 30 ml de pentane sont ajoutés. LiF est éliminé par filtration. Une recristallisation dans le pentane permet d'obtenir le dérivé **19** sous la forme d'une poudre verte (0,76 g, Rdt = 69%, PF = 180°C).

RMN ^1H (CDCl_3) : δ (ppm) = 1,04 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, 3H, *o*-CHMeMe' de Tip); 1,20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 6H, *p*-CHMeMe' de Tip); 1,23 (s, 9H, *t*-BuGe ou *p*-*t*-Bu de Ar); 1,25 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, *o*-CHMeMe' de Tip); 1,28 (s, 9H, *o*-*t*-Bu de Ar); 1,32 (s, 9H, *t*-BuGe ou *o*-*t*-Bu de Ar); 1,34 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, 3H, *o*-CHMeMe' de Tip); 1,38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, 3H, *o*-CHMeMe' de Tip); 1,48 (s, 9H, *o*-*t*-Bu de Ar); 2,86 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 1H, CHMeMe' de Tip), 3,49 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 1H, CHMeMe' de Tip) et 3,74 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 1H, CHMeMe' de Tip); 6,93 et 6,95 (d, $J_{\text{HH}'} = 1,6$ Hz, 2 x 1H, H arom de Tip); 7,32 et 7,37 (2 s large, $\Delta\nu_{1/2} = 4.0$ Hz, 2 x 1H, H arom de Ar).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ (ppm) = 23,83; 23,94; 24,00; 24,18; 25,21; 25,90; 26,15 (d, $J_{\text{CP}} = 4,7$ Hz); 29,80; 31,40; 32,64 (d, $J_{\text{CP}} = 7$ Hz); 33,35 (d, $J_{\text{CP}} = 7,1$ Hz); 34,19 et 38,53 (CMe_3 , CH et

Me de iPr); 35,03 et 37,94 (CMe_3 de t-Bu); 121,40; 122,07; 122,36 et 122,72 (CH arom de Ar et Tip); 129,60 (C *ipso* de Tip); 148,88; 150,88; 151,52; 151,75; 153,28 et 154,48 (C arom de Ar et Tip); 155,46 (d, $^1J_{\text{CP}} = 89$ Hz).

RMN ^{31}P (CDCl_3) : δ (ppm) = 311,8, ($^{(2+3)}J_{\text{PTe}} = 249,6$ Hz).

RMN ^{125}Te (C_6D_6) : δ (ppm) = -10,9 (d, ($^{(2+3)}J_{\text{PTe}} = 249,6$ Hz).

Spectre de masse (IE, 70 ev, m/z, %): 750 (M^+ , 3); 691 ($\text{M}^+ - \text{t-Bu} - 2$, 20); 635 ($\text{M}^+ - 2 \text{t-Bu} - 1$, 1); 563 ($\text{M}^+ - \text{Te} - \text{t-Bu} - 2$, 2); 333 ($\text{Tip}(\text{t-Bu})\text{Ge} - 1$, 10); 275 ($\text{ArP} - 1$, 15); 57 (t-Bu , 100).

Analyse élémentaire : $\text{C}_{38}\text{H}_{61}\text{GeP}\text{Te}$, Calc. : C, 60,93; H, 8,21, trouvé: C, 61,05; H, 8,41.

**6) Action de l'acétophénone sur le phosphagermaallène :
formation de la (tert-butyl(1-phénylvinyloxy)(2,4,6-triisopropylphényl)germylméthylène)(2,4,6-tri-tert-butylphényl)phosphine 23**

0,17 g (1,41 mmol) d'acétophénone est ajouté à une solution de phosphagermaallène (1,47 mmol) à -50°C ; une coloration marron est observée; on laisse la réaction sous agitation magnétique pendant 15h. L'analyse de RMN du ^{31}P du mélange réactionnel montre la présence d'un nouveau produit à 331,65 ppm. Après évaporation du solvant et addition de 20 ml de pentane, LiF est éliminé par filtration. Une recristallisation dans le pentane, permet d'obtenir des cristaux blancs de **23** (860 mg, Rdt = 85 % PF = 205°C).

RMN ^1H (CDCl_3) : δ (ppm) = 0,93 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,4$ Hz, 6H, o-CHMeMe' de Tip); 1,09 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,4$ Hz, 6H, o-CHMeMe' de Tip); 1,14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 6H, p-CHMeMe' de Tip); 1,21 (s, 9H, p-t-Bu ou t-BuGe); 1,27-1,33 (m, 27H, t-BuGe ou p-t-Bu et o-t-Bu de Ar); 2,73 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 1H, p-CHMeMe' de Tip); 3,07 (s large, $\Delta\nu_{1/2} = 29,5$ Hz, 2H, o-CHMeMe' de Tip); 3,73 (s, 1H, C=CHH'); 4,42 (s, 1H, C=CHH'); 6,91 (s, 2H, H arom de Tip); 7,16 - 7,23 (m, 5H, H arom de Ph); 7,63 (m, 2H, H arom de Ar); 7,84 (d, $^2J_{\text{HP}} = 23,9$ Hz, 1H, P=CH) .

RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ (ppm) = 23,88; 25,76; 26,30; 28,63 (d, $J_{\text{PC}} = 4,7$ Hz); 31,40; 33,76; 34,09 (d, $J_{\text{PC}} = 9,9$ Hz) (Me de *t*-Bu, CH et *MeMe'* de *i*Pr); 29,64; 34,87 (CMe_3 de *t*-BuGe et *p*-*t*-Bu de Ar); 38,19 (CMe_3 de *o*-*t*-Bu de Ar); 90,51 ($\text{C}=\text{CH}_2$); 121,82 et 122,36 (CH arom de Ar et de Tip); 125,68; 127,85 et 127,84 (CH arom de Ph); 129,95 (d, $J_{\text{PC}} = 0,9$ Hz, C *ipso* de Tip); 139,9 (C *ipso* de Ph); 143,88 (d, $J_{\text{PC}} = 73,2$ Hz, C *ipso* de Ar); 149,36, 149,99, 152,93, 155,28, 157,91 (C arom de Ar et Tip et CO); 170,86 (d, $J_{\text{PC}} = 76,0$ Hz, $\text{C}=\text{P}$).

RMN ^{31}P (CDCl_3) : δ (ppm) = 331,65 (d, $^2J_{\text{PH}} = 23,9$ Hz).

Spectre de masse (IE, 70 ev, m/z , %): 740 (M^+ , 0,5); 685 ($\text{M}^+ - \text{t-Bu} + 2$, 1); 623 ($\text{M}^+ - \text{PhCOMe} + 1,1$); 565 ($\text{M}^+ - \text{PhCOMe} - \text{t-Bu}$, 20); 465 ($\text{M}^+ - \text{ArP} + 1$, 90); 57 (*t*-Bu, 100).

Analyse élémentaire : $\text{C}_{46}\text{H}_{69}\text{GeOP}$, Calc. C, 74,50; H, 9,38%, trouvé : C, 74,71; H, 9,46%.

**7) Action du cinnamaldéhyde sur le phosphagermaallène :
formation de la 2-*tert*-butyl-4-styryl-2-(2,4,6-triisopropylphényl)-1,2-oxagermétane-3-ylidène)(2,4,6-tri-*tert*-butylphényl)phosphine 24**

0,19 g (1,60 mmol) de cinnamaldéhyde est ajouté par seringue à une solution de phosphagermaallène (1,47 mmol) refroidie à -50°C ; une coloration orange est observée; on laisse le mélange réactionnel une nuit sous agitation magnétique. Une analyse de RMN ^{31}P montre la formation quantitative d'un nouveau produit. Ce dernier cristallise rapidement dans Et_2O ; les cristaux sont séparés du solvant et lavés par le pentane; on obtient 800 mg (Rdt = 80 %, PF = 180°C) du dérivé **24**.

RMN ^1H (CDCl_3) : δ (ppm) = 1,16 et 1,22 (2s, 2 x 9 H, *t*-BuGe et *p*-*t*-Bu de Ar); 1,19-1,31 (m, 18H, *CHMeMe'* de Tip); 1,42 et 1,47 (2s, 2 x 9H, *o*-*t*-Bu de Ar); 2,80-3,00 (m, 3H, *CHMeMe'* de Tip); 4,89 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 15,8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4,6$ Hz, 1H, O-CH); 5,36 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4,6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 16,0$ Hz, 1H, CH-CH-O); 6,28 (d, $^3J_{\text{HH}} = 16,0$ Hz, 1H, Ph-CH); 6,99 et 7,00 (2s, 2 x 1H, H arom de Tip); 7,08 - 7,22 (m, 5H, H de Ph); 7,27 et 7,31 (2s, 2 x 1H, H arom de Ar).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ (ppm) = 23,58; 23,84; 23,97; 25,38; 27,09; 27,40 (d, $J_{\text{PC}} = 5,5$ Hz); 34,20, 34,92 (CH et CH_3 de Tip); 27,83 et 31,33 (*t*-BuGe et *p*-*t*-Bu); 32,96 (d, $J_{\text{PC}} = 6,0$ Hz) et

33,72 (d, $J_{\text{PC}} = 8,3$ Hz) (2 x *o*-*t*-Bu); 37,79 et 37,98 (CMe_3); 88,91 (d, $J_{\text{CP}} = 21,8$ Hz, OCH); 120,81; 121,13; 122,03; 122,60 (CH arom de Ar et Tip); 126,61; 127,32 et 128,04 (CH arom de Ph et PhCH); 129,73 (d, $J_{\text{CP}} = 7,8$ Hz, $=\text{CHCHO}$); 131,37 (d, $J_{\text{CP}} = 5,3$ Hz, C *ipso* de Tip); 137,70 (C *ipso* de Ph); 138,63 (d, $J_{\text{CP}} = 69,1$ Hz, C *ipso* de Ar); 149,56; 150,51; 152,51; 153,03; 153,38 et 154,80 (C arom de Ar, Ph et Tip); 196,73 (d, $J_{\text{CP}} = 73,0$ Hz, $\text{C}=\text{P}$).

RMN ^{31}P (CDCl_3) : δ (ppm) = 254,3 (d, $^3J_{\text{PH}} = 15,8$ Hz).

Spectre de masse (IE, 70 ev, m/z, %): 755 ($\text{M}^+ + 1$, 20); 738 ($\text{M}^+ - \text{O}$, 7); 698 ($\text{M}^+ - \text{t-Bu} + 1$, 25); 641 ($\text{M}^+ - 2 \text{ t-Bu} + 1$, 80); 565 ($\text{M}^+ - \text{t-BuGe} - \text{t-Bu} - 1$, 30); 509 ($\text{M}^+ - \text{t-BuGe} - 2 \text{ t-Bu}$, 70); 493 ($\text{M}^+ - \text{Ar} - \text{O}$, 35); 465 ($\text{M}^+ - \text{ArP}=\text{C}$, 15); 421 ($\text{M}^+ - \text{Ar} - \text{t-Bu} - 1$, 15); 403 ($\text{M}^+ - \text{Tip}(\text{t-Bu})\text{GeO} - 1$, 40); 275 ($\text{ArP} - 1$, 60); 57 (*t*-Bu, 100).

Analyse élémentaire : $\text{C}_{47}\text{H}_{68}\text{GeOP}$, Calc. C, 75,01; H, 9,11%. Trouvé : C, 75,28; H, 9,36%.

8) Action du crotonaldéhyde sur le phosphagermaallène : formation de (2-tert-butyl-4-((*Z*)-prop-1-ényl)-2-(2,4,6-triisopropylphényl)-1,2-oxagermétane-3-ylidène)(2,4,6-tri-tert-butylphényl)phosphine 25

0,10 g (1,71 mmol) de crotonaldéhyde est ajouté par seringue à une solution de phosphagermaallène (1,47 mmol) refroidie à -50°C ; une coloration orange est observée; on laisse le mélange réactionnel une nuit sous agitation magnétique.

Une analyse de RMN du ^{31}P montre la formation quantitative de deux produits à 257,0 ppm ($^3J_{\text{PH}} = 14,3$ Hz) et 257,9 ppm ($^3J_{\text{PH}} = 15,2$ Hz) (20% et 80%). Par recristallisation dans d' Et_2O seul le produit majoritaire **25** a été obtenu pur (710 mg, Rdt = 70 %, PF = 182°C).

RMN ^1H (CDCl_3) : δ (ppm) = 1,11 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 6H, *o*-CHMeMe' de Tip); 1,19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 6H, *o*-CHMeMe' de Tip); 1,28 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,2$ Hz, 6H, *p*-CHMeMe' de Tip); 1,13 et 1,24 (2s, 2 x 9H, *t*-BuGe et *p*-*t*-Bu de Ar); 1,35 et 1,48 (2s, 2 x 9H, *o*-*t*-Bu de Ar); 1,39 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, 3H, MeCH=); 2,79 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, CHMeMe' de Tip); 4,51 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 14,9$ Hz, 1H, CH=CHMe); 4,85 (ddd, $^4J_{\text{HP}} = 1,5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} =$

14,9 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CHMe}$); 4,97 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 15,2$ Hz, 1H, CH-O); 6,93 (s, 2H, H arom de Tip); 7,15 et 7,23 (2s, 2 x 2H, H arom de Ar).

RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 18,00 (MeCH); 23,43; 23,90 (d, $J_{\text{PC}} = 8,4$ Hz); 25,47; 26,97; 27,42 (d, $J_{\text{PC}} = 5,9$ Hz), 34,17; 34,80 et 37,50 (d, $J_{\text{PC}} = 5,8$ Hz) (CH et Me de Tip); 27,86 et 31,44 (t-BuGe et $p\text{-t-Bu}$); 32,87 (d, $J_{\text{PC}} = 6,2$ Hz, $o\text{-t-Bu}$) et 33,77 (d, $J_{\text{PC}} = 8,3$ Hz, $o\text{-t-Bu}$); 34,87; 37,83 ; 37,93 (CMe_3); 89,85 (d, $J_{\text{PC}} = 21,4$ Hz, O-CH); 120,7; 121,06; 121,29; 122,29 (CH , arom de Tip et Ar); 123,93 ($=\text{CHMe}$); 131,40 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5,3$ Hz, C *ipso* de Tip); 131,93 (d, $J_{\text{PC}} = 7,9$ Hz, $\text{CH}=\text{CHMe}$); 137,62 (d, $^1J_{\text{PC}} = 70,0$ Hz, C *ipso* de Ar); 148,99; 150,43; 152,34 (d, $J_{\text{PC}} = 2,8$ Hz); 152,46; 153,31 et 154,82 (C arom de Tip et Ar); 197,24 (d, $J_{\text{PC}} = 73,0$ Hz, $\text{C}=\text{P}$).

RMN ^{31}P (CDCl_3) : δ (ppm) = 257,9 (d, $^3J_{\text{PH}} = 15,2$ Hz).

Spectre de masse (IE, 70 ev, m/z, %): 693 ($\text{M}^+ + 1$, 30); 635 ($\text{M}^+ - \text{t-Bu}$, 30); 579 ($\text{M}^+ - 2\text{t-Bu} + 1$, 100); 447 ($\text{M}^+ - \text{Ar}$, 50); 341 ($\text{M}^+ - \text{TipGeO}$, 50); 289 ($\text{TipGeC} + 2$, 50); 277 (TipGe , 90); 275 ($\text{ArP} - 1$, 90); 231 ($\text{TipGe} - \text{iPr} - 1$, 40); 57 (t-Bu , 100).

Analyse élémentaire : $\text{C}_{42}\text{H}_{67}\text{GeOP}$, Calc. (691,55) C, 72,95; H, 9,77%. trouvé : C, 73,11; H, 9,66%.

9) Action de la méthyl vinyl cétone sur le phosphagermaallène : formation de 26 et 27

0,29 g (1,42 mmol) de méthyl vinyl cétone est ajouté à une solution de phosphagermaallène (1,47 mmol) à -50°C ; une coloration marron est observée immédiatement; on laisse la réaction sous agitation magnétique pendant 15 h après retour à la température ambiante.

L'analyse de RMN du mélange réactionnel par RMN du ^{31}P montre la présence de deux produits à 277 ppm et 336 ppm (40% et 60%); après l'évaporation du solvant, addition de 20 ml de pentane et élimination de LiF , une recristallisation dans le pentane permet d'obtenir des cristaux blancs de dérivé **26** (390 mg, Rdt = 38 %, PF = 125°C) par contre le dérivé **27** n'a pas pu être purifié (10 % de dérivé **26** dans le mélange).

(a) Cycle à six chaînons : (tert-butyl(1-phénylvinyloxy)(2,4,6-triisopropylphényl)germylméthylène)(2,4,6-tri-tert-butylphényl)phosphine 26

RMN ^1H (CDCl_3) : δ (ppm) = 1,14 – 1,20 (m, MeMe' de Tip) ; 1,26 et 1,27 (2s, 2 x 9H, $t\text{-BuGe}$ et $p\text{-}t\text{-Bu}$ de Ar) ; 1,39 et 1,47 (2s, 2 x 9H, $o\text{-}t\text{-Bu}$ de Ar) ; 1,57 (s, 3H, Me) ; 2,27 (ddd, $^2J_{\text{HH}'} = 17,6$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 14$ Hz, $^3J_{\text{HH}'} = 6,4$ Hz, 1H, CHH') ; 2,48 (ddd, $^3J_{\text{HP}} = 21,3$ Hz, $^2J_{\text{HH}'} = 17,6$ Hz, $^3J_{\text{HH}'} = 2,0$ Hz, 1H, CHH') ; 2,80 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 1H, $p\text{-CHMeMe}'$ de Tip) ; 3,4 (s large, $\Delta\nu_{1/2} = 24,5$ Hz, 1H, $o\text{-CHMeMe}'$ de Tip) ; 3,68 (dd, $^3J_{\text{HH}'} = 6,4$ Hz, $^3J_{\text{HH}'} = 2,0$ Hz, 1H, $\text{CHH}'\text{-CH}$) ; 3,78 (s large, $\Delta\nu_{1/2} = 25,9$ Hz, 1H, $o\text{-CHMeMe}'$ de Tip) ; 6,98 (2s, 2 x 1H, H arom de Tip) ; 7,30 (2s, 2 x 1H, H arom de Ar).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ (ppm) = 22,03 ; 22,77 (d, $J_{\text{CP}} = 3,5$ Hz) ; 23,50 (s large) ; 25,09 (s large) ; 25,76 (s large) ; 26,70 (s large) ; 27,45 (d, $J_{\text{PC}} = 5,6$ Hz) ; 30,31 ; 30,83 (s large) ; 32,36 ; 32,45 et 32,91 (CHMeMe' , CHMeMe' de Tip, $t\text{-BuGe}$, $t\text{-Bu}$ de Ar et Me) ; 29,31 ; 33,54 (d, $^2J_{\text{PC}} = 16,1$ Hz) ; 33,85 ; 37,00 et 37,10 (d, $J_{\text{PC}} = 1,0$ Hz) (CH_2 et CMe_3) ; 93,43 (d, $J_{\text{PC}} = 6,4$ Hz, $=\text{CH}$) ; 120,05 ; 120,23 (s large) ; 120,61 ; 121,55 (s large) (CH arom de Tip et Ar) ; 128,20 (d, $J_{\text{PC}} = 8,9$ Hz, C *ipso* de Tip) ; 135,32 (d, $J_{\text{PC}} = 76,5$ Hz, C *ipso* de Ar) ; 148,40 ; 148,54 ; 151,26 ; 153,26 ; 153,41 (d, $J_{\text{PC}} = 2,9$ Hz) 153,55 et 156,01 (C arom de Tip de Ar, $=\text{CMe}$) ; 181,77 (d, $J_{\text{CP}} = 74,3$ Hz, $\text{C}=\text{P}$).

RMN ^{31}P (CDCl_3) : δ (ppm) = 273,1 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 14,0$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 21,3$ Hz).

Spectre de masse (IE, 70 ev, m/z, %): 692 (M^+ , 10); 635 ($\text{M}^+ - t\text{-Bu}$, 100); 579 ($\text{M}^+ - 2 t\text{-Bu} + 1$, 10); 565 ($\text{M}^+ - 2 t\text{-Bu} - \text{CH}_3 + 2$, 5); 359 ($\text{Tip}(t\text{-Bu})\text{GeO-C} - 1$, 70); 277 ($\text{ArP} + 1$, 90); 57 ($t\text{-Bu}$, 100).

Analyse élémentaire : $\text{C}_{42}\text{H}_{67}\text{GeOP}$ Calc. (691,55) C, 72,95; H, 9,77%, trouvé : C, 72,81; H, 9,56%.

(b) (buta-1,3-dién-2-yloxy)(tert-butyl)(2,4,6-triisopropylphényl)germylméthylène)(2,4,6-tri-tert-butylphényl)phosphine 27

RMN ^1H (CDCl_3) : δ (ppm) = 0,62 – 1,70 (m, CHMeMe' de Tip et $t\text{-Bu}$); 2,69 - 2,86 (m, 3H, CHMeMe' de Tip); 3,70 (s, 1H, $\text{C}=\text{CHH}'$) ; 3,92 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}'\text{H}$) ; 5,01 (d, $^3J_{\text{HH}} = 10,2$ Hz,

1H, CH=CHH'); 5,67 (d, $^3J_{\text{HH}} = 16,9$ Hz, 1H, CH=CHH')(H trans par rapport CH); 6,09 (ddd, $^4J_{\text{HH}} = 1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10,2$ Hz, $^3J_{\text{HH}'} = 16,9$ Hz, CH=CHH'); 7,78 (d, $^2J_{\text{HP}} = 23,4$ Hz, 1H, CH=P); 6,91 (s, 2H, H arom de Tip); 7,27 (s, 2H, H arom de Ar).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ (ppm) = 22,74; 24,57; 25,15; 27,42 (d, $J_{\text{CP}} = 5,1$ Hz); 30,28; 30,60; 32,55; 32,88; 33,00; 33,05 et 33,15 (CHMeMe', CHMeMe' de Tip et *t*-Bu); 28,70 et 37,08 (CMe₃ de *t*-Bu); 94,44 (OC=CH₂); 112,41 (CH=CH₂); 120,63; 120,68 et 121,16 (CH arom de Tip et Ar); 128,95; (d, $J_{\text{PC}} = 7,0$ Hz, C *ipso* de Tip); 135,50 (CH₂=CH); 142,96 (d, $J_{\text{PC}} = 73,1$ Hz, C *ipso* de Ar); 148,21; 148,79; 149,58 (d, $J_{\text{CP}} = 4,3$ Hz); 151,80; 154,18 et 155,98 (C arom de Tip et Ar, CO); 169,71 (d, $J_{\text{PC}} = 87,6$ Hz, P=CH).

RMN ^{31}P (CDCl_3) : δ (ppm) = 336,0 (d, $^2J_{\text{HP}} = 23,4$ Hz).

Spectre de masse (IE, 70 ev, m/z, %): 692 (M^+ , 20); 635 ($\text{M}^+ - \text{t-Bu}$, 70); 579 ($\text{M}^+ - \text{t-Bu} + 1$, 25); 447 ($\text{M}^+ - \text{Ar}$, 90); 415 ($\text{M}^+ - \text{ArP} - 1$, 25); 57 (*t*-Bu, 100).

10) Action de l'acrylate de méthyle : formation de l'hexahydrophosphagermolophosphinoline carboxylate 28

A une solution de phosphagermaallène (1,47 mmol) refroidie à -50 °C; on ajoute 0,12 g (1,44 mmol) d'acrylate de méthyle; une coloration marron est observée immédiatement; on laisse la réaction sous agitation magnétique pendant 15 h; après retour à la température ambiante, une coloration rouge avec un précipité est observée.

L'analyse de RMN du mélange réactionnel par RMN ^{31}P montre la présence d'un seul produit à -19,9 ppm; après évaporation du solvant, élimination de LiF et recristallisation dans le pentane, on obtient des cristaux blancs (791 mg, Rdt = 76 %, PF = 205 °C) de **28**.

RMN ^1H (CDCl_3) : δ (ppm) = 0,99 – 1,16 (m, MeMe' de Tip); 1,18 et 1,22 (*p*-*t*-Bu de Ar et Ge-*t*-Bu); 1,24 – 1,41 (m, MeMe' de Tip); 1,43 (*o*-*t*-Bu de Ar); 1,53 – 2,20 (m, CH, CH₂ ou CH₃); 2,35 (ddd, $J = 4,1$ Hz, $J = 13,9$ Hz, $J = 22,7$ Hz, CH ou CH₂); 2,52; 2,81 et 3,12 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, CHMeMe'); 2,93 (t, $J = 9,3$ Hz, 1H); 6,87 – 6,95 (m, 2H, H arom de Tip); 7,16 – 7,29 (m, 2H, H arom de Ar).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : δ (ppm) = 21,45 (d, J_{CP} = 26,1 Hz); 23,92 (d, J_{CP} = 20,5 Hz); 25,49 (d, J_{CP} = 9,5 Hz); 26,46; 27,73; 30,42 (d, J_{CP} = 6,4 Hz); 31,36; 31,84; 33,30; 33,49; 33,98; 34,50; 34,84 et 35,86 (CH et CH_3); 15,78 (d, J_{CP} = 16,5 Hz); 24,54; 34,44; 34,99; 37,22 (d, J_{CP} = 1,6 Hz) et 38,07 (C de *t*-Bu et CH_2); 46,73 (d, J_{CP} = 21,1 Hz, CH); 51,36 (OCH_3); 120,84; 121,00; 121,24 et 122,25 (CH arom de Tip et Ar); 128,04 (d, J_{CP} = 37,4 Hz, C *ipso* de Ar); 131,54 (d, J_{CP} = 8,3 Hz, C *ipso* de Tip); 149,32; 150,60 ; 154,08 ; 154,82 ; 155,10 et 155,39 (C arom de Tip et Ar) ; 177,54 (d, J_{CP} = 16,2 Hz, CO).

RMN ^{31}P { 1H } ($CDCl_3$) : δ (ppm) = -19,9.

Spectre de masse (IE, 70 ev, m/z, %): 708 (M^+ , 1); 665 ($M^+ - iPr$, 1); 651 ($M^+ - t-Bu$, 20); 619 ($M^+ - t-Bu - OMe$ - 1, 2); 595 ($M^+ - 2 t-Bu + 1$, 2); 566 ($M^+ - 2 t-Bu - CO$, 8); 523 ($M^+ - 2 t-Bu - CO - iPr$, 1); 493 ($M^+ - 2 t-Bu - CO - iPr - 2Me$, 1); 364 ($M^+ - t-Bu - Ar - iPr + 1$, 15); 277 (TipGe, 20); 57 (*t*-Bu, 100).

Analyse élémentaire : $C_{42}H_{67}GeO_2P$, Calc. C 71,30%, H 9,54%, trouvé : C 71,18%, H 9,57%.

11) Action du disulfure de carbone sur le phosphagermaallène : formation de l'indéno-1,3,5-thiaphosphagermolane-2-thione 29

0,11 g (1,49 mmol) de disulfure de carbone est ajouté à une solution de phosphagermaallène (1,47 mmol) à -50 °C; une coloration marron est observée immédiatement; on laisse la réaction sous agitation magnétique pendant 15 h après retour à la température ambiante; une coloration rouge-noir est alors observée.

L'analyse de RMN du mélange réactionnel par RMN du ^{31}P montre la présence d'un produit majoritaire à 64 ppm; après évaporation du solvant élimination de LiF et recristallisation dans le pentane, on obtient des cristaux roses (715 mg, Rdt = 69 %, PF = 228 °C) de **29**.

