



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*
Discipline ou spécialité : *Chimie Moléculaire*

Présentée et soutenue par *Dimitri MATIOSZEK*
Le 27 octobre 2011

Titre : *Conception de nouvelles espèces divalentes du groupe 14 (Ge, Sn) :
réactivité et synthèse contrôlée de nano-objets*

JURY

| | | |
|-------------------------------|--|----------------------------|
| <i>M. J. MOREAU</i> | <i>Professeur à l'ENSCM, Montpellier</i> | <i>Rapporteur</i> |
| <i>M. J. -M. SOTIROPOULOS</i> | <i>Directeur de Recherche au C.N.R.S., Pau</i> | <i>Rapporteur</i> |
| <i>M. D. STALKE</i> | <i>Professeur à l'Université Georg-August, Göttingen</i> | <i>Examinateur</i> |
| <i>M. M. ETIENNE</i> | <i>Professeur à l'Université Toulouse III</i> | <i>Président</i> |
| <i>M. F. DELPECH</i> | <i>Maître de Conférences à l'Université Toulouse III</i> | <i>Co-encadrant</i> |
| <i>Mme A. CASTEL</i> | <i>Chargée de Recherche au C.N.R.S., Toulouse</i> | <i>Directrice de Thèse</i> |

Ecole doctorale : *Science de la matière*

Unité de recherche : *Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, Université Paul Sabatier - UMR-CNRS 5069, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9*

Directrice de Thèse : *Dr. Annie Castel*



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*
Discipline ou spécialité : *Chimie Moléculaire*

Présentée et soutenue par *Dimitri MATIOSZEK*
Le 27 octobre 2011

Titre : *Conception de nouvelles espèces divalentes du groupe 14 (Ge, Sn) :
réactivité et synthèse contrôlée de nano-objets*

JURY

| | | |
|------------------------------|--|----------------------------|
| <i>M. J. MOREAU</i> | <i>Professeur à l'ENSCM, Montpellier</i> | <i>Rapporteur</i> |
| <i>M. J.-M. SOTIROPOULOS</i> | <i>Directeur de Recherche au C.N.R.S., Pau</i> | <i>Rapporteur</i> |
| <i>M. D. STALKE</i> | <i>Professeur à l'Université Georg-August, Göttingen</i> | <i>Examinateur</i> |
| <i>M. M. ETIENNE</i> | <i>Professeur à l'Université Toulouse III</i> | <i>Président</i> |
| <i>M. F. DELPECH</i> | <i>Maître de Conférences à l'Université Toulouse III</i> | <i>Co-encadrant</i> |
| <i>Mme A. CASTEL</i> | <i>Chargée de Recherche au C.N.R.S., Toulouse</i> | <i>Directrice de Thèse</i> |

Ecole doctorale : *Science de la matière*

Unité de recherche : *Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, Université Paul Sabatier - UMR-CNRS 5069, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9*

Directrice de Thèse : *Dr. Annie Castel*

"L'expérience est une observation provoquée dans le but de faire naître une idée."

Claude Bernard

" La science consiste à passer d'un étonnement à un autre."

Aristote

"La vérité de demain se nourrit de l'erreur d'hier."

Antoine de Saint-Exupéry

*Ce travail est dédié à mon collègue et ami
Dumitru Ghereg, talentueux chimiste et grand
spécialiste de la cristallographie, qui nous a
quittés trop tôt. Je te remercie pour ta bonne
humeur, ta gentillesse et tous les précieux
conseils que tu m'as donnés.*

Avant-propos

Les travaux faisant l'objet de ce mémoire ont été réalisés au sein du Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (UMR CNRS/UPS 5069), de l'Université Paul Sabatier de Toulouse (Toulouse III), sous la direction du Dr. Didier Bourissou et en collaboration avec le Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (UMR CNRS/INSA/UPS 5215), de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, dirigé par le Dr. Bruno Chaudret.

Ces travaux ont été financés à l'aide d'un financement du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche et d'un financement de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR-08-BLAN-0105-01).

Je voudrais dans un premier temps exprimer ma profonde gratitude à Madame Annie Castel, Chargée de Recherche au C.N.R.S. et à Monsieur Fabien Delpech, Maître de Conférence à l'Université Paul Sabatier, pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser mon stage de Master 2 Recherche sous leurs tutelles et de m'avoir fait confiance pour continuer trois ans de plus sur ce sujet lors de mes travaux de thèse. Je les remercie pour leur disponibilité et leur encadrement irréprochable. Ces trois années et demie ont été parfaites avec des moments de doutes et surtout de grandes joies. Toutes les conditions optimales de travail ont été réunies et je les remercie de m'avoir beaucoup appris en synthèse moléculaire et en chimie des nano-objets qui sont, à mon avis, incontournables de nos jours. Pour tout ceci, je vous suis reconnaissant.

Je remercie du fond du cœur Madame Annie Castel d'avoir accepté toutes mes exubérances (hymnes nationaux le matin, Cloclo la journée et autres musiques étranges, ma devise "quand rien de marche, il faut tout jeter" et bien d'autres que je ne pourrais citer par manque de place) et d'avoir cru en moi en me proposant des projets audacieux.

Je remercie Monsieur Dietmar Stalke, Professeur à l'Université de Georg-August à Göttingen (Allemagne) d'avoir fait le déplacement jusqu'à Toulouse afin de juger ces travaux et j'espère que nous aurons l'occasion de collaborer ensemble dans un avenir proche.

Je remercie chaleureusement Monsieur Joël Moreau, Professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier et Monsieur Jean-Marc Sotiropoulos, Directeur de Recherche à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour d'avoir accepté de juger ce travail en la qualité de rapporteurs.

Je suis également honoré de la présence de Monsieur Michel Etienne, Professeur à l'Université Paul Sabatier, qui a accepté cette invitation à participer au jury de thèse et qui m'a transmis sa passion pour la chimie organométallique à travers les divers enseignements de Master et les nombreuses discussions qui s'y sont rapportées.

J'ai également été honoré de la grande aide apportée par Monsieur Jean Escudié et de son savoir incommensurable sur le groupe 14 ! Sans oublier l'organisation de la randonnée LHFA dans les Pyrénées qui nous a permis de s'évader un instant loin de la chimie...

Je remercie Monsieur Dumitru Ghereg et lui dédie ce manuscrit. Grand spécialiste de la formation des cristaux, tu m'as appris tes techniques (infaillibles) pour en obtenir rapidement... Ta bonne humeur dans le labo était plus qu'appréciée et tu n'hésitais pas à chanter le matin lors de l'écoute des hymnes nationaux. Il y a un an, tu me dédicais un exemplaire de ta thèse à prédisant ma soutenance et effectivement, cela a bien été mon tour... Tu resteras dans nos cœurs et merci pour tout !!!

Je remercie tout spécialement Mademoiselle Nadia Katir qui m'a beaucoup appris durant mon stage de Master 2 Recherche et même bien au-delà. Je te remercie pour ta profonde gentillesse, ta disponibilité et tes nombreux conseils. Je suis fier que mon nom soit associé au tien sur les papiers parus et les nombreux autres à paraître. Tous les résultats présentés dans ce mémoire sont relatifs à tout ce que tu m'as appris et je t'en serais éternellement reconnaissant. Je continuerais à transmettre ce savoir aux générations futures... "Aujourd'hui c'est Dimitri...", mais est-ce qu'après c'est encore Nadia ou non ?