RMN 1H ($CDCl_3$) : δ (ppm) = 0,58 (s, 3H, Me de Tip); 1,02 (d, 3H, Me de Tip, $^4J_{HP}$ = 1,9 Hz); 1,14 (d, 6H, $^3J_{HH}$ = 6,9 Hz, $CHMeMe'$); 1,26 et 1,27 (2d, 2 x 3H, $^3J_{HH}$ = 6,7 Hz, $CHMeMe'$); 1,24 (2s, 2 x 9H, *p-t*-Bu de Ar ou *t*-BuGe), 1,36 et 1,43 (2s, 2 x 9H, *o-t*-Bu de Ar); 2,55 et 2,81 (2 sept, 2 x 1H, $^3J_{HH}$ = 6,8 Hz); 3,19 (d, 1H, $^2J_{HP}$ = 10,3 Hz, P-CH); 6,79 et

6,97 (2s, 2 x H, H arom de Tip); 7,35 (dd, $^3J_{HH} = 1,9$ Hz, $^4J_{HP} = 5,1$ Hz, 1H, H arom de Ar) ; 7,40-7,42 (m, 1H, H arom de Ar).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : δ (ppm) = 22,73; 23,25; 24,08; 24,83; 25,00; 28,56; 30,10; 32, 74; 32,82; 33,29; 33,55; 37,45; 37,57; 39,05 (CH_3 de *t*-Bu, CH et CH_3 de Tip); 29,37; 33,81; 38,42 (d, $J_{PC} = 7,8$ Hz); 39,05 (CMe_3); 45,00 (d, $J_{CP} = 22,5$ Hz, $CMeMe'$); 53,88 (d, $J_{CP} = 35,2$ Hz, P-CH); 118,44 et 120,77 (CH arom de Tip); 122,75 (d, $J_{PC} = 15,1$ Hz, CH arom de Ar); 125,37(d, $J_{PC} = 3,4$ Hz, CH arom de Ar); 127,33 (d, $J_{CP} = 23,7$ Hz, C *ipso* de Ar); 131,37(d, $J_{CP} = 1,2$ Hz, C *ipso* de Tip); 150,89 (d, $J_{PC} = 2,8$ Hz); 151,19; 151,82; 153,77 (d, $J_{PC} = 6,9$ Hz); 156,30; 158,9 (d, $J_{PC} = 34,4$ Hz) (C arom); 247,79 (d, $J_{PC} = 55$ Hz, P-C=S).

RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : δ (ppm) = 64,2.

Spectre de masse (IE, 70 ev, m/z, %): 698 (M^+ , 1); 641 ($M^+ - t-Bu$, 90); 625 ($M^+ - t-Bu - Me - 1$, 1); 582 ($M^+ - iPr - t-Bu - Me - 1$, 1); 565 ($M^+ - t-Bu - CS_2$, 2); 509 ($M^+ - 2 t-Bu - CS_2$, 2) ; 479 ($M^+ - 2 t-Bu - CS_2 - 2 Me$, 15); 437 ($M^+ - 2 t-Bu - CS_2 - 2 Me - iPr + 1$, 1); 57 (*t*-Bu, 100).

Analyse élémentaire : $C_{39}H_{61}GePS_2$ Calc. C 67,15%, H 8,81%, trouvé : C 67,22%, H 8,89%.

Conditions de résolution des structures

Les données ont été recueillies sur un diffractomètre Bruker AXS 1000 à basse température en utilisant un cristal couvert d'huile, avec une radiation Mo-K α ($\lambda = 0,71073$ Å). La structure a été résolue par les méthodes directes (SHELX-97) ²⁹et affinée en utilisant la méthode des moindres carrés sur F au moyen de SHELX-97 ³⁰.

Données cristallographiques pour les séléna-et telluragermiranes 17 et 19

	17	19
Formule	$C_{38} H_{61} Ge P Se$	$C_{38} H_{61} Ge P Te$
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	700,39	749,03
Dimension du cristal (mm^3)	0,05 x 0,05 x 0,02	0,10 x 0,10 x 0,08
Système cristallin	Triclinique	Monoclinique
Groupe spatial	P-1	P2(1)/n
a (Å)	9,5150(7)	10,0341(3)
b (Å)	11,9218(8)	22,9800(8)
c (Å)	17,9886(13)	17,4571(6)
α (°)	83,207(5)	90
β (°)	79,623(4)	103,726(3)
γ (°)	74,832(4)	90
Volume Å ³	1931,8(2)	3910,4(2)
Z	2	4
Densité (calc) (Mg/m^3)	1,204	1,272
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	1,799	1,578
F(000)	740	1552
Température (K)	193(2) K	173(2)
Données / contraintes / paramètres	6493 / 78 / 414	6595 / 21 / 405
Domaine h	$-11 \leq h \leq 11$	$-9 \leq h \leq 11$
k	$-13 \leq k \leq 14$	$-23 \leq k \leq 27$
l	$-21 \leq l \leq 21$	$-18 \leq l \leq 20$
Domaine θ (°)	5,15 à 24,71	5,13 à 24,71
Réflexions mesurées	18024	30121
Réflexions indépendantes	6493 [R(int) = 0,1888]	6595 [R(int) = 0,1622]
R final [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0530, wR2 = 0,0692	R1 = 0,0514, wR2 = 0,0935
R (toutes les données)	R1 = 0,2339, wR2 = 0,1032	R1 = 0,1396, wR2 = 0,1223
$\Delta\rho$ final (min/max) ($e/\text{\AA}^3$)	0,347 / -0,340	0,561 / -0,795

**Données cristallographiques pour les méthylènthioxophosphorane et
méthylènesélénophosphoranes 12 et 18**

	12	18
Formule	$C_{38}H_{61}GeP S_{1.30}$	$C_{38}H_{61}GeP Se_2$
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	663,11	779,35
Dimension du cristal (mm ³)	0,20 x 0,20 x 0,10	0,20 x 0,15 x 0,15
Système cristallin	Triclinique	Monoclinique
Groupe spatial	P-1	P2(1)/n
a (Å)	9,4238(2)	11,5239(2)
b (Å)	11,8001(2)	19,3680(3)
c (Å)	18,1405(4)	17,6620(3)
α (°)	83,4980(10)	90
β (°)	81,0190(10)	94,6660(10)
γ (°)	75,3970(10)	90
Volume Å ³	1922,39(7)	3929,00(11)
Z	2	4
Densité (calc) (Mg/m ³)	1,146	1,318
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,932	2,696
F(000)	714	1616
Température (K)	193(2)	193(2)
Données / contraintes / paramètres	7724 / 184 / 457	7979 / 36 / 422
Domaine h	-11 ≤ h ≤ 11	-14 ≤ h ≤ 14
k	-14 ≤ k ≤ 14	-24 ≤ k ≤ 24
l	-18 ≤ l ≤ 22	-22 ≤ l ≤ 22
Domaine θ (°)	5,14 à 26,37	5,12 à 26,37
Réflexions mesurées	24539	45598
Réflexions indépendantes	7724 [R(int) = 0,0425]	7979 [R(int) = 0,0515]
R final [I > 2 σ (I)]	R1 = 0,0407, wR2 = 0,0915	R1 = 0,0472, wR2 = 0,1215
R (toutes les données)	R1 = 0,0604, wR2 = 0,0998	R1 = 0,0685, wR2 = 0,1325
$\Delta\rho$ final (min/max) (e/Å ³)	0,387 / -0,305	0,637 / -1,446

Données cristallographiques pour les oxagermétanes 24 et 25

	24	25
Formule	$C_{47}H_{69}GeOP$	$C_{42}H_{67}GeOP$
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	752,57	690,51
Dimension du cristal (mm^3)	0,60 x 0,40 x 0,40	0,60 x 0,40 x 0,40
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe spatial	C2/c	P2(1)/n
a (Å)	37,647(14)	a = 10,2392(6)
b (Å)	b = 9,876(4)	b = 15,4743(10)
c (Å)	c = 29,559(17)	c = 25,5101(16)
α (°)	90	90
β (°)	127,753(4)	92,9920(10)
γ (°)	90	90
Volume Å ³	8689(7)	4036,4(4)
Z	8	4
Densité (calc) (Mg/m^3)	1,151	1,136
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	0,774	0,827
F(000)	3240	1492
Température (K)	173(2)	173(2)
Données / contraintes / paramètres	4473 / 85 / 495	9957 / 0 / 425
Domaine h	$-37 \leq h \leq 34$	$-13 \leq h \leq 13$
k	$-9 \leq k \leq 9$	$-20 \leq k \leq 20$
l	$-29 \leq l \leq 29$	$-34 \leq l \leq 30$
Domaine θ (°)	5,13 à 20,82	5,11 à 28,28
Réflexions mesurées	18893	51601
Réflexions indépendantes	4473 [R(int) = 0,1194]	9957 [R(int) = 0,0316]
R final [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,1247, wR2 = 0,2568	R1 = 0,0315, wR2 = 0,0796
R (toutes les données)	R1 = 0,1526, wR2 = 0,2680	R1 = 0,0454, wR2 = 0,0876
$\Delta\rho$ final (min/max) ($e/\text{\AA}^3$)	0,541 / -0,995	0,814 / -0,220

Données cristallographiques pour l'oxagermine 26

	26
Formule	$C_{42} H_{67} Ge O P$
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	691,52
Dimension du cristal (mm^3)	0,20 x 0,20 x 0,10
Système cristallin	Triclinique
Groupe spatial	P-1
a (Å)	10,0287(4)
b (Å)	14,7045(5)
c (Å)	14,8994(6)
α (°)	102,737(2)
β (°)	106,859(2)
γ (°)	98,330(2)
Volume Å ³	1999,02(13)
Z	2
Densité (calc) (Mg/m^3)	1,149
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	0,835
F(000)	748
Température (K)	173(2)
Données / contraintes / paramètres	8110 / 0 / 425
Domaine h	$-12 \leq h \leq 12$
k	$-18 \leq k \leq 17$
l	$-18 \leq l \leq 16$
Domaine θ (°)	5,18 à 26,37
Réflexions mesurées	15929
Réflexions indépendantes	8110 [R(int) = 0,0552]
R final [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0463, wR2 = 0,0879
R (toutes les données)	R1 = 0,0835, wR2 = 0,1006
$\Delta\rho$ final (min/max) ($e/\text{\AA}^3$)	0,501 / -0,566

Données cristallographiques pour les dérivés tricycliques 28 et 29

	28	29
Formule	$C_{42}H_{67}GeO_2P \cdot \frac{1}{2}Et_2O$	$C_{39}H_{61}GePS_2$
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	744,58	697,56
Dimension du cristal (mm ³)	0,20 x 0,10 x 0,05	0,20 x 0,20 x 0,05
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinic
Groupe spatial	P2(1)/c	P2(1)/c
a (Å)	14,8991(4)	10,5181(2)
b (Å)	18,2616(5)	16,4772(3)
c (Å)	16,6892(4)	22,5110(5)
α (°)	90	90
β (°)	104,424(2)	97,569(2)
γ (°)	90	90
Volume Å ³	4397,7(2)	3867,36(13)
Z	4	4
Densité (calc) (Mg/m ³)	1,125	1,198
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,766	0,966
F(000)	1612	1496
Température (K)	173(2)	193(2)
Données / contraintes / paramètres	7975 / 118 / 506	7859 / 12 / 431
Domaine h	$-17 \leq h \leq 17$	$-13 \leq h \leq 13$
k	$-22 \leq k \leq 20$	$-20 \leq k \leq 20$
l	$-20 \leq l \leq 20$	$-28 \leq l \leq 28$
Domaine θ (°)	5,13 à 25,35	0,9533 à 0,8302
Réflexions mesurées	43164	51854
Réflexions indépendantes	7975 [R(int) = 0,0937]	7859 [R(int) = 0,1084]
R final [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0422, wR2 = 0,0831	R1 = 0,0410, wR2 = 0,0795
R (toutes les données)	R1 = 0,0803, wR2 = 0,0967	R1 = 0,0792, wR2 = 0,0926
$\Delta\rho$ final (min/max) (e/Å ³)	0,335 / -0,272	0,357 / -0,331

Bibliographie

- 1 - Hirotsu, K.; Okamoto, A.; Toyota, K.; Yoshifuji, M. *Heteroatom. Chem.* **1990**, *1*, 251.
- 2 - Yoshifuji, M. *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* **1993**, *74*, 373 (Proceedings of the XVth International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, Caen, France, 1992).
- 3 - Karsch, H. H.; Reisacher, H.-U. *Phosphorus Sulfur* **1988**, *36*, 213.
- 4 - (a) Toyota, K.; Yoshifuji, M.; Hirotsu, K. *Chem. Lett.* **1990**, 643.
(b) Toyota, K.; Ishikawa, Y.; Yoshifuji, M.; Okada, K.; Hosomi, K.; Hirotsu, K. *Chem. Lett.* **1991**, 2113.
- 5 - Kishikawa, K.; Tokitoh, N.; Okazaki, R. *Organometallics* **1997**, *16*, 5127.
- 6 - Petrar, P. M.; Nemes, G.; Silaghi-Dumitrescu, I.; Ranaivonjatovo, H.; Gornitzka.; H, Escudié, J. *Chem. Commun.* **2007**, 4149.
- 7 - Quelques méthylènthioxophosphoranes $R-P(=S)=C<$ ont déjà été mis en évidence par réaction de piégeage ou stabilisés comme monomères; pour une revue, voir :
(a) Odinets, I. L.; Vinogradova, N. M.; Mastryukova, T. A. *Russ. Chem. Rev.* **2003**, *72*, 787.
Voir également :
(b) Deschamps, E.; Mathey, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1214.
(c) Cox, C. D.; Harger, M. J. P. *J. Chem. Res. (S)* **1998**, 578.
(d) Qian, H.; Gaspar, P. P.; Rath, N. P. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *585*, 167.
(e) Harger, M. J. P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2002**, *2*, 489.
(f) Niecke, E.; Wildbrecht, D. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 72.
(g) Van Der Knaap, Th. A.; Klebach, Th. C.; Lourens, R.; Vos, M.; Bickelhaupt, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4026.
(h) Van Der Knaap, Th. A.; Bickelhaupt, F. *Tetrahedron* **1983**, *39*, 3189.
(i) Caira, M.; Neilson, R. H.; Watson, W. H.; Wisian-Neilson, P.; Xie, Z. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 698.
(j) Toyota, K.; Shimura, K.; Takahashi, H.; Yoshifuji, M. *Chem. Lett.* **1994**, 1927.
(k) Toyota, K.; Takahashi, H.; Shimura, K.; Yoshifuji, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 141.