Je remercie Monsieur Alfonso (Alfonsito) Cornejo qui m'a encadré au LPCNO durant mon stage de Master 2 Recherche. Ne t'en fais pas, nous aurons bientôt le fameux papier... Monsieur Wilfried (Will) Solo Ojo, qui reprend ce dur sujet des nano-objets de germanium et qui obtient de très jolis résultats ! Merci de ton aide sur la fin de la thèse, ce qui a pu me soulager et rédiger en paix... Bon courage pour la suite !

Monsieur Henri Ranaivonjatovo qui a apporté une bonne ambiance chez nous avec ses chansons des îles et son rire inimitable (presque...)... A quand la prochaine destruction de t -BuLi dans la glace ?

Je remercie très chaleureusement Madame Nathalie Saffon et Mademoiselle Sonia Ladeira pour leur gentillesse, leur disponibilité, leur dévouement et les nombreuses discussions que nous avons eues durant toutes ces années ! Bien plus qu'un simple service RX, vous avez été là dans toutes les étapes de ma thèse tant professionnellement que personnellement parlant. Et surtout, vous avez subi les "Ce sont des cristaux ça ???" presque toutes les semaines et vous avez gardé le sourire !!! Vous avez été indispensables aux débuts de ma carrière scientifiques et j'aime à penser que ces résultats ont aussi été obtenus grâce à votre participation permanente ! Merci infiniment pour tout !!!!!

Merci à Monsieur Heinz Gornitzka de m'avoir montré que la cristallographie était autre chose qu'une histoire de pieds et de mains comme il est vu en cours... J'ai compris tout l'enjeu des cristaux grâce à toi...

"Isabelle !!!" (Favier), la personne qui travail le plus dans le labo... Toujours fidèle au poste pour rendre service ou réparer quelque chose ! Merci pour ta grande gentillesse et ta disponibilité sans limite ! Merci aussi pour ta compagnie à la cantine LCC... et "bon week-end".

Merci à Maryse Beziat pour sa gestion sans faille du labo et désolé pour les autres de mission !!!

"Saucisse Volpato" !!! Merci à Olivier Volpato sans qui il nous serait impossible de travailler... Et surtout dans une bonne ambiance... Ce fut un plaisir de te voir passer dans notre bureau tous les jours pour rire ensemble et mettre une bonne ambiance !!! J'espère que ton T-shirt te rappellera cette bonne époque...

Merci à Christian Pradel pour l'entretien du spectro de masse que tu bichonnes comme ta propre voiture (voir plus...).

Je n'oublie pas Pierre Hernandez qui était toujours disponible (à condition d'être courtois, ce qui est normal) et qui m'a appris les bases du travail du verre, pour fermer le schlenk sans fond par exemple... Toujours disponible pour forcer un meuble ou neutraliser un produit inflammable (et même installer la seconde machine à solvants)... Merci !

Merci à Ghassoub et ses nombreux contacts, Hafida pour les discussions MCF et le dernier petit nouveau dans notre équipe : David M. qui possède, semble-t-il, un savoir illimité en terme de catalyse... Mais surtout pour m'avoir dit le secret du Toblerone ! Maintenant que je fais partie des initiés, vas-tu en partager un morceau avec moi ???

Je remercie tous les permanents de l'équipe PRIAM : Mathias, Stéphane et Olivier pour la bonne ambiance apportée et les nombreuses discussions sur les enseignements parfois jusque bien tard dans la soirée... Merci à Stéphane pour la confiance qu'il a eu en moi en tant qu'enseignant et les nombreuses discussions constructives au cours des TP de L3.

Je remercie aussi Eddy avec qui j'ai eu le plaisir d'enseigner, Tsuyoshi (après m'avoir demandé quand j'allais finir lors de ma première année de thèse puis presque tous les mois, j'ai finalement fini !!!) et Antoine.

Je remercie aussi Montserrat (je ne sais pas si je parle aussi bien Castillan que ça...) et Emma (en te souhaitant beaucoup de bonheur pour la suite...).

Je remercie aussi Blanca et Ghenwa pour les moments passés en TP (et les chocolatinas aussi...) mais aussi Abder avec ses nombreux "Saaaalut" dans les couloirs.

Je voudrais aussi remercier tout spécialement Monsieur Didier Bourissou pour son aide en fin de thèse et surtout pour m'avoir aidé à trouver un post-doctorat.

J'aimerais remercier tous les chiliens qui ont fait de mon séjour un moment agréable après la rédaction de ma thèse... Premièrement les Professeurs Juan-Manuel Manriquez et Ivonne Chavez qui m'ont invité à visiter la Cordillère des Andes, puis Francisco, Alexander (Chico Chichi), los dos Ivan, Paulina, Claudia, Linette, Veronica, César, Desmond, ... pour m'avoir fait découvrir ce superbe pays et ses spécialités... mais pas le café... Tout ce voyage a été possible grâce aux professeurs Monique et Pierre Rivière.

Merci aux collègues de l'INSA : Arnaud (mêmes soucis de synthèse), Nikos (superbes nanopods !!!!!), Angélique (Anyélique), Shu, Gad, Sébastien, Nancy, Cécile et Anne.

Merci Céline d'avoir pris le relai quand Fabien était trop occupé et d'avoir essayé de me rassurer sur mes nanos... mais au final, c'est vrai que ce n'est pas si mal que ça !!!

Merci à Nico D. d'être toi-même et un grand chimiste (des métaux alcalins surtout !)... Nous avons souvent discuté de tout et de rien... il était aussi plaisant de plancher sur des problèmes de chimie... Merci aussi de m'avoir fait découvrir l'escalade (mais j'ai quand même peur du vide...); Nico T. pour les nombreuses escapades gourmandes au CAES, Nico L. pour ses conseils pratiques, Romain (ambiance du Sud...), Sophie (un calme et une gentillesse à toute épreuve), Juliette (vive le groupe 14), David G. (notre pompier) et Yohan (plein de cristaux), Thibault (quelle folie chiquito...), Faouzi (alors ces nanos?), Lisa et Volodymyr (davaï davaï), Aline (peu importe l'équipe finalement...), Fethi (le nouveau

papa), Pauline (il faut finir), Olivier B. (joli Boa), Hélène (à la conquête de l'espace), Olivier (OTB, félicitations !), Jérôme (photographe officiel des excursions montagneuses), ... et tous les hispanophones (hola chico/chica) : Estefania (chica), Noël, Ricardo (Hooooo ! avec une sacrée tape sur l'épaule), Jordi (merci pour Barcelone !!!!), Angela, Gustavo, Eva, Brito, Bea, Susana ... Merci d'avoir subi mes tentatives de discussions en espagnol (grâce à vous, j'ai quand même bien plus appris avec vous que durant tout mon cursus scolaire !!! Merci).

Mais aussi Aurélie A. et Colin qui m'incitaient à faire une thèse... ce qui est maintenant chose faite !!! Et Raluca M. pour ta gentillesse, j'espère que tu te plais toujours au pays de la moutarde... Mais aussi Madame Sylvette qui rend la journée plus gaie "BOOooooonjour Messieurs !!!! Mais vous êtes une bande de petits coooochons !!!!!".

J'aimerais aussi remercier tout spécialement Florie, collègue de monitorat... Tu m'as accompagnée durant les stages obligatoires et nous avons eu un parcours très similaire jusqu'à avoir la soutenance à une semaine près... J'espère qu'on se recroisera dans quelques années... peut être en enseignement... En tous cas, je n'oublierais pas ton passage avec Thibault dans mon labo...

Et je n'oublie pas les petits nouveaux : Marc, Yannick et Max à qui j'ai eu le plaisir d'enseigner en Master et qui s'en sortiront sans aucun souci au LHFA, j'en suis sûr...

Je remercie tous mes collègues proches qui sont partis : Aymeric, Roland, Fatima ("houuuulalalala, les étudiants de Madame Annie Castel !"), Lucian ("hummm choupinou", "c'est la cristauuuxxx !!!"), Damien C. (grand *radioprotecteur*), Guillaume G. (Gummy, un grand fou !!!), Raluca S. (nouvelle spécialiste de "la cristaux" ?), les petits stagiaires : Antonio, Roman (bon séjour aux USA), Manel, Natalia, Ivan, Béné, Philippe, Laurent, Mathilde, Angélique, Steffen (on se retrouve bientôt normalement)... ; ou qui sont encore là : Mr Abdul (et sa brique de lait), Etienne (choupi/écureuil fou), Issam (haaaa mon fils !!!), Aurélie S. (vive le roller hockey ! et prend soin de toi), Agota (Agi...) Zied (attention à ce qu'on te demande et surtout reprend ta boîte de raviolis), Guillaume (il faut savoir tout jeter quand rien ne marche), Mohammad (chaud),... pour la bonne humeur dans le bureau.. Merci !

J'ai aussi eu le plaisir d'encadrer Tibor Kocsor (Tibi) durant mes 6 derniers mois de thèse et le remercie de ne pas s'être enfui devant tout ce qu'il fallait faire au labo ("Tibi, where are the crystals ?")... Mais je suis fier de t'avoir transmis mon savoir (comme l'avais fait Nadia pour moi) et j'attends les nombreux papiers que nous aurons ensemble...

Plusieurs autres personnes ont permis de concrétiser ce travail. J'adresse mes remerciements au service RMN du bâtiment de chimie (2R1) : Claude, Pierre, Marc et Caroline, toujours patients, disponibles et serviables. Je remercie aussi le service TEMSCAN (Lucien, Laurent, Vincent) et RMN du LCC (Yannick C. et Christian B.)

Je remercie mon parrain de thèse, Monsieur Eric Benoist, avec qui j'ai eu le plaisir de discuter très souvent.

J'aimerais aussi remercier Madame Nancy de Viguerie, Messieurs Jean-Daniel Marty et Christophe Mingotaud du Laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivités Chimiques et Photochimiques pour leurs conseils surtout en fin de thèse mais aussi pour la formation de chimie supra et macromoléculaire que j'adore et que je ne renie surtout pas ! Je remercie aussi les étudiants et tout particulièrement Julie, Virginie, Marion et Anass.

Je remercie aussi Florence G., Cécile B., Pascal O. qui sont passés de l'autre côté de la route de Narbonne et mes collègues de master : Nico P., Misha, Clara V.-S., Slava, Julie V., Rémi M. ... en leur souhaitant bonne continuation...

Puisque ma thèse n'a pas uniquement consisté au travail en laboratoire, je voudrais remercier les personnes qui m'ont fait confiance et qui m'ont accordé des enseignements ou avec qui j'ai pu enseigner durant ces trois années de monitorat : Colette Denier qui a été la première à me faire confiance et qui m'a renouvelé sa confiance plusieurs fois, Joëlle Azéma, Stéphane Mazières (encore remercié plus haut...), Stéphanie Cassel, Corinne Payrastre et Pascal Hoffmann pour leurs nombreux conseils.

Je voudrais aussi remercier les personnes qui ont cru en moi : Monsieur Mariano Peiro (qui m'a donné l'envie de continuer en chimie), mes proches et amis qui ne m'ont pas toujours forcément compris dans ma démarche mais qui sont restés présents...

Pour finir, je tiens à remercier du fond du cœur Emmanuelle (Manouuuu) qui m'a soutenu durant un an et qui m'a aidé moralement à passer cette étape. Merci pour ta patience et ta douceur qui m'ont rendu la vie plus agréable (parfaite ?) au moment où j'en avais le plus besoin ! Tu as beaucoup cru en moi et je crois encore plus en toi ! Et je sais que tu t'en sortiras parfaitement bien... Je resterais présent à tes côtés et t'encouragerais/aiderais quand ton tour viendra...



Sommaire

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE

| | |
|---------------------------------|---|
| INTRODUCTION GENERALE | 1 |
| GENERALITES ET TECHNIQUES | 5 |
| ABREVIATIONS ET SYMBOLES | 9 |

CHAPITRE I

UN REGARD SUR LA BIBLIOGRAPHIE : SYNTHESES DE NANO-OBJETS DE GERMANIUM

| | |
|---|----|
| INTRODUCTION | 11 |
| I.1 Synthèses par voie physique : | 12 |
| I.1.1 Dépôt chimique en phase gazeuse (CVD) : | 12 |
| I.1.2 Ablation laser : | 16 |
| I.1.3 Autres méthodes physiques : | 17 |
| I.2 Synthèses par voie chimique : | 19 |
| I.2.1 Réductions par un métal : | 19 |
| I.2.2 Réductions par les sels de Zintl : | 20 |
| I.2.3 Réductions par des naphtalènes : | 23 |
| I.2.4 Réductions par des hydrures : | 26 |
| I.2.4.1 En solution : | 26 |
| I.2.4.2 En milieu confiné : | 28 |
| I.2.5 Utilisation d'organolithiens : | 31 |
| I.2.6 Méthodes Sol-Gel : | 32 |

| | |
|---|----|
| I.2.7 Utilisation d'une matrice poreuse : | 34 |
| I.2.8 Fluides Supercritiques : | 34 |
| I.2.9 Réductions thermiques : | 36 |
| I.2.9.1 Réductions thermiques d'espèces tétravalentes : | 36 |
| I.2.9.2 Réductions thermiques d'espèces divalentes : | 40 |
| CONCLUSION | 44 |
| BIBLIOGRAPHIE | 45 |

CHAPITRE II
GERMYLENES A LIGAND AMINOTROPONIMINATE
ET OBTENTION DE NANOPARTICULES

| | |
|--|----|
| INTRODUCTION | 49 |
| II.1 Synthèse des germylènes à ligand aminotroponiminate : | 50 |
| II.1.1 Préparation du ligand : | 50 |
| II.1.2 Synthèse des germylènes fonctionnalisés : | 51 |
| II.1.2.1 Substitutions par des groupements fonctionnels : | 51 |
| II.1.2.2 Substitutions par des groupements à longues chaînes alkyles : | 53 |
| II.1.3 Caractérisations physico-chimiques : | 55 |
| - <i>Spectroscopie de RMN du Proton</i> : | 56 |
| - <i>Spectroscopie de RMN du Carbone</i> : | 59 |
| - <i>Spectrométrie de masse</i> : | 60 |
| - <i>Spectroscopie UV-Visible</i> : | 61 |
| - <i>Diffraction des rayons X</i> : | 62 |
| - <i>Analyses thermogravimétriques</i> : | 63 |