-
- (l) Yoshifuji, M.; Takahashi, H.; Shimura, K.; Toyota, K.; Hirotsu, K.; Okada, K. *Heteroat. Chem.* **1997**, *8*, 375.
- (m) Nakamura, A.; Kawasaki, S.; Toyota, K.; Yoshifuji, M. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 70.
- 8 - (a) Tsumuraya, T.; Sato, S.; Ando, W. *Organometallics* **1989**, *8*, 161.
(b) Ando, W.; Tsumuraya, T. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3251.
(c) Ando, W.; Tsumuraya, T. *Organometallics* **1989**, *8*, 1467.
- 9 - Baines, K. M.; Stibbs, W. G. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 157.
- 10 - Andrianarison, M.; Couret, C.; Declercq, J.-P.; Dubourg, A.; Escudié, J.; Ranaivonjatovo, H.; Satgé, J. *Organometallics* **1988**, *7*, 1545.
- 11 - Tsumuraya, T.; Sato, S.; Ando, W. *Organometallics* **1990**, *9*, 2061.
- 12 - (a) Tsumuraya, T.; Sato, S.; Ando, W. *Organometallics* **1988**, *7*, 2015.
(b) Tsumuraya, T.; Kabe, Y.; Ando, W. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1159.
- 13 - (a) Asmus, S. M. F., Bergsträsser, U.; Regitz, M. *Synthesis* **1999**, 1642.
(b) Asmus, S. M. F., Seeber, G.; Bergsträsser, U.; Regitz, M. *Heteroatom. Chem.* **2001**, *12*, 406.
(c) Francis, M.D.; Jones, C.; Morley, C. P. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3815.
(d) Francis, M. D.; Hibbs, D. E.; Hitchcock, P. B.; Hursthouse, M. B.; Jones C.; Mackewitz, T.; Nixon, J. F.; Nyulaszi, L.; Regitz, M.; Sakarya, N. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *580*, 156.
- 14 - Francis, M. D. Jones, C.; Junk, P. C.; Roberts, J. L. *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1997**, *23*, 130.
- 15 - Parveen, S.; Kilian, P.; Slawin, A. M. Z.; Woollens, J. D. *Dalton Trans.* **2006**, 2586.
- 16 - El Harouch, Y.; Gornitzka, H.; Ranaivonjatovo, H.; Escudié, J. *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *643*, 202.
- 17 - Goede, S. J.; Bickelhaupt, F. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2677.
- 18 - Lazraq, M.; Couret, C.; Escudié, J.; Satgé, J.; Draeger, M. *Organometallics* **1991**, *10*, 1771.
- 19 - (a) Lutsenko, I. F.; Foss, V. L.; Semenenko, N. M. *Zh. Obshch. Khim.* **1969**, *39*, 1174.
(b) Semenenko, N. M.; Foss, V. L.; Lutsenko, I. F. *Zh. Obshch. Khim.* **1971**, *41*, 2468.
- 20 - Wiberg, N.; Wagner, G. *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1467.
- 21 - Batcheller, S. A.; Masamune, S. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3383.

- 22 - Fink, M. J.; De Young, D. J.; West, R.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1070.
- 23 - Pour une revue voir : Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
- 24 - a) David, M.-A.; Alexander, J. B.; Glueck, D. S.; Yap, G. P. A.; Liable-Sands, L. M.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **1997**, *16*, 378.
(b) David, M.-A.; Paisner, S. N.; Glueck, D. S. *Organometallics* **1995**, *14*, 17.
(c) Yoshifuji, M.; Sato, T.; Inamoto, N. *Chem. Lett.* **1988**, 1735.
(d) Cowley, A. H.; Gabbai, F.; Schluter, R.; Atwood, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3142.
(e) Yoshifuji, M.; Niitsu, T.; Toyota, K.; Inamoto, N.; Karsch, H. H.; Reisacher, H.-U. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 333.
- 25 - Pour une revue voir : Escudié, J.; Ranaivonjatovo, H.; Rigon, L. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3639.
- 26 - Goumri-Magnet, S.; Polishchuk, O.; Gornitzka, H.; Marsden, C. J.; Baceiredo, A.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3727.
- 27 - Lazraq, M.; Escudié, J.; Couret, C.; Satgé, J.; Soufiaoui, M. *Organometallics* **1992**, *11*, 555.
- 28 - Trommer, M.; Miracle, G. E.; Eichler, B. E.; Powell, D. R.; West, R. *Organometallics* **1997**, *16*, 5737.
- 29 - Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467.
- 30 - Sheldrick, G. M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.

Composés	N°	Composés	N°	Composés	N°
$\text{ArP}=\text{C}=\text{CPh}_2$	1		<u>11</u>		21
$\left[\text{ArP}=\text{C}=\text{CPh}_2 \right]$	2		<u>12</u>		22
	3		13		<u>23</u>
	4		14		<u>24</u>
	5		15		<u>25</u>
	6		<u>16</u>		<u>26</u>
	7		<u>17</u>		<u>27</u>
	8		<u>18</u>		<u>28</u>
	9		<u>19</u>		<u>29</u>
	10		20		

Produits nouveaux : **N°**

Chapitre IV

*Synthèse de phosphasilapropènes précurseurs
potentiels de phosphilaallènes $-P=C=Si<$*

Introduction

Nous avons décrit dans les deux chapitres précédents la synthèse et l'étude du premier phosphagermaallène stable. Il était donc tentant d'essayer d'obtenir son analogue silicié à savoir un phosphasilaallène $-P=C=Si<$.

Après un rappel bibliographique situant l'état des recherches dans ce domaine nous présentons dans ce chapitre la synthèse et les données physico-chimiques, notamment l'étude cristallographique par rayons X de deux phosphasilapropènes précurseurs potentiels de nouveaux phosphasilaallènes.

A. Rappels bibliographiques

I. Synthèse du premier phosphasilaallène $ArP=C=Si(Ph)Tip$ 1

Un seul 1,3-phosphasilaallène, $ArP=C=Si(Ph)Tip$ (Ar = 2,4,6-tri-*tert*-butylphényle, Tip = 2,4,6-triisopropylphényle) a été décrit dans la littérature à ce jour¹.

Il a été préparé par déshalogénéation du dichlorophosphasilapropène correspondant, $ArP=C(Cl)-Si(Cl)PhTip$, par $t-BuLi$. Le lithien intermédiaire, formé par une réaction d'échange lithium-chlore à $-80\text{ }^{\circ}C$, a été observé par spectroscopie de RMN du ^{31}P ($\delta = 417,6\text{ ppm}$) et se décompose vers $-60\text{ }^{\circ}C$ par élimination de chlorure de lithium pour former la double liaison $Si=C$ contigüe à la double liaison $P=C$.

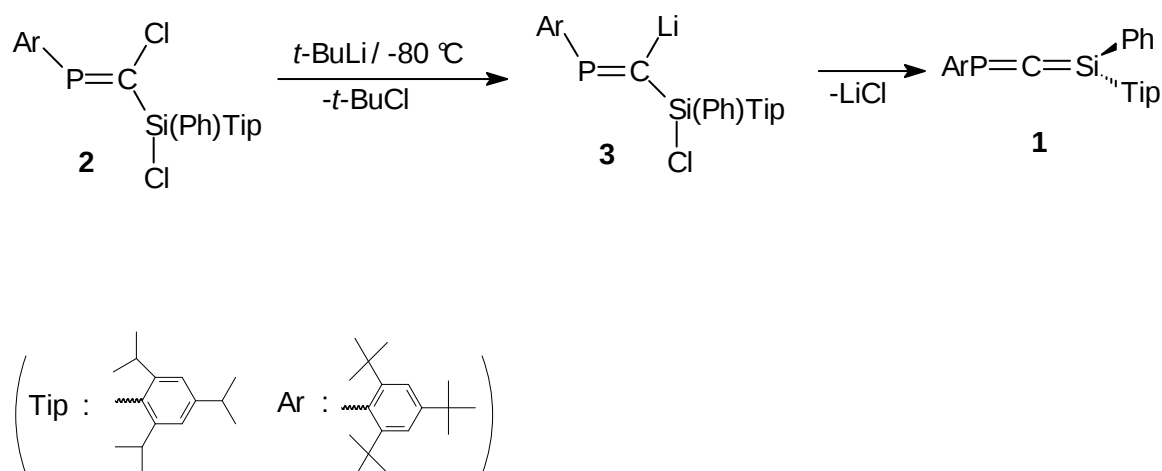


Schéma 1 : synthèse de $ArP=C=Si(Ph)Tip$

La structure phosphasilaallène a été établie par les déplacements chimiques caractéristiques à champs faibles en spectroscopie de RMN du ^{31}P ($\delta = 288,7\text{ ppm}$), du ^{13}C ($\delta = 269,1\text{ ppm}$, $^1J_{CP} = 45,8\text{ Hz}$ pour le C allénique) et du ^{29}Si ($75,7\text{ ppm}$, $^2J_{SiP} = 18,3\text{ Hz}$). Ces déplacements chimiques en phosphore et carbone sont comparables à ceux rapportés pour des hétérophosphaallènes $-P=C=E$ ($E = Ge, P, As$) comportant un élément électropositif (tableau 1).

Tableau 1 : Données de RMN de quelques phosphaaillènes

-P=C=E<	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{sp}}$ (ppm) $^1J_{\text{PC}}$ (Hz)	Références
ArP=C=GeMes ₂	240,0	280,9 (54,7)	2
ArP=C=PAr	141,7	276,2 (58,0)	3
ArP=C=CPh ₂	71,7	237,6 (26,6)	4
ArP=C=O	- 207,4	-	5
ArP=C=NPh	- 106,2	209,4 (27,4)	6

Les signaux de RMN du ^{13}C et du ^{29}Si de **1** sont légèrement déblindés par comparaison avec ceux des silaallènes stables préparés par West (tableau 2). Par contre un pic à champ beaucoup plus fort ($\delta^{29}\text{Si} = 13,1$ ppm) a été observé pour le silaallène Tip₂Si=C=C(Ph)*t*-Bu porteur de deux groupes aromatiques sur le silicium ⁷.

Tableau 2 : Données de RMN de quelques silaallènes

	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm)	Références
Ar(Ad)Si=C=CR ₂ (CR ₂ : fluorénylidène Ad : adamantyle)	225,7	48,4	8
Ar(<i>t</i> -Bu)Si=C=CPh ₂	227,9	58,6	7,9
Ar(<i>t</i> -Bu)Si=C=C(Ph) <i>t</i> -Bu	216,3	55,1	7,9
Tip ₂ Si=C=C(Ph) <i>t</i> -Bu	223,6	13,1	7

Les valeurs des constantes de couplage $^1J_{\text{PC}}$ (45,8 Hz) et $^2J_{\text{SiP}}$ (18,3 Hz) relativement faibles par rapport à celles observées dans le dichlorophosphasilapropène **2** ($^1J_{\text{PC}} = 86$ Hz, $^2J_{\text{SiP}} = 54,7$ Hz) sont un argument supplémentaire en faveur de la structure allénique. En effet les tableaux 3 et 4 ci-dessous montrent une diminution notable des constantes de couplages $^1J_{\text{PC}}$ et $^2J_{\text{PP}}$ dans des structures phosphaailléniques –P=C=C< ou –P=C=P– comparées à celles relevées pour des phosphaaalcènes –P=C(R)-CR₃ ou –P=C(R)-P<.

Tableau 3 : Constantes de couplage $^1J_{PC}$ de quelques phosphaalènes et phosphaalènes.

		$^1J_{PC}$ (Hz)	Références
phosphaalènes	ArP=C=C(H)t-Bu	28,7	10
	ArP=C=C(H)Me	27,9	10
phosphaalènes	ArP=C(H)-P(Ot-Bu)Ar	70	11
	ArP=C(OSiMe ₂ t-Bu)-P(H)Ar	40,3	12

Tableau 4 : Constantes de couplage $^2J_{PP}$ de quelques diphosphaalènes et diphosphaalènes.

		$^2J_{PP}$ (Hz)	Références
diphosphaalènes	ArP=C=PTsi (Tsi : (Me ₃ Si) ₃ C)	4,6	13
	ArP=C=PAa (Aa : 2,4,6-(EtMe ₂ C) ₃ C ₆ H ₂)	18,5	14
diphosphaalènes	ArP=C(H)-P(Ot-Bu)Ar	195	11
	ArP=C(Cl)-P(H)Ar	109,9	4
	ArP=C(H)-P(Me)Ar	156	15

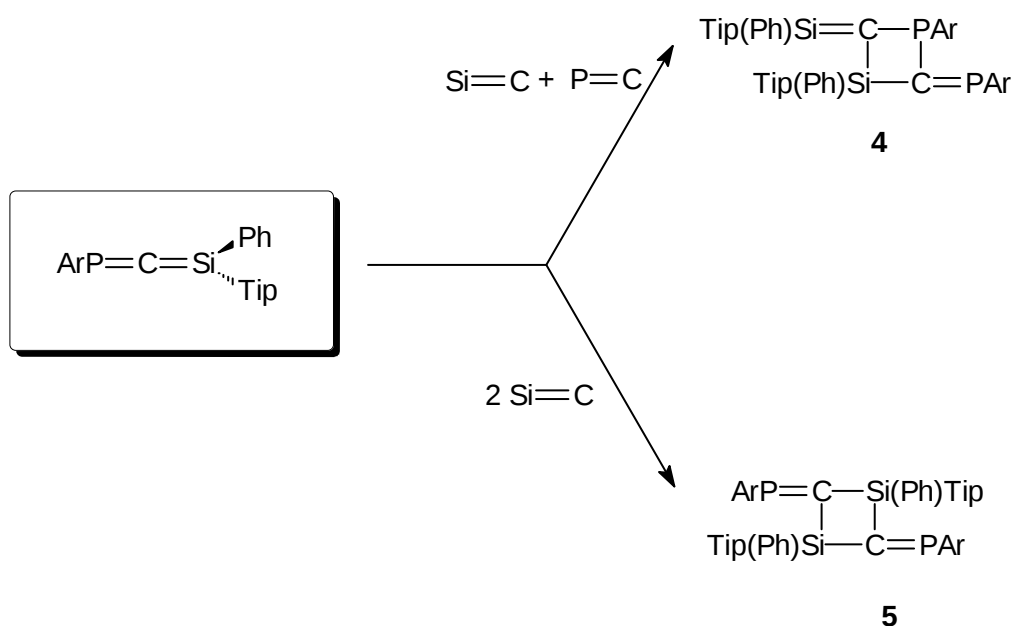
Le comportement chimique de **1** conforte sa structure d'hétéroallène.