| | |
|---|-----|
| II.2 Synthèse de nanoparticules de germanium : | 65 |
| II.2.1 Détermination des conditions expérimentales : | 65 |
| II.2.1.1 Procédure générale : | 65 |
| II.2.1.2 Choix du précurseur : | 66 |
| II.2.1.3 Influence de la température et du stabilisant : | 67 |
| II.2.1.4 Influence de la concentration en acide oléique : | 69 |
| II.2.1.5 Influence de la concentration du milieu : | 70 |
| II.2.1.6 Tests des autres précurseurs : | 72 |
| II.2.1.7 Synthèse optimisée des nanoparticules de germanium : | 72 |
| II.2.2 Caractérisations physico-chimiques des nanoparticules de germanium : | 73 |
| II.2.2.1 Caractérisations de la nature de la nanoparticule : | 73 |
| - <i>Microscopie électronique à transmission</i> : | 73 |
| - <i>Analyse par EDS (Energy Dispersive X-ray Analysis)</i> : | 74 |
| - <i>Diffraction des rayons X</i> : | 74 |
| - <i>Analyses thermogravimétriques des nanoparticules</i> : | 74 |
| - <i>Analyse par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)</i> : | 75 |
| - <i>Photoluminescence des nanoparticules</i> : | 77 |
| II.2.2.2 Caractérisations de la nature de l'enrobage des nanoparticules : | 79 |
| - <i>Spectroscopie IR</i> : | 79 |
| - <i>Spectroscopie de RMN MAS (Magic Angle Spining) du Carbone</i> : | 79 |
| - <i>Spectroscopie de RMN du Proton en solution</i> : | 80 |
| - <i>Spectroscopie de RMN DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy)</i> : | 83 |
| II.2.3 Bilan et proposition mécanistique : | 85 |
| CONCLUSION | 88 |
| PARTIE EXPERIMENTALE | 89 |
| BIBLIOGRAPHIE | 101 |

CHAPITRE III
GERMYLENES A LIGAND AMIDINATE :
SYNTHESE, CARACTERISATION ET REACTIVITE

| | |
|--|-----|
| INTRODUCTION | 105 |
| | |
| III.1 Synthèse des germylènes à ligand amidinate : | 106 |
| III.1.1 Préparation du ligand : | 106 |
| III.1.1.1 Généralités de synthèse : | 106 |
| III.1.1.2 Synthèse du phényl-bis(triméthylsilyl)amidinate de lithium : | 106 |
| III.1.1.3 Synthèse des nouveaux germylènes à ligand amidinate : | 107 |
| | |
| III.1.2 Caractérisations physico-chimiques : | 109 |
| - <i>Spectroscopie de RMN du Proton</i> : | 110 |
| - <i>Spectroscopie de RMN du Carbone</i> : | 112 |
| - <i>Spectroscopie de RMN du Silicium</i> : | 112 |
| - <i>Spectrométrie de masse</i> : | 113 |
| - <i>Diffraction des rayons X</i> : | 113 |
| - <i>Analyses thermogravimétriques</i> : | 117 |
| | |
| III.2 Réactivité des germylènes à ligand amidinate vis-à-vis de molécules organiques et des chalcogènes : | 118 |
| III.2.1 Réactions de substitution nucléophile : | 119 |
| III.2.2 Additions oxydantes : | 121 |
| III.2.3 Caractérisations physico-chimiques : | 122 |
| - <i>Spectroscopie de RMN du Proton</i> : | 122 |
| - <i>Spectroscopie de RMN du Carbone</i> : | 123 |
| - <i>Spectroscopie de RMN du Silicium</i> : | 124 |
| - <i>Spectrométrie de masse</i> : | 125 |
| - <i>Diffraction des rayons X</i> : | 125 |

| | |
|--|-----|
| III.3 Réactivité du germylène chloré à ligand amidinate vis-à-vis des métaux de transition : | 128 |
| III.3.1 Complexation sur des métaux du groupe 6 (Mo et W) : | 129 |
| III.3.1.1 Synthèse de complexes de coordination : | 129 |
| III.3.1.2 Caractérisations physico-chimiques : | 130 |
| - <i>Spectroscopies de RMN</i> : | 130 |
| - <i>Spectroscopie IR</i> : | 131 |
| - <i>Spectrométrie de masse</i> : | 131 |
| - <i>Diffraction des rayons X</i> : | 131 |
| III.3.2 Complexation sur un complexe de rhodium : | 133 |
| III.3.2.1 Synthèses : | 134 |
| III.3.2.2 Caractérisations physico-chimiques : | 139 |
| - <i>Spectroscopies de RMN</i> : | 139 |
| - <i>Spectroscopie IR</i> : | 143 |
| - <i>Diffraction des rayons X</i> : | 145 |
| III.4 Premiers résultats en synthèse de nano-objets : | 151 |
| III.4.1 Procédure générale : | 151 |
| III.4.2 En absence d'agent stabilisant : | 151 |
| III.4.3 En présence d'hexadécylamine : | 152 |
| III.4.4 En présence de polyvinylpyrrolidone (PVP) : | 152 |
| III.4.5 Utilisation d'un mélange surfactants : | 153 |
| CONCLUSION | 154 |
| PARTIE EXPERIMENTALE | 155 |
| BIBLIOGRAPHIE | 181 |

CHAPITRE IV

HYPERMETALLYLGERMYLENES ET -STANNYLENES

| | |
|--|---------|
| INTRODUCTION | 187 |
| IV.1 Hypermétallylgermylènes à ligand amidinate : | 188 |
| IV.1.1 Hypermétallylmagnésiens : | 188 |
| IV.1.1.1 Synthèse des complexes de magnésium : | 188 |
| IV.1.1.2 Caractérisations physico-chimiques des hypermétallylmagnésiens : | 190 |
| - <i>Spectroscopies de RMN</i> : | 190 |
| - <i>Diffraction des rayons X</i> : | 190 |
| IV.1.2 Préparation des hypermétallylgermylènes à ligands amidinate : | 192 |
| IV.1.2.1 Synthèse des complexes : | 192 |
| IV.1.2.2 Caractérisations physico-chimiques : | 193 |
| - <i>Spectroscopies de RMN</i> : | 193 |
| - <i>Spectrométrie de masse</i> : | 195 |
| - <i>Diffraction des rayons X</i> : | 195 |
| - <i>Analyses thermogravimétriques</i> : | 198 |
| IV.2 Hypermétallylgermylènes et -stannylènes stabilisés par un carbène | |
| N-hétérocyclique : | 199 |
| IV.2.1 Obtention des précurseurs de synthèse : | 199 |
| IV.2.2 Synthèse et caractérisations des hypermétallylgermylènes stabilisés par | |
| un carbène N-hétérocyclique : | 200 |
| IV.2.2.1 Synthèse des germylènes : | 200 |
| IV.2.2.2 Caractérisations physico-chimiques des germylènes : | 202 |
| - <i>Spectroscopies de RMN</i> : | 202 |
| - <i>Diffraction des rayons X</i> : | 204 |

| | |
|--|-----|
| IV.2.3 Synthèse et caractérisations des hypermétallylstannylènes stabilisés par un carbène N-hétérocyclique : | 206 |
| IV.2.3.1 Synthèse des stannylènes : | 206 |
| IV.2.3.2 Caractérisations physico-chimiques des stannylènes : | 207 |
| - <i>Spectroscopies de RMN</i> : | 207 |
| - <i>Diffraction des rayons X</i> : | 210 |
| | |
| IV.2.4 Analyses thermogravimétriques des hypermétallylgermylènes et -stannylènes stabilisés par un carbène N-hétérocyclique : | 213 |
| | |
| CONCLUSION | 215 |
| | |
| PARTIE EXPERIMENTALE | 216 |
| | |
| BIBLIOGRAPHIE | 234 |

CONCLUSION GENERALE

| | |
|---------------------------|-----|
| CONCLUSION GENERALE | 239 |
|---------------------------|-----|

LISTE DES PRODUITS

PUBLICATIONS



Introduction générale

Introduction générale

Les nanoparticules (NPs), objets de 1 à 100 nm, connaissent un intérêt de plus en plus grand en raison des applications potentielles qu'elles représentent dans de nombreux domaines.

Même s'il est souvent considéré que ces objets sont récents d'un point de vue historique, notons qu'ils ont pu être utilisés dès le Moyen-Age en tant que colorants pour la confection des vitraux des églises. L'un des objets le plus connu mais aussi le plus ancien remonte bien avant le Moyen-Age (IV^e siècle avant J.-C.). Il s'agit de la Coupe de Lycurgus qui a la faculté de changer de couleur en fonction de l'éclairage, ceci étant dû aux particules d'or incorporées dans la matrice vitreuse. De nos jours, ce savoir-faire d'époque est toujours utilisé pour restaurer ces objets. Plus récemment, il a été montré que les films photographiques (argentiques) utilisaient les propriétés redox des NPs d'argent pour la retranscription d'une image sur un support. En fait, ce n'est que bien après que ces objets ont pu être observés grâce au développement des techniques de caractérisation comme la microscopie électronique à transmission et à balayage (MET et MEB) à la fin des années 1940.

Depuis le début des années 1980 les nanosciences gagnent en intérêt. En effet, les NPs trouvent des applications dans des domaines très variés tels que les colorants industriels, les capteurs de gaz, les agents cosmétiques (oxydes de titane), les agents photoluminescents, les unités de stockage (particules magnétiques) et les catalyseurs chimiques. Cet intérêt est d'autant plus grand que les méthodes de caractérisations, de plus en plus perfectionnées, se développent elles aussi très rapidement. Il est donc devenu facile, ces derniers temps, d'observer des objets de l'ordre du nanomètre avec de très bonnes résolutions (MET-HR).

La petite taille et donc le fort rapport surface/volume sont également à l'origine de propriétés physiques et chimiques tout à fait originales, qui peuvent être modulées par le contrôle de certaines caractéristiques (taille, morphologie, composition...). A cette échelle de taille, les propriétés intrinsèques (optiques, électroniques, géométriques) du matériau massif correspondant ne sont plus vérifiées. Ainsi, ces objets, de par leurs petites tailles, doivent être considérés comme des systèmes quantiques à part entière.

De cette révolution moléculaire est né le désir d'améliorer les performances des systèmes électroniques. A l'heure où la microélectronique se rapproche de ses limites, les NPs semblent être une alternative de choix pour continuer l'accroissement des performances tout en miniaturisant au mieux les systèmes.

Les travaux sur les nanoparticules de semi-conducteurs ont été réalisés essentiellement sur le silicium ; par contre ceux effectués sur le germanium n'en sont encore qu'à leurs débuts. La plupart des méthodes de synthèse de nanoparticules de germanium utilisent des techniques et des appareils complexes (CVD, évaporation thermique ...). Ces dernières années, des synthèses par voie chimique ont été décrites mais elles impliquent trop souvent l'utilisation de puissants agents réducteurs conduisant à la formation d'impuretés pouvant se greffer à la surface des particules et les rendant difficilement utilisables pour de futures applications.

Il existe également quelques exemples de décomposition thermique de précurseurs spécialement conçus à cet effet. Cependant, la qualité (en particulier en termes de morphologie et de dispersité) des particules reste moyenne.

Nous proposons dans ce mémoire la conception et l'étude de nouveaux composés de germanium et d'étain divalents dans le but non seulement d'obtenir des nano-objets dans des conditions les plus douces possibles mais aussi de contrôler leur croissance et donc leurs caractéristiques (taille, morphologie, état de surface).

La première partie de ce mémoire est consacrée à des rappels bibliographiques sur la synthèse et la caractérisation de nano-objets de germanium avec les avantages et les inconvénients des méthodes utilisées.

La seconde partie consiste en la description d'une première génération de précurseur de germanium à basse coordinence utilisant le ligand aminotroponimate et de leur décomposition thermique. Les nanoparticules ainsi obtenues sont caractérisées par les méthodes spectroscopiques et de microscopie électronique.

La troisième partie de ce mémoire décrit la synthèse d'une nouvelle série de précurseurs germaniés N-chélatés à ligand amidinate. La réactivité de ces complexes est évaluée dans des réactions de complexation sur des métaux de transition et dans des réactions de cycloaddition sur une quinone. Des premiers tests de décomposition thermique ont été réalisés.

Dans le dernier chapitre, nous envisageons la possibilité d'accéder à des particules d'alliage du groupe 14 (GeSi, GeSn, SiSn) en synthétisant de nouvelles espèces binucléaires. Pour cela, nous développerons de nouvelles stratégies de synthèse (utilisation de magnésiens) et de stabilisation (complexation intermoléculaire).



Généralités et techniques

Généralités et techniques

Conditions expérimentales :

Toutes les expériences comprenant des espèces sensibles à l'oxydation et à l'hydrolyse ont été réalisées sous atmosphère inerte d'argon en utilisant les techniques de rampe à vide et de boîte à gants avec des tubes de schlenk, des rotaflows ou des fisher-porters.

Les solvants ont été purifiés à l'aide d'un système MBRAUN SBS-800 sous argon (toluène, dichlorométhane, diéthyl éther et pentane) et ont été utilisés tels quels à l'exception du THF qui a été distillé en continue sur Na/Benzophénone sous argon.

Les solvants utilisés lors de la synthèse (octadécène, mésitylène) ou de la purification des nanoparticules (acétone, chloroforme) ont été distillés (à l'exception du chloroforme qui a été utilisé tel quel) et dégazés par 3 cycles congélation/pression réduite puis conservés sous atmosphère inerte d'argon dans des rotaflows ou en boîte à gants.

Les amines (Et_3N , $i\text{-Pr}_2\text{NH}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$), le nitrile (PhCN) et les silanes (Me_3SiCl , SiCl_4) ont été distillés sur le desséchant adéquat indiqué dans la littérature avant d'être utilisés comme réactifs. Les autres réactifs commerciaux ont été utilisés sans purification supplémentaire.

Les solvants deutérés (CDCl_3 et C_6D_6) ont été séchés sur tamis moléculaire 4 Å et le $\text{THF-}d_8$, conditionné sous ampoule scellée, a été utilisé tel quel.

La teneur en eau des solvants et des réactifs liquides (en ppm) a été vérifiée à l'aide d'un Titrateur TitroLine Karl Fisher trace Schott avant utilisation et n'excédait jamais 15 ppm.

Appareillage :

Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire en phase liquide :

Les spectres RMN ont été réalisés sur des spectromètres à transformée de Fourier :

- Bruker Avance 300 : ^1H (300.13 MHz), ^{13}C (74.48 MHz), ^{19}F (282.40 MHz), ^{29}Si (59.63 MHz), ^{119}Sn (111.92 MHz).
- Bruker Avance 400 : ^1H (400.13 MHz), ^{13}C (100.61 MHz).