1) Dimérisation

Au-dessus de -30 °C, le phosphasilaallène **1** se dimérise selon deux voies :

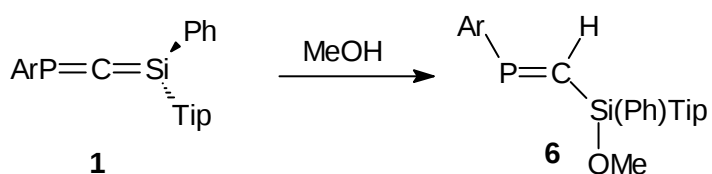
- une cycloaddition tête-queue par deux doubles liaisons Si=C (dimère **5** prépondérant).
- une cycloaddition entre une double liaison P=C et une double liaison Si=C (dimère **4**).

Le rapport entre ces deux dimères **4** et **5** est d'environ 40/60.



2) Addition de méthanol

Une addition chimiosélective et régiosélective de méthanol sur la double liaison $Si=C$ conduit au méthoxyphosphasilapropène **6** à liaison $Si-O$ conformément à la polarité $Si^{\delta+}=C^{\delta-}$. La valeur de la constante de couplage $^2J_{PH}$ de 23,5 Hz indique que le seul isomère formé est de configuration *E*.



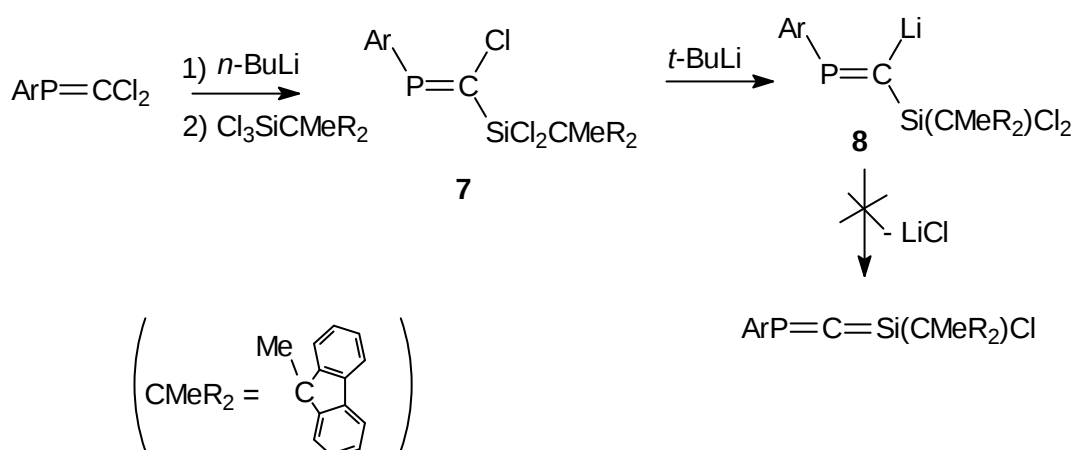
En effet la constante de couplage $^2J_{PH}$ dans l'isomère *E* (24,7 Hz) de $ArP=C(H)SiMe_3$ de structure très voisine est plus grande que dans l'isomère *Z* (18,0 Hz).

La règle « Cis » (la constante de couplage est plus grande pour le noyau en position cis par rapport au doublet du phosphore) ne s'applique pas d'après les conclusions de Bickelhaupt^{16b} quand l'autre élément en trans est de plus faible électronégativité : c'est le cas du méthoxyphosphasilapropène **6** où le silicium plus électropositif que l'hydrogène est en cis par rapport à la paire libre.

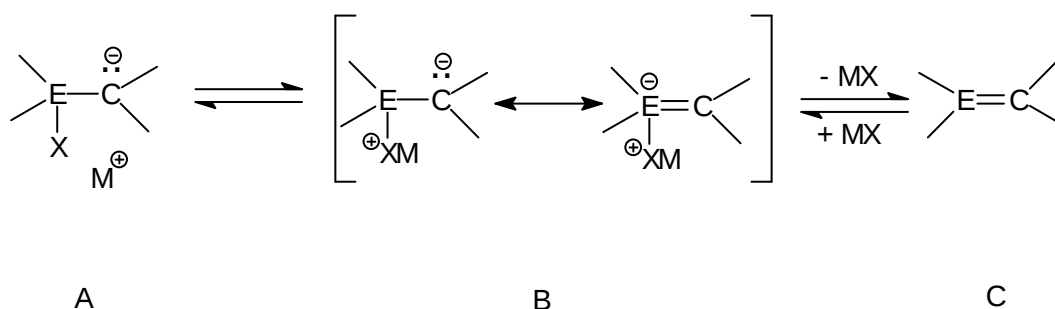
II. Essai de synthèse du chlorophosphasilaallène $ArP=C=Si(CMeR_2)Cl$

Dans le but d'obtenir un phosphasilaallène fonctionnalisable, G. Nemes a tenté de synthétiser un phosphasilaallène porteur d'un atome de chlore sur le silicium.

En fait, la méthode de déshalogénéation par un organolithien a été appliquée sans succès au trichlorophosphasilapropène $ArP=C(Cl)-SiCl_2CMeR_2$ ($CMeR_2$ = 9-Me-9-fluorényle). Le lithien correspondant, même chauffé au reflux du toluène, ne perd pas $LiCl$ pour conduire au chlorophosphasilaallène souhaité¹⁷.



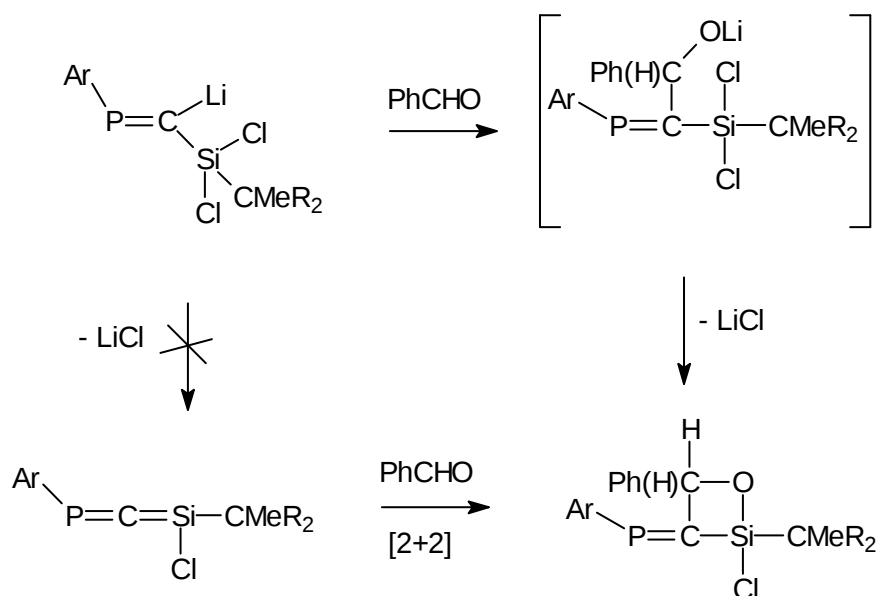
Des études théoriques au niveau RHF/6-31+G** sur l'anion $[Cl_{3-x}H_xSi-C=PH]^-$ ont montré que la charge négative sur le carbone augmente avec le nombre de chlores sur le silicium. La présence de deux chlores sur l'atome de silicium stabilise suffisamment le carbanion en α et déplace alors l'équilibre vers la forme **A**; ceci défavorise donc selon Wiberg la β -élimination de LiX pour former une double liaison $Si=C$ qui implique les intermédiaires dipolaires **B**¹⁸.



La formation de **8** est révélée par l'apparition en RMN ^{31}P d'un signal à champ plus faible (441,4 ppm au lieu de 328,1 ppm) qui indique que le carbone lié au phosphore est porteur d'un groupe très électropositif.

Par ailleurs, des calculs au niveau RHF 13-21G* sur la molécule modèle $\text{Cp}'\text{Cl}_2\text{SiC}(\text{Li})=\text{PAr}$ ($\text{Cp}' = 1\text{-méthylcyclopentadiényle}$) révèlent de fortes interactions électrostatiques entre le lithium et les deux systèmes π (Ar et Cp') dans le conformère le plus stable. Ces interactions imposent à la molécule une géométrie défavorable à la perte de LiCl . Une telle interaction a été mise en évidence dans l'étude cristallographique du composé $\text{Ar}'\text{SiF}_2\text{-PLiSiMe}_3$ ($\text{Ar}' = 2,6\text{-bis}(2,4,6\text{-triméthylphényl})\text{phényle}$) et explique la non-élimination de LiF pour former la double liaison $\text{Si}=\text{P}^{19}$.

G. Nemes a pu cependant montrer que le chlorosilyllithium **8** pouvait être considéré, tout au moins dans certains types de réactions, comme un équivalent synthétique du phosphasilaallène recherché. Ainsi, par action du benzaldéhyde, un cycle à quatre chaîons oxasilétane a été obtenu, probablement selon le schéma réactionnel suivant :



On peut penser que le phosphasilaallène réagirait avec le benzaldéhyde selon une réaction de cycloaddition $[2+2]$ pour conduire au cycle à quatre chaîons correspondant. A l'appui de cette hypothèse il y a, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la réaction de cycloaddition entre la double liaison $\text{Ge}=\text{C}$ du phosphagermaallène $-P=\text{C}=\text{Ge}<$ et le benzaldéhyde qui conduit à un cycle à quatre chaîons.

B. Tentatives de synthèse d'un nouveau phosphasilaallène

I. Synthèse des précurseurs

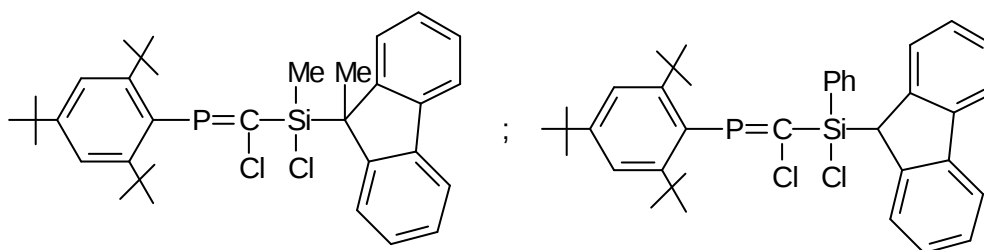
1) Considérations générales

La dimérisation facile du phosphasilaallène $\text{ArP}=\text{C}=\text{Si}(\text{Ph})\text{Tip}$ montre que la protection stérique autour du silicium n'est pas suffisante pour stabiliser la molécule. Nous avons donc cherché à introduire sur le silicium des groupements plus encombrants afin d'obtenir à température ambiante des phosphasilaallènes à l'état monomère pour déterminer leurs propriétés géométriques et chimiques.

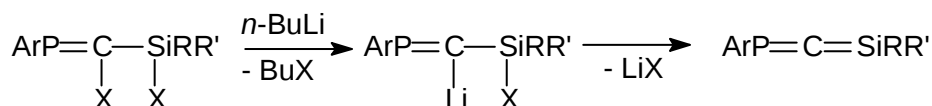
Nous avons plus particulièrement pensé au groupement fluorényle CR_2 (trois cycles accolés) qui à côté de ses propriétés stériques facilite la cristallisation des dérivés obtenus, en nous basant sur deux stratégies distinctes :

- substituer le silicium par deux groupements alkyles dont un méthyle,
- substituer le silicium par un alkyle et un groupement aromatique comme le phényle.

Nous avons donc préparé les deux précurseurs potentiels de phosphasilaallènes suivants:



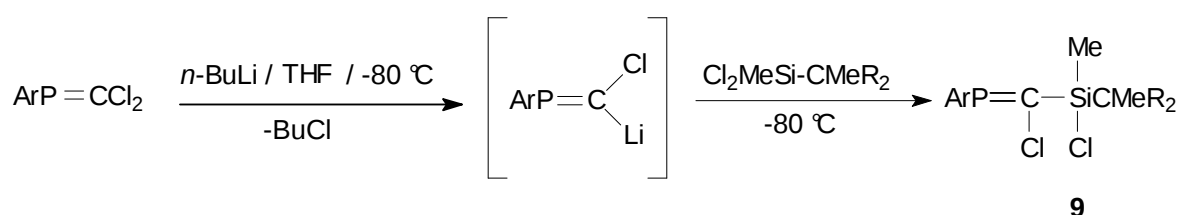
La synthèse des phosphasilaallènes se ferait ensuite par la déshalogénation des phosphasilapropènes par un lithien, la première étape consistant en un échange halogène/lithium à basse température suivie de l'élimination de LiX .