- Bruker Avance 500 équipé d'une cryosonde : ^1H (500.13 MHz), ^{13}C (125.77 MHz).
- Bruker Avance 500 équipé d'une sonde de gradient-Z inverse (TBI, BB) : RMN 2D DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy).
- Bruker Avance 400 équipé d'une sonde de 4 mm : ^{13}C MAS (Magic angle spinning). La rotation des échantillons, conditionnés dans des rotors de ZrO_2 , a été réalisée à une vitesse de 7 kHz à l'angle magique avec un découplage à forte puissance des protons.

Les déplacements chimiques sont exprimés en part per million en fonction des signaux résiduels des solvants en tant que référence interne (^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) ou à l'aide d'une référence externe (CF_3Cl pour ^{19}F , SiMe_4 pour ^{29}Si et SnMe_4 pour ^{119}Sn).

Spectroscopie InfraRouge :

Les spectres InfraRouge ont été réalisés sur un spectromètre Varian 640-IR FT-IR en solution entre deux lames de KBr, en suspension dans le nujol ou sous forme de pastille KBr.

Spectroscopie UV-Visible :

Les analyses par spectroscopie UV-Visible ont été effectuées sur un spectromètre Perkin-Elmer Lambda 35 dans des cuves en Quartz.

Spectrométrie de Masse :

Les spectres de masse ont été réalisés sur un spectromètre Hewlett-Packard 5989A en mode impact électronique (70 eV) ou sur un spectromètre GCT 1er Waters en ionisation chimique (NH_3), en introduction directe et en couplage GC/MS.

Les spectres de masse haute résolution ont été enregistrés sur un spectromètre GCT 1er Waters en ionisation chimique (CH_4), en introduction directe et en couplage GC/MS.

Analyse élémentaire :

Les analyses élémentaires des éléments C, H et N ont été réalisées par le service de microanalyses du Laboratoire de Chimie de Coordination à Toulouse.

Les échantillons ont été conditionnés en ampoules scellées sous atmosphère inerte d'argon.

Analyse cristallographique par diffraction des rayons X sur monocristaux :

Les analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées à basse température (193 K) en utilisant un diffractomètre Bruker-AXS APEX II ou un Bruker Kappa APEX II Quazar en utilisant la radiation $K\alpha$ du Molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Les structures ont été résolues par la détermination directe de phase (SHELXS-97)^[1] et affinées pour tous les atomes autres qu'hydrogène par la méthode des moindres carrés sur F^2 et soumis à l'affinement anisotropique.^[2]

Point de Fusion :

Les points de fusion ont été réalisés sur un appareil ElectroThermal ou un appareil Stuart automatic melting point SMP40 en utilisant un capillaire scellé.

Analyse Thermogravimétriques :

Les analyses Thermogravimétriques ont été réalisées sur un appareil SETARAM 92-16.18 Thermobalance sous atmosphère inerte de diazote. Ces analyses ont été effectuées dans une plage de température de 27 °C à 600 °C avec une montée en température de 10 °C/min.

Les échantillons ont été conditionnés en ampoules scellées sous atmosphère inerte d'argon.

Microscopie Electronique à Transmission :

Les échantillons ont été préparés sous atmosphère inerte d'argon sur des grilles en cuivre recouvertes d'un film de carbone.

Les observations des nanoparticules ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à transmission Jeol JEM-1011 (tension d'accélération de 100 kV, résolution 4,5 Å). Les observations des nanoparticules en haute résolution avec canon à effet de champ et les analyses EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry ; résolution 135 eV) ont été effectuées sur un Jeol JEM-2100F (tension d'accélération : 200 kV, résolution 2,3 Å).

Analyse cristallographique par diffraction des rayons X sur poudre :

Les analyses de cristallinité des nanoparticules ont été effectuées sur un diffractomètre Panalytical MPDPro en utilisant la radiation Cu K α équipé d'un détecteur linéaire X'Célébrator à l'aide d'un capillaire scellé de 0.3 mm de diamètre.

Analyse de photoluminescence :

Les analyses de photoluminescence des nanoparticules ont été réalisées à 20 °C en utilisant une lampe au Xénon (70 Watts) et un photomultiplicateur MD-5020PTI (900 V) en présence d'un monochromateur (2 nm). Les données ont été enregistrées avec le logiciel Felix.

Analyse par spectrométrie XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) :

Les analyses par spectrométrie XPS des nanoparticules ont été réalisées à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour sur un spectromètre KRATOS Axis Ultra 165.

Les échantillons ont été conditionnés en ampoules scellées sous atmosphère inerte d'argon.

[1] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467-473.

[2] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement* **1997**, University of Göttingen.



Abréviations et symboles

Abréviations et symboles

atm : Atmosphère : 1 atm = 760 mmHg = 760 Torr = 1 bar

nm : Nanomètre : 1 nm = 10^{-9} m = 10 Å

eV : ElectronVolt

Ar : Aryle

Bu : Butyle

Cy : Cyclohexyle

Et : Ethyle

i-Pr : *Isopropyle*

Me : Méthyle

Ph : Phényle

SiMe₃ : Triméthylsilyle

t-Bu : *Tertiobutyle*

Tf : Triflate (CF₃SO₃⁻)

Ts : Tosylate / *para*-toluènesulfonate

AO : Acide Oléique

BA_{RF} : Tétrakis[3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]borate

cod : 1,5-Cyclooctadiène

CTAB : Bromure de cétyltriméthylammonium (bromure d'hexadécyltriméthylammonium)

DMF : Diméthylformamide

HDA : Hexadécylamine

HMDS : Hexaméthylidisilazane

Glyme : Ethylène glycol diméthyl éther

Diglyme : Diéthylène glycol diméthyl éther

Triglyme : Triéthylène glycol diméthyl éther

K-Napht : Naphtalénure de potassium

Na-Napht : Naphtalénure de sodium

ndb : 2,5-Norbornadiène / Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diène

Li-Napht : Naphtalénure de lithium

NHC : Carbène N-Hétérocyclique (N-Heterocyclic Carbene)

NPs : Nanoparticules

ODE : Octadéc-1-ène

PVP : Polyvinylpyrrolidone

THF : Tétrahydrofurane

η : Hapticité

IC : Ionisation chimique

IE : Impact électronique

IR : InfraRouge

UV : UltraViolet

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

COSY : Spectroscopie de corrélation $^1\text{H}/^1\text{H}$ (*CORrelation SpectroscopY*)

DOSY : Spectroscopie de diffusion (*DIFFusion ORDERed SpectroscopY*)

HMBC : Corrélations hétéronucléaires longue distance $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (*Heteronuclear Multiple Bond Connectivity*)

HSQC : Corrélations hétéronucléaires courte distance $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (*Heteronuclear Single Quantum Coherence*)

TEP : Paramètre électronique de Tolman (*Tolman Electronic Parameter*)

ATG : Analyse ThermoGravimétrique

CVD : Dépôt chimique en phase Gazeuse (*Chemical Vapor Deposition*)

EDS : Analyse dispersive en énergie (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*)

HPLC : Chromatographique en phase liquide haute performance (*High Performance Liquid Chromatography*)

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET : Microscope Electronique à Transmission

MET-HR : Microscope Electronique à Transmission Haute-Résolution

XPS : Spectrométrie Photoélectronique X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*)



Chapitre I

**Un regard sur la bibliographie :
synthèses de nano-objets de germanium**

Introduction

Les nanoparticules (NPs) de semi-conducteurs et particulièrement celles de germanium présentent de nombreux intérêts technologiques dans des domaines variés tels que la photovoltaïque, la microélectronique ou la biologie. En effet, le confinement quantique, résultant de leur petite taille, permet d'accéder à des propriétés opto-électroniques tout à fait particulières et différentes de celles du matériau massif. Parmi les propriétés observées, la photoluminescence est la plus répandue et les NPs de germanium sont souvent utilisées en remplacement des particules de CdSe ou de CdS considérées comme étant toxiques en milieu biologique.