2) Synthèse de $ArP=C(Cl)-Si(Cl)MeCMeR_2$ **9** et $ArP=C(Cl)-Si(Cl)PhCHR_2$ **11**

La préparation du phosphasilapropène **9** a été réalisée en suivant une méthode analogue à celle décrite par Bickelhaupt pour la synthèse de $ArP=C(Cl)SiMe_3$ ¹⁶.

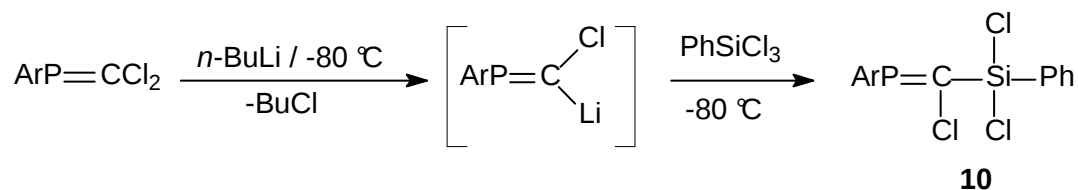
L'addition d'un équivalent molaire de *n*-butyllithium à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ au dichlorophosphaalcène $ArP=CCl_2$ conduit à la formation du lithien $ArP=C(Cl)Li$ qui réagit à son tour avec le dichlorométhyl(9-méthylfluorenyl)silane pour donner le phosphasilapropène **9** attendu :



L'analyse par spectroscopie de RMN du ^{31}P du mélange réactionnel montre la formation exclusive du dérivé attendu avec un signal à 316.9 ppm. Un tel déplacement chimique vers les champs plus faibles par rapport à celui du dichlorophosphaalcène $ArP=CCl_2$ de départ est caractéristique de l'enchaînement $P=CX-M$ (M = élément électropositif). En effet, les phosphaalènes présentent des déplacements chimiques aux alentours de 200 – 300 ppm lorsque le carbone est substitué par deux groupes alkyles ou aryles, à environ 300 – 350 ppm quand le carbone est lié à un atome de silicium et à champ encore plus faible vers 350 – 400 ppm avec deux groupes silyles attachés au carbone.

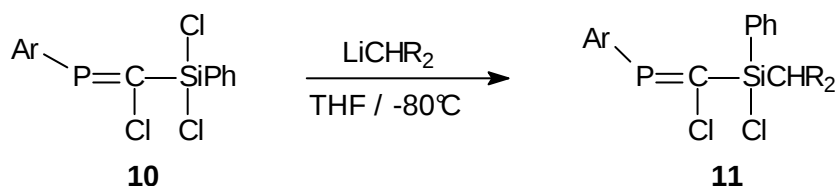
La présence de satellites dus au couplage avec l'isotope 29 du silicium ($^2J_{\text{PSi}}$: 41,2 Hz) confirme l'enchaînement $P=C(X)-Si(X)R_2$. Le spectre de RMN du ^{29}Si du phosphasilapropène **9** présente un doublet à 12,2 ppm ($^2J_{\text{PSi}}$ = 41,2 Hz) dans la zone attendue pour de tels composés.

Alternativement au précédent mode de synthèse d'un fluorénylphosphapropène qui consiste en un couplage du lithien $P=CLi$ avec un fluorénylsilane, le groupement fluorényle peut également être fixé sur l'atome de silicium ultérieurement à la condensation de $P=C(Cl)Li$ avec le phényltrichlorosilane.



L'analyse par RMN du ^{31}P montre la formation unique de **10** avec un déplacement à 321 ppm ($^2J_{\text{PSi}} = 55,5\text{ Hz}$).

Après purification de **10** par recristallisation dans le pentane, nous l'avons couplé avec LiCHR_2 pour former le phosphasilapropène souhaité :



L'analyse du mélange réactionnel par spectroscopie de RMN du ^{31}P montre la formation du dérivé attendu avec un signal à 322 ppm; le phosphasilapropène **11** a été purifié par une recristallisation fractionnée dans le pentane à $-20\text{ }^\circ\text{C}$.

Pour les deux dérivés **9** et **11**, un seul isomère est obtenu. Il est cependant difficile avec seulement la RMN, de déterminer duquel il s'agit.

II. Etudes cristallographiques de **9** et **11**

Les paramètres géométriques des deux phosphasilapropènes **9** et **11** ont été obtenus par une étude cristallographique.

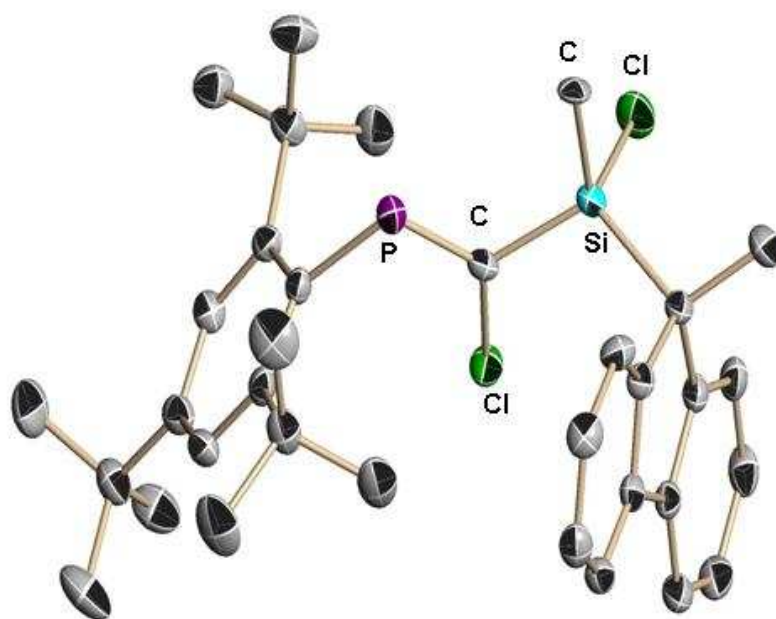


Fig 1. Dérivé **9** : ellipsoïdes tracés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour rendre l'image plus claire.

Tableau: longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques

Longueurs de liaisons (Å)		Angles (°)	
Si(1)-C(2)	1,872(3)	P(1)-C(1)-Cl(1)	125,71(19)
Si(1)-C(3)	1,902(3)	P(1)-C(1)-Si(1)	117,42(18)
Si(1)-Cl(2)	2,0745(13)	Cl(1)-C(1)-Si(1)	116,71(19)
C(1)-P(1)	1,669(3)	C(1)-Si(1)-C(2)	110,84(15)
C(1)-Cl(1)	1,744(3)	C(1)-Si(1)-C(3)	113,64(15)
C(1)-Si(1)	1,864(3)	C(2)-Si(1)-C(3)	112,01(15)
P(1)-C(17)	1,841(3)	C(1)-Si(1)-Cl(2)	105,63(11)
		C(2)-Si(1)-Cl(2)	105,71(12)
		C(3)-Si(1)-Cl(2)	108,47(11)
		C(1)-P(1)-C(17)	105,12(15)
		C(5)-C(3)-C(16)	113,1(3)

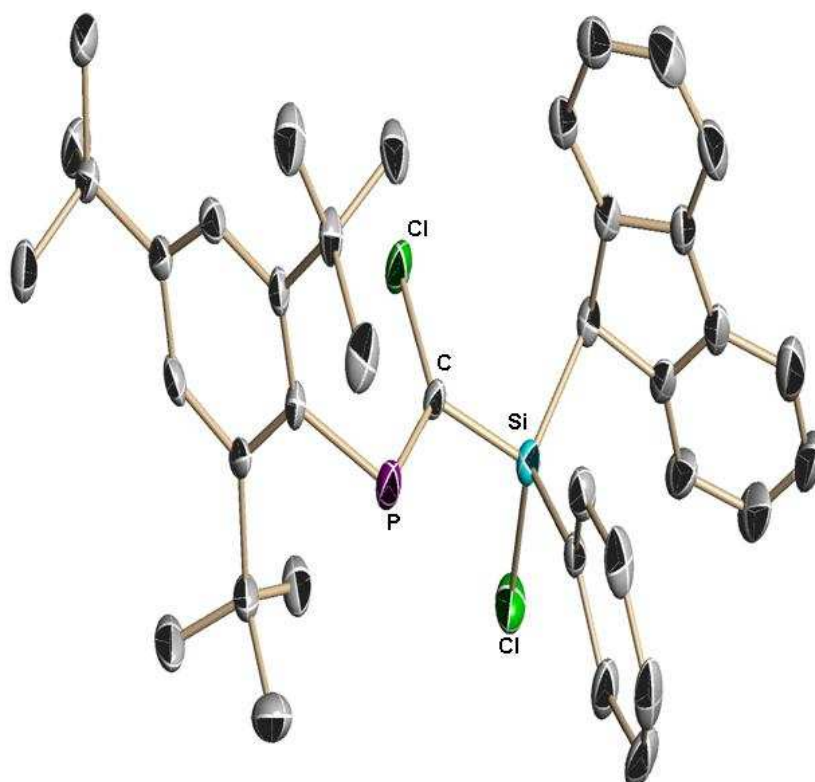


Fig 2. Dérivé **11** : ellipsoïdes tracés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour rendre l'image plus claire.

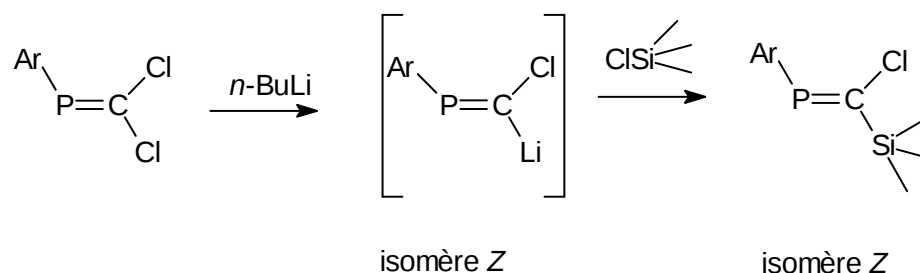
Tableau: longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques

Longueurs de liaisons (Å)		Angles (°)	
P(1)-C(1)	1,679(5)	C(1)-P(1)-C(2)	104,9(2)
P(1)-C(2)	1,855(4)	P(1)-C(1)-Cl(1)	125,9(3)
C(1)-Cl(1)	1,761(4)	P(1)-C(1)-Si(1)	119,1(2)
C(1)-Si(1)	1,873(4)	Cl(1)-C(1)-Si(1)	114,4(2)
Si(1)-C(20)	1,855(5)	C(20)-Si(1)-C(26)	110,5(2)
Si(1)-C(26)	1,870(5)	C(20)-Si(1)-C(1)	111,6(2)
Si(1)-Cl(2)	2,076(2)	C(26)-Si(1)-C(1)	113,4(2)
		C(20)-Si(1)-Cl(2)	108,80(18)
		C(26)-Si(1)-Cl(2)	106,76(17)
		C(1)-Si(1)-Cl(2)	105,38(16)

On peut donc remarquer que les distances P=C dans **9** et **11** correspondent à la moyenne observée (1,66 Å - 1,68 Å) dans la littérature pour des phosphasilapropènes; par contre les distances Si-C (1,864 Å et 1,873 Å) sont à la limite inférieure de celles qui ont été rapportées (généralement aux alentours de 1,86 à 1,91 Å).

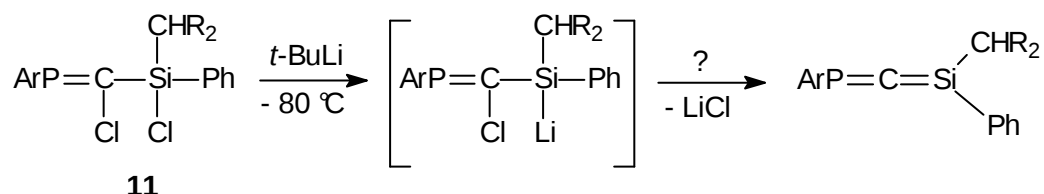
Les angles C-P=C (100 ° à 130 °), P=C-Cl et P=C-Si (105-145 °) rapportés dans la littérature varient sur une plage relativement large en fonction des groupements sur le phosphore, le silicium et le carbone central. Dans notre cas nous avons pour ces trois angles des valeurs moyennes.

L'étude cristallographique montre que pour les composés **9** et **11** seul l'isomère Z est obtenu, à savoir avec l'atome de Cl (sur le carbone sp²) et le groupe Ar en position cis. Ceci est tout à fait logique et correspond au fait que la lithiation de ArP=CCl₂, comme nous l'avons dit précédemment, est stéréosélective, seul le chlore en anti du groupe Ar étant remplacé par le lithium pour des raisons d'encombrement stérique :



III. Essai de synthèse d'un phosphasilaallène à partir de **11**

Nous avons essayé d'obtenir un nouveau phosphasilaallène, par action de *t*-BuLi à -80 °C sur le dichlorophosphasilapropène **11** au sein de l'éther.



L'analyse par RMN du ^{31}P du mélange réactionnel révèle la formation d'un nouveau dérivé à 285 ppm; ce signal est persistant à la température ambiante. Ce déplacement chimique est voisin de celui du seul phosphasilaallène décrit à ce jour ($\delta^{31}\text{P} = 288,7$ ppm).

Malheureusement nous n'avons pas encore pu recristalliser ce composé afin de l'identifier et confirmer la formation du premier phosphasilaallène stable.

Ce travail est actuellement en cours. Par manque de temps nous n'avons pas non plus essayé de synthétiser un phosphasilaallène $\text{ArP}=\text{C}=\text{Si}(\text{Me})\text{CMeR}_2$ à partir du phosphasilapropène **9**.

Nous envisageons, dans la suite de ce travail, de suivre ces réactions par RMN du phosphore entre $-90\text{ }^\circ\text{C}$ et la température ambiante afin dans un premier temps de mettre en évidence le lithien intermédiaire $\text{ArP}=\text{C}(\text{Li})-\text{Si}(\text{Cl})\text{RR}'$.