Plusieurs méthodes de synthèses des NPs de germanium ont été mises au point depuis la fin des années 1990. On distingue deux types : les voies dites physiques qui demandent un appareillage sophistiqué et coûteux mais qui permettent d'obtenir des objets relativement purs et les voies dites chimiques basées sur des systèmes en solution, qui permettent d'obtenir des particules mais nécessitent des processus de purifications complémentaires. Néanmoins, ces dernières sont les plus accessibles car elles nécessitent peu d'énergie et font souvent intervenir des réductions chimiques ou thermiques. Nous nous intéresserons plus en détail à ces dernières dans le cadre de notre étude.

Dans ce chapitre, nous allons rappeler les travaux déjà effectués sur les nano-objets de germanium.

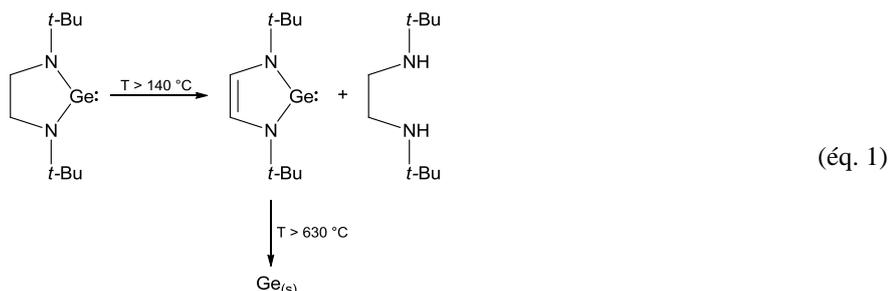
Nous présenterons les grandes stratégies adoptées pour la synthèse de ces objets avec leurs défauts et leurs avantages. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux travaux effectués sur la thermolyse des complexes organométalliques de germanium.

I.1 Synthèses par voie physique :

Ces voies impliquent généralement des températures très élevées, de l'ordre de 400 °C à 1500 °C, mais permettent néanmoins un bon contrôle de la pureté des objets.

I.1.1 Dépôt chimique en phase gazeuse (CVD) :

L'une des premières synthèses fut effectuée par Vepřek *et al.* en 1996. Ils ont obtenu un dépôt de particules par CVD sur une surface de silicium^[1] à partir d'un composé germanié. Il s'agit ici d'un des premiers tests ne faisant pas intervenir un gaz, mais un dérivé stable suffisamment volatil. Ainsi, la pyrolyse à haute température (630 °C) de la 1,3-di-*tert*-butyl-1,3,2-diazagermolydin-2-ylidine, conduit à un dépôt de particules de germanium pures et amorphes (éq. 1).



A partir des années 2000, les synthèses par CVD se sont améliorées pour donner des objets de plus en plus propres en termes de structure, de taille et de forme ce qui a permis d'améliorer leurs caractérisations.

Ainsi, en 2002, Dai *et al.* ont utilisé ce même processus pour la synthèse de filaments à partir du tétrahydrogermane (GeH_4), en présence de NPs d'or de 20 nm de diamètre à 275 °C^[2]. Les analyses par MEB (microscopie électronique à balayage) montrent la présence de filaments de plus de 10 μm de long et de 23 nm de large et les analyses par MET-HR (microscopie électronique à transmission haute-résolution) révèlent la haute cristallinité de ces objets avec la présence du plan cristallin $\langle 111 \rangle$, d'un espacement entre les plans de 3.27 Å et d'un paramètre de maille $a = 5.66$ Å caractéristique de la structure cubique à faces centrées du germanium.

De la même façon, Baron *et al.* ont synthétisé des particules de germanium à partir de ce même précurseur^[3] à des températures comprises entre 550 °C et 650 °C. La seule différence vient du fait de la croissance des particules sur des germes de silicium formés dans une étape précédente à partir de SiH₄. La synthèse des particules se fait en deux étapes bien distinctes (**Schéma 1**). Cependant, la qualité des objets obtenus reste encore trop moyenne de par la distribution en taille qui est trop élevée (3 à 50 nm de diamètre). De plus, des analyses par diffraction des rayons X et XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) montrent la présence de silicium et de germanium ainsi que d'oxyde de germanium au sein des particules cristallines.

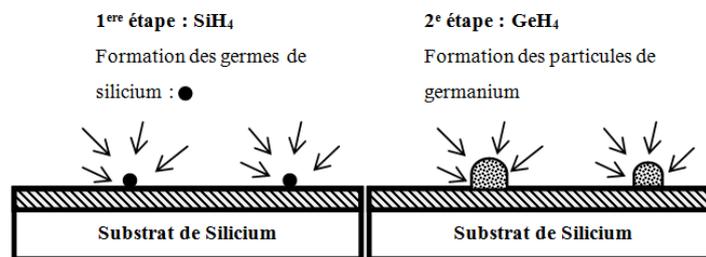


Schéma 1 : Formation des nanoparticules de germanium en présence de germes de silicium.

La même année, Kamins *et al.* ont utilisé cette méthode pour la synthèse de filaments sur un substrat de silicium à partir de GeH₄^[4]. La décomposition du précurseur a été effectuée entre 310 et 425 °C sous un flux de dihydrogène et la croissance des filaments est initiée par les NPs d'or servant de germes. Les auteurs ont montré qu'au-delà de 425 °C, aucun filament n'est obtenu et que la taille des NPs d'or n'influe pas sur la longueur de ces derniers. Les analyses confirment la présence de filaments et montrent bien que la formation de ces derniers est initiée par la présence des NPs d'or (**Figure 1**). La surface de ces filaments est formée d'une fine couche de matière amorphe supposée être de l'oxyde de germanium.

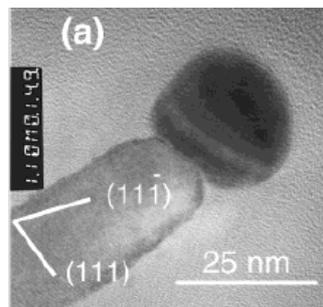


Figure 1 : Cliché de MET-HR des filaments de germanium ayant une croissance dans la direction $\langle 111 \rangle$. A l'extrémité se trouve une particule d'or.

Très récemment, en 2008, une avancée supplémentaire a été obtenue dans le domaine de la CVD en utilisant des protéines bactériennes en présence de particules d'or^[5]. Le précurseur utilisé est toujours le tétrahydrogermane à 375-425 °C. Le rôle des protéines n'est pas encore bien connu mais il semble que la configuration de ces dernières permet une croissance verticale initiée par les particules d'or (**Figure 2**). Les diamètres des filaments sont modulés en fonction du diamètre de la particule d'or (de 13 à 35 nm de diamètre pour des particules d'or de 5 à 20 nm de diamètre).