Des réactions de caractérisation par voir chimique sont également programmées. En conclusion, nous avons pu synthétiser des phosphasilapropènes $-P=\text{C}(\text{Cl})-\text{Si}(\text{Cl})\text{RR}'$ par des réactions similaires à celles conduisant à leurs analogues germaniés. Ces dérivés ont été obtenus dans le même arrangement géométrique, à savoir avec le groupe Ar en trans du groupe silicié.

Les toutes premières investigations pour obtenir les phosphasilaallènes par des réactions de déchloration par un lithien semblent prometteuses mais l'obtention de ces hétéroallènes doit être confirmée.

Partie expérimentale

Mode opératoire général

A une solution de ArPCCl_2 ^{16a} dans 10 ml de THF refroidie à $-80\text{ }^\circ\text{C}$ est additionné 1,8 ml d'une solution de $n\text{-BuLi}$ 1,6M dans l'hexane. Le mélange réactionnel est maintenu à $-80\text{ }^\circ\text{C}$ sous agitation pendant 30 min²⁰ puis une solution d'un équivalent molaire de dihalogénosilane $\text{Cl}_2\text{SiRR'}$ dans 5 ml de THF est ajoutée à la même température. Après deux heures entre -10 et $-20\text{ }^\circ\text{C}$, la température du mélange est laissée revenir progressivement à l'ambiante. Les produits volatils sont chassés sous vide et le résidu est repris dans le pentane. Les sels de lithium sont filtrés et le 1,3-phosphasilapropène est purifié par recristallisation fractionnée à $-25\text{ }^\circ\text{C}$.

1) synthèse de $\text{ArP}=\text{C}(\text{Cl})\text{-Si}(\text{Cl})(\text{Me})\text{CMeR}_2$ 9

(a) synthèse de $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{Me})\text{CHMeCR}_2$

A une solution de 2 g (11,1 mmol) de CHMeR_2 dans 20 ml d'éther portée à $-80\text{ }^\circ\text{C}$, on additionne 6,95 ml de $n\text{BuLi}$ 1,6 M dans l'hexane; la solution est maintenue 30 min à $-80\text{ }^\circ\text{C}$ (une coloration rouge est observée) puis elle est ajoutée à une solution de 1,3 ml de MeSiCl_3 dans 5 ml d'éther refroidie à $-80\text{ }^\circ\text{C}$. On laisse le mélange réactionnel remonter progressivement à la température ambiante; une coloration jaune est observée.

On évapore l'éther et on cristallise dans le pentane; une poudre blanche est obtenue. Les données physicochimiques correspondent à celles décrites dans la littérature ²¹.

(b) synthèse de $\text{ArP}=\text{C}(\text{Cl})\text{-Si}(\text{Cl})(\text{Me})\text{CMeR}_2$ 9

Composé	Quantité
ArPCCl_2	1 g (2,79 mmol)
$n\text{-BuLi}$ 1,6 M	1,8 ml
$\text{Cl}_2\text{Si}(\text{Me})\text{CMeR}_2$	0,8 g

Le mélange réactionnel a une coloration jaune; le dérivé **9** est isolé sous forme de poudre blanche; m = 975 mg, Rdt = 60%, PF = 150 °C.

RMN ¹H (CDCl₃) : δ (ppm) = 0,47 (d, J_{HP} = 2,8 Hz, CH₃Si); 1,37 (s, 9H, *p-t*-Bu de Ar); 1,38 et 1,40 (2s, 2 x 9H, *o-t*-Bu de Ar); 1,94 (s, 3H, CH₃CR₂); 7,35 - 7,47 (m, 6H) et 7,71 – 7,88 (m, 4H) (H arom).

RMN ¹³C (CDCl₃) : δ (ppm) = 0,09 (d, ³J_{CP} = 10,8 Hz, CH₃Si); 21,21 (CH₃CR₂); 32,57 (*p-t*-Bu de Ar); 34,04 (d, J_{CP} = 7 Hz, *o-t*-Bu de Ar); 34,17 (d, J_{CP} = 7 Hz, *o-t*-Bu de Ar) ; 36,25 (*p*-CMe₃ de Ar); 38,94 et 38,96 (2 *o*-CMe₃ de Ar); 46,70 (d, J_{CP} = 3,6 Hz, CR₂); 121,36; 121,51; 123,22; 123,36; 125,76; 126,30; 127,95; 128,00; 128,02 (CH arom); 135,55 (d, J_{CP} = 64,5 Hz, C ipso de Ar); 141,66; 141,90; 149,10; 149,28 (C₁₀-C₁₃ de CR₂); 152,00 (*p*-C arom de Ar); 154,38 (d, J_{CP} = 2,9 Hz, *o*-C arom de Ar); 154,42 (d, J_{CP} = 2,7 Hz, *o*-C arom de Ar); 163,88 (d, J_{CP} = 83,5 Hz, C=P).

RMN ³¹P (CDCl₃) : δ (ppm) = 316,9 (²J_{PSi} = 41,2 Hz).

RMN ²⁹Si (CDCl₃) : δ (ppm) = 12,2 (d, ²J_{PSi} = 41,2 Hz).

Spectre de masse (IE, 70 ev, m/z, %): 580 (M⁺, 2); 545 (M⁺ – Cl, 1); 523 (M⁺ – *t*-Bu, 1); 401 (M⁺ – CMeR₂, 20) ; 345 (M⁺ – CMeR₂ – *t*-Bu + 1, 20); 289 (M⁺ – CMeR₂ – 2*t*-Bu + 2, 8); 257 (CMeR₂SiMeCl, 5); 179 (CMeR₂, 80); 57 (*t*-Bu, 100).

2) Synthèse de ArP=C(Cl)-SiPhCl₂

Composé	Quantité
ArPCCl ₂	1 g (2,79 mmol)
<i>n</i> -BuLi 1,6 M	1,8 ml
PhSiCl ₃	0,6 g

Le mélange réactionnel a une coloration jaune; le dérivé **10** est isolé sous forme de poudre jaune; m = 915 mg , Rdt = 66%, PF = 75 °C.

RMN ^1H (CDCl_3) : δ (ppm) = 1,25 (s, *p-t*-Bu de Ar); 1,36 (s, *o-t*-Bu de Ar); 7,34 - 7,46 (m, 5H) et 7,73 - 7,76 (m, 2H) (H arom).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ (ppm) = 31,33 (*p-t*-Bu de Ar); 32,75 (*o-t*-Bu de Ar); 32,80 (d, $J_{\text{CP}} = 7,0$ Hz, *o-t*-Bu de Ar); 35,11 (*p*-CMe₃ de Ar); 37,80 (d, $J_{\text{CP}} = 0,7$ Hz *o*-CMe₃ de Ar); 122,28 (d, $J_{\text{CP}} = 0,9$ Hz, *m*-CH de Ar); 128,28 (*m*-CH de Ph); 131,97 (*p*-CH de Ph); 134,26 (d, $J_{\text{CP}} = 1,3$ Hz, *o*-CH de Ph); 130,85 (d, $J_{\text{PC}} = 3,4$ Hz, C ipso de Ph); 133,70 (d, $J_{\text{PC}} = 62,4$ Hz, C ipso de Ar); 151,30 (*p*-C arom de Ar); 153,36 (*o*-C arom de Ar); 153,39 (*o*-C arom de Ar); 160,82 (d, $J_{\text{CP}} = 82,8$ Hz, C=P).

RMN ^{31}P (CDCl_3) : δ (ppm) = 321,3 ($^2J_{\text{PSi}} = 57,5$ Hz).

RMN ^{29}Si (CDCl_3) : δ (ppm) = -4,64 (d, $^2J_{\text{PSi}} = 57,5$ Hz).

Spectre de masse (IE, 70 ev, m/z, %): 500 (M^+ , 1); 485 ($\text{M}^+ - \text{Me}$, 15); 443 ($\text{M}^+ - t\text{-Bu}$, 5); 366 ($\text{M}^+ - t\text{-Bu} - \text{Ph}$, 3); 309 ($\text{M}^+ - 2t\text{-Bu} - \text{Ph}$, 2); 275 (ArP - 1, 100); 57 (*t*-Bu, 100).

3) Synthèse de $\text{ArP}=\text{C}(\text{Cl})\text{-Si}(\text{Cl})(\text{Ph})\text{CHR}_2$

A une solution de 1 g (6 mmol) de H_2CR_2 dans 10 ml d'éther portée à -80 °C, on additionne 3,8 ml de nBuLi 1,6M dans l'hexane; la solution est maintenue 30 min à -80 °C, puis est ajoutée à une solution de 3 g de $\text{ArP}=\text{C}(\text{Cl})\text{-SiPhCl}_2$ dans 5 ml d'éther refroidie à -80 °C.

On laisse le mélange réactionnel remonter progressivement à la température ambiante; une coloration rouge est observée. Le composé est isolé par recristallisation dans le pentane à -20 °C; on obtient une poudre jaune; m = 230 mg, Rdt = 61%, PF = 90 °C.

RMN ^1H (CDCl_3) : δ (ppm) = 1,22 - 1,24 (m, 27H, *t*-Bu de Ar); 4,50 (s, 1H, HCR_2); 7,03 - 7,66 (m, 15H) (H arom).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ (ppm) = 30,26 (*p-t*-Bu de Ar); 31,81 (d, $J_{\text{PC}} = 1,9$ Hz, *o-t*-Bu de Ar); 31,90 (d, $J_{\text{PC}} = 1,8$ Hz *o-t*-Bu de Ar); 33,95 (*p*-CMe₃ de Ar); 36,58 et 36,69 (2 *o*-CMe₃ de Ar); 39,85 (d, $J_{\text{PC}} = 3,4$ Hz, HCR_2); 118,75; 118,93; 120,96; 121,10; 124,26; 124,32; 125,11;

125,19; 125,30; 125,48; 126,41; 128,85(CH arom); 129,70 (*p*-CH de Ph); 133,60(*m*-CH de Ph); 128,82 (d, $J_{PC} = 4,3$ Hz, C ipso de Ph); 140,29; 140,70; 140,78; 140,86; 149,76; 152,13; 152,37 (C arom de CR₂ et Ar); 159,51 (d, $J_{CP} = 83,3$ Hz, C=P).

RMN ³¹P (CDCl₃) : δ (ppm) = 322,2 ($^2J_{PSi} = 42,2$ Hz).

Spectre de masse (IE, 70 ev, m/z, %): 628 (M⁺, 1); 463 (M⁺ – HCR₂, 5); 406 (M⁺ – CR₂ – *t*-Bu – 1, 1); 351 (M⁺ – CR₂ – 2*t*-Bu + 1, 1); 307 (M⁺ – 2Cl – Ph – 3*t*-Bu – 3, 40); 275 (ArP – 1, 15); 165 (CHR₂, 100); 57 (*t*-Bu, 90).

Données cristallographiques de 9 et 11

	9	11
Formule	C ₃₄ H ₄₃ Cl ₂ P Si	C _{44,50} H ₄₈ Cl ₂ P Si
Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	581,64	712,79
Dimension du cristal (mm ³)	0,1 x 0,6 x 0,6	0,20 x 0,20 x 0,05
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe spatial	C2/c	P2(1)/c
a (Å)	a = 16,6906(10)	21,540(4)
b (Å)	b = 10,7511(6)	10,504(2)
c (Å)	c = 36,361(2)	18,288(4)
α (°)	90	90
β (°)	90,0020(10)	107,27(3)
γ (°)	90	90
Volume Å ³	6524,7(6)	3951,5(14)
Z	8	4
Densité (calc) (Mg/m ³)	1,184	1,198
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,306	0,265
F(000)	2480	1512
Température (K)	173(2)	173(2)
Données / contraintes / paramètres	4613 / 0 / 355	5606 / 143 / 505
Domaine h	-15≤h≤18	-22≤h≤23
k	-11≤k≤11	-11≤k≤10
l	-34≤l≤40	-20≤l≤19
Domaine θ (°)	5,11 à 23,26°,	5,12 à 23,26
Réflexions mesurées	14519	15202
Réflexions indépendantes	4613 [R(int) = 0,0511]	5606 [R(int) = 0,1604]
R final [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0458, wR2 = 0,1056	R1 = 0,0617, wR2 = 0,0799
R (toutes les données)	R1 = 0,0501, wR2 = 0,1078	R1 = 0,1727, wR2 = 0,1061
Δρ final (min/max) (e/Å ³)	0,330 / -0,376	0,276 / -0,246

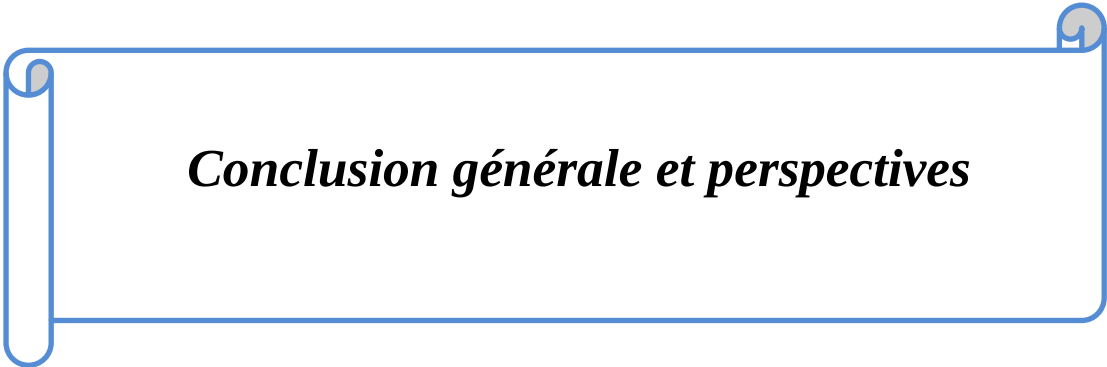
Bibliographie

- 1 - Rigon, L.; Ranaivonjatovo, H.; Escudié, J.; Dubourg, A.; Declercq, J.-P. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 774.
- 2 - Ramdane, H.; Ranaivonjatovo, H.; Escudié, J.; Mathieu, S.; Knouzi, N. *Organometallics*, **1996**, *15*, 3070.
- 3 - Appel, R.; Fölling, P.; Josten, B.; Siray, M.; Winkhaus, V.; Knoch, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 619.
- 4 - Yoshifuji, M.; Sasaki, S.; Inamoto, N. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 839.
- 5 - Appel, R.; Siray, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 785.
- 6 - Yoshifuji, M.; Toyota, K.; Shibayama, K.; Inamoto, N. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1809.
- 7 - Trommer, M.; Miracle, G. E.; Eichler, B. E.; Powell, D. R.; West, R. *Organometallics* **1997**, *16*, 5737.
- 8 - Miracle, G.; Ball, J. L.; Powell, D. R.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11598.
- 9 - Miracle G. E.; Ball, J. L.; Bielmeier, S. R.; Powell, D. R.; West, R. *Progress in Organosilicon Chemistry*; Marciniak, B., Chojnowski, J., Eds.; Gordon and Breach Science Publishers: Basel, **1995**; 83.
- 10 - Märkl, G.; Reithinger, S. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 463 ;
- 11 - Karsch, H. H.; Koehler, F. H.; Reisacher, H.-U. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3687.
- 12 - Yoshifuji, M.; Toyota, K.; Inamoto, N.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 698.
- 13 - Gouygou, M.; Koenig, M.; Escudié, J.; Couret, C. *Heteroatom. Chem.* **1991**, *2*, 221.
- 14 - Yoshifuji, M.; Sasaki, S.; Inamoto, N. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1732.
- 15 a) Karsch, H. H.; Reisacher, H.-U. *Phosphorus Sulfur* **1988**, *35*, 203.
b) Karsch, H. H.; Reisacher, H.-U. *Phosphorus Sulfur* **1988**, *36*, 69.
- 16 - a) Goede, S. J.; Bickelhaupt, F. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2677.
b) Van Der Sluis, M.; Wit, J. B.; Bickelhaupt, F. *Organometallics* **1996**, *15*, 174.
- 17 - Cretiu Nemes, G.; Ranaivonjatovo, H.; Escudié, J.; Silaghi-Dumitrescu, I.; Silaghi-Dumitrescu, L.; Gornitzka, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1109.
- 18 - a) Wiberg, N.; Wagner, G.; Mueller, G.; Riede, J. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *271*, 381.
b) Wiberg, N.; Wagner, G. *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1455

- c) Wiberg, N.; Finger, C. M. M.; Passler, T.; Wagner, S.; Polborn, K. *Z. Naturforsch. Teil B* **1996**, 51, 1744.
- d) Wiberg, N.; Hwang-Park, H.-S.; Mikulcik, P.; Mueller, G. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 511, 239.
- 19 - Ionkin, A. S.; Marshall, W. J *Organometallics* **2003**, 22, 4136.
- 20 - Yoshifuji, M.; Kawanami, H.; Kawai, Y.; Toyota, K.; Yasunami, M.; Niitsu, T.; Inamoto, N. *Chem. Lett.* **1992**, 1053.
- 21 - Baiget, L.; Bouslikhane, M.; Escudié, J.; Cretiu Nemes, G.; Silaghi-Dumitrescu, I.; Silaghi-Dumitrescu, L. *Phosphorus, Sulfur, Silicon and Relat. Elem.* **2003**, 178, 1949.

Composé	N°
$\text{ArP}=\text{C}=\text{Si}^{\text{Ph}}_{\text{Tip}}$	1
$\begin{array}{c} \text{Ar} \quad \text{Cl} \\ \backslash \quad / \\ \text{P}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{Si(Ph)Tip} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	2
$\begin{array}{c} \text{Ar} \quad \text{Li} \\ \backslash \quad / \\ \text{P}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{Si(Ph)Tip} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	3
$\begin{array}{c} \text{Tip(Ph)Si}=\text{C}-\text{PAr} \\ \quad \quad \\ \text{Tip(Ph)Si}-\text{C}=\text{PAr} \end{array}$	4
$\begin{array}{c} \text{ArP}=\text{C}-\text{Si(Ph)Tip} \\ \quad \quad \\ \text{Tip(Ph)Si}-\text{C}=\text{PAr} \end{array}$	5
$\begin{array}{c} \text{Ar} \quad \text{H} \\ \backslash \quad / \\ \text{P}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{Si(Ph)Tip} \\ \\ \text{OMe} \end{array}$	6
$\begin{array}{c} \text{Ar} \quad \text{Cl} \\ \backslash \quad / \\ \text{P}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{SiCl}_2\text{CMeR}_2 \end{array}$	7
$\begin{array}{c} \text{Ar} \quad \text{Li} \\ \backslash \quad / \\ \text{P}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{Si(CMeR}_2\text{)Cl}_2 \end{array}$	8
$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{ArP}=\text{C}-\text{SiCMeR}_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	<u>9</u>
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{ArP}=\text{C}-\text{Si}-\text{Ph} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	<u>10</u>
$\begin{array}{c} \text{Ar} \quad \text{Ph} \\ \backslash \quad / \\ \text{P}=\text{C}-\text{SiCHR}_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	<u>11</u>

Produits nouveaux : **N°**



Conclusion générale et perspectives

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons particulièrement développé l'étude du phosphagermaallène $\text{ArP}=\text{C}=\text{Ge}(t\text{-Bu})\text{Tip}$ et de phosphasilapropènes $\text{ArP}=\text{C}-\text{Si}(\text{Cl})\text{R}'\text{R}''$.

Nous avons dans un premier temps amélioré la synthèse du phosphagermaallène $\text{ArP}=\text{C}=\text{Ge}(t\text{-Bu})\text{Tip}$ (Ar = 2,4,6-tri-*tert*-butylphényle, Tip = 2,4,6-triisopropylphényle) précédemment décrite dans la littérature, en la rendant plus rapide ($t\text{-BuGeCl}_3$ utilisé au lieu de TipGeX_3 pour éviter les étapes de réduction/chloration de ce dernier), moins onéreuse et plus sûre (il n'est plus nécessaire d'utiliser de grosses quantités de LiAlH_4) et au final avec un meilleur rendement.

Une étude structurale par diffraction de rayons X de ce phosphagermaallène, première détermination structurale pour un hétéroaallène comportant deux éléments lourds des groupes 14 et 15, a montré notamment une double liaison $\text{Ge}=\text{C}$ très courte (la plus courte connue) ainsi qu'une double liaison $\text{P}=\text{C}$, une planéité totale autour du germanium et un angle $\text{P}-\text{C}-\text{Ge}$ d'environ 166° , relativement proche des 180° observés dans les allènes. Toutes ces données font que ce phosphagermaallène peut être réellement considéré comme un hétéroaallène.

Parmi les résultats les plus marquants dans l'étude de la réactivité du phosphagermaallène, citons les réactions de cycloaddition [3+2] entre le phosphagermaallène et l'acrylate de méthyle ou le disulfure de carbone. Ces réactions ont probablement lieu par l'intermédiaire d'un carbène extrêmement réactif qui s'insère dans une liaison CH de groupes *t*-Bu ou *i*Pr. Il s'agit de la première mise en évidence d'un tel comportement pour un hétéroaallène qui reste cependant à confirmer par une caractérisation sans ambiguïté du carbène.

Notons également des réactions de cycloaddition [2+1] entre la double liaison $\text{Ge}=\text{C}$ et des chalcogènes tels que le soufre, le sélénium et le tellure conduisant à des dérivés qui présentent une structure intermédiaire entre cycle à trois chaînons et complexe π .

Conclusion

Un autre résultat marquant est l'obtention avec un deuxième équivalent de soufre et de sélénium, de méthylène(thioxo- et sélénexo)phosphoranes, dérivés possédant un enchaînement $E=P(Ar)=C<$ ($E = S, Se$) inédit dans le cas du sélénium.

Enfin avec les aldéhydes α -éthyléniques et les cétones possédant un hydrogène en α d'un groupe CO, nous avons observé des réactions de cyclisation [2+2] et [2+4] et des ène réactions. La régi chimie et le mécanisme de ces réactions ont commencé à être expliqués par des calculs théoriques préliminaires qui doivent être développés et approfondis.

Pour terminer, des tentatives de synthèse ou de mise en évidence de phosphasilaallènes analogues siliciés du phosphagermaallène, ont été effectuées. Des phosphasilapropènes $ArP=C-Si(Cl)R'R''$ ($R' = Me, R'' = CMeR_2$; $R' = Ph, R'' = CHR_2$; $CR_2 = 9\text{-fluorényl}$) ont été préparés par une réaction de couplage entre le phosphavinylcarbénioïde $ArP=C(Cl)Li$ et l'entité siliciée correspondante. Dans tous les cas les réactions sont parfaitement stéréosélectives puisque seuls les isomères *Z* ont été formés. Ces phosphasilapropènes sont stables à l'air, malgré la présence d'une liaison Si-Cl normalement très hydrolysable. Là aussi l'encombrement stérique est sans doute le facteur prépondérant pour expliquer cette stabilité. Les essais de déchloration par les lithiens sont en cours afin d'obtenir des 1,3-phosphasilaallènes. Les premiers essais sont encourageants puisqu'un dérivé présentant un déplacement chimique en RMN du ^{31}P dans la zone attendue pour un phosphasilaallène, a été détecté, mais nous n'avons pas encore pu isoler le dérivé correspondant pour l'identifier sans ambiguïté.

L'une des conclusions importantes que nous pouvons tirer de cette étude est que dans la presque totalité des cas, à l'exception de la réaction avec la méthyl vinyl cétone où cycloaddition [2+4] et ène-réaction ont été observées conjointement, les réactions du phosphagermaallène sont à la fois régiosélectives et stéréosélectives. Nous n'avons jamais observé de réactions concurrentes sur les doubles liaisons $Ge=C$ et $P=C$ ou également avec le doublet libre du phosphore. La double liaison $Ge=C$ s'est dans la plupart des cas avérée la plus réactive. C'est uniquement avec le disulfure de carbone et l'acrylate de méthyle que nous avons observé une réaction impliquant les deux doubles liaisons. Des réactions avec le doublet du phosphore ont également lieu, mais seulement après que la double liaison $Ge=C$ a réagi.

Conclusion

De plus, dans la plupart des cas, en raison notamment de l'encombrement stérique respectif des groupements sur le germanium et le phosphore, un seul isomère ou tout au moins un isomère largement majoritaire, est obtenu.

Tout ceci prouve donc que le phosphagermaallène peut être considéré comme une brique moléculaire de choix, hautement sélective et réactive, en synthèse organométallique et hétérocyclique.

Perspectives

La poursuite de l'étude de la réactivité du phosphagermaallène avec de nombreux dérivés (nitriles, carbènes, alcynes, diènes, lithiens, etc) et de sa complexation par des métaux de transition devrait permettre d'accéder à de nombreux hétérocycles germaniés et phosphorés. Les réactions impliquant un carbène et celles conduisant à des chalcogéno-phosphoranes doivent également être approfondies pour accroître l'intérêt en synthèse organométallique de ce dérivé.

La synthèse de phosphasilaallènes stables reste un objectif important à atteindre; en fonction des données de la littérature et de nos premiers essais le choix des groupements sur le silicium et le phosphore semble crucial et très « pointu » : trop encombrant et le couplage entre entité phosphorées et siliciées n'a pas lieu, pas suffisamment encombrants et le phosphasilaallène n'est pas stable.

Enfin, la synthèse d'autres hétéroallènes $-E=C=E'<$ (E élément du groupe 15 tel que As, Sb, Bi et E' élément du groupe 14 tel que Si, Ge, Sn) est envisagée. Notons en effet qu'il n'existe à l'heure actuelle aucun dérivé allénique de l'étain isolé ni même caractérisé sans ambiguïté. Il en est de même pour des hétéroallènes avec les éléments les plus lourds du groupe 15 tels que Sb et Bi. Ces dérivés devraient constituer de nouvelles fonctions organométalliques potentiellement très réactives.

Phosphamétallapropènes --P=C(X)-E(X')< et phosphamétallaallènes --P=C=E< (E = Si, Ge)

Ce travail a pour objectif la synthèse et l'étude de la réactivité et des caractéristiques physicochimiques de phosphamétallapropènes et phosphamétallaallènes (métal = Si, Ge).

Dans le premier chapitre est présenté en bibliographie l'état actuel des recherches sur les hétéroallènes comprenant un atome de silicium, de germanium ou de phosphore.

Le second chapitre a porté sur la synthèse et la première structure aux rayons X du phosphagermaallène stable ArP=C=Ge(t-Bu)Tip , hétéroallène comportant deux éléments lourds des groupes 14 et 15. Un rappel bibliographique sur les essais précédents d'obtention de tels dérivés est également présenté.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la réactivité de ce phosphagermaallène vis-à-vis des chalcogènes (S, Se, Te), de dérivés carbonylés (aldéhydes et cétone α -éthyléniques, acrylates, cétone énolysable) et du disulfure de carbone. Une étude physicochimique approfondie (RMN multi noyaux ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{125}Te , ^{77}Se , spectrométrie de masse et diffraction des rayons X) a permis d'établir les structures des produits formés. Dans le cas de l'acrylate de méthyle et du disulfure de carbone un carbène intermédiaire a été mis en évidence.

Enfin dans le dernier chapitre une étude bibliographique présente tout d'abord l'état des recherches dans le domaine des phosphasilaallènes --P=C=Si< . Ensuite est décrite la synthèse de nouveaux phosphasilapropènes --P=C(X)-Si(X')< ainsi que leurs structures aux rayons X. Un premier essai d'obtention de phosphasilaallène à partir de ces nouveaux phosphasilapropènes est décrit.

Mots clés : hétéroallène
phosphamétallapropène
phosphamétallaallène
phosphagermapropène
phosphasilapropène
phosphagermaallène