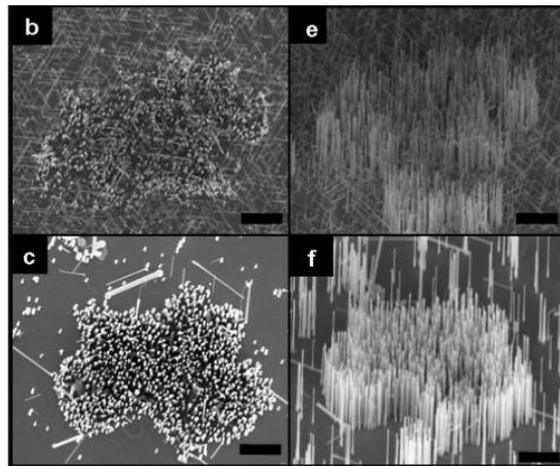


Figure 2 : Clichés de MEB selon diverses orientations des filaments de germanium obtenus en utilisant une bactérie.

En 2004, Mathur *et al.* ont obtenu, à partir du dicyclopentadienylgermylène $\text{Ge}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ^[6] des filaments avec une structure cœur-coquille dont le cœur est parfaitement cristallin et la coquille amorphe (**Figure 3**). Ces filaments sont synthétisés et fixés sur une surface de fer servant d'amorceur. Des analyses complémentaires par XPS et par spectroscopie Raman ont permis de confirmer l'absence d'oxyde Ge-O. En spectroscopie Raman, on observe la présence d'une bande à 298 cm^{-1} correspondant à du germanium cristallin et une bande à 285 cm^{-1} correspondant plutôt à du germanium amorphe.

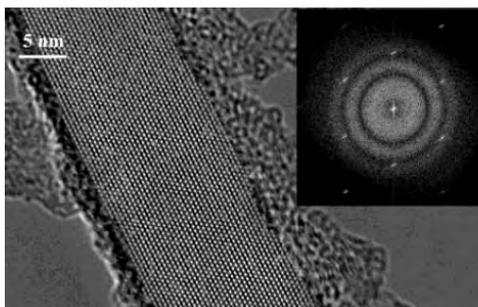


Figure 3 : Cliché MET-HR des filaments de germanium. En haut à droite : figure de diffraction.

Plusieurs autres dérivés germaniés sont sur le point d'être testés en CVD selon un article récent sur le sujet^[7]. Hunks *et al.* ont proposé l'utilisation de composés divalents et tétravalents du type $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)(t\text{-Bu})]_2$, $\text{Ge}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$, $\text{Ge}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Pr})_2$, $\text{Ge}[\text{MeC}(i\text{-PrN})_2]_2$, $\text{Ge}(\text{NEtMe})_4$ pour obtenir des films de germanium, ceci dans le but d'éviter l'utilisation de GeH_4 difficile à manipuler.

A ce jour, seul $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ a fait l'objet d'une étude entre 700 et 900 °C^[8] permettant l'obtention de filaments cristallins de 60 nm de diamètre constitués de $\text{Ge}(0)$ et de résidus organosilylés résultant de réarrangements du ligand. Les auteurs ont suggéré une décomposition rapide du précurseur formant dans un premier temps des germes qui servent ensuite d'initiateur. Dans un second temps, les filaments grandissent (**Figure 4**) avec à leur surface une couche constituée de NSi_xMe_y (éq. 2). De plus, la formation d'hydrogène durant le processus permet une croissance uniforme des filaments.

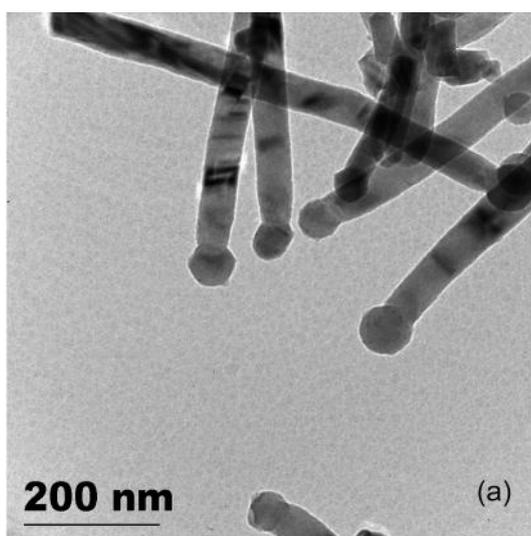


Figure 4 : Cliché de MET des filaments de $\text{Ge}/\text{SiC}_x\text{N}_y$.



Signalons également que ce germyle a fait l'objet d'une étude par décomposition thermique^[9], que nous détaillerons par la suite.

Dans le même principe de pré-étude à la décomposition par CVD, une série de cyclopentadienylgermanes^[10] (**Schéma 2**) a été étudiée par spectrométrie de masse.

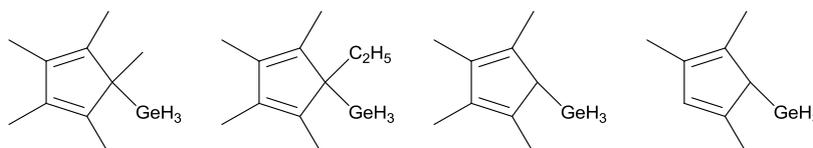


Schéma 2 : Cyclopentadienylgermanes étudiés pour la CVD.

I.1.2 Ablation laser :

Plusieurs autres méthodes de synthèse ont été mises au point avant les CVD. En 1994, Ngiam *et al.* reportaient la synthèse de NPs cristallines de germanium par ablation laser^[11] dans une matrice de silicium. Cette méthode implique l'abrasion d'un bâtonnet de germanium par un faisceau laser ($\lambda = 532\text{ nm}$) dans une enceinte à basse pression (10^{-4} , 10^{-6} mbar). Les atomes de germanium sont vaporisés et déposés sur une surface de silicium qui est constamment en croissance, les particules de germanium se retrouvant ainsi entourées de silicium. La taille des NPs de germanium ainsi formées peut aller jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres en fonction de l'appareillage utilisé. Cette méthode nécessite une température de $700\text{ }^\circ\text{C}$, trop élevée pour effectuer un dépôt sur une grille de MET. Les auteurs ont alors réalisé les différentes mesures à $500\text{ }^\circ\text{C}$ et montrent la formation de particules cristallines.

En 2006, Riabinina *et al.* utilisent eux aussi l'ablation laser dans le but d'obtenir des NPs photoluminescentes de germanium dans une matrice d'oxyde de germanium^[12]. Cette matrice est réalisée sur un substrat de silicium à l'aide d'un laser sous un faible flux de dioxygène et comme précédemment, le bâtonnet de germanium est abrasé projetant des atomes métalliques sur la matrice formant des NPs ($\sim 2\text{ nm}$ de diamètre).

I.1.3 Autres méthodes physiques :

Ces méthodes, bien que différentes de la CVD et de l'ablation laser nécessitent aussi des températures élevées avec un appareillage complexe.

En 2000, Yang *et al.* utilisent une méthode de transport gazeux à partir du tétraiodogermane^[13] pour obtenir des filaments nanométriques de germanium. La synthèse s'effectue entre 1000 et 1100 °C en tube scellé contenant de la poudre de germanium métallique avec le tétraiodogermane à une extrémité du tube et un substrat de silicium recouvert par une couche d'or à l'autre extrémité. Les analyses par MEB montrent la présence de nombreux filaments dont les diamètres varient de 5 à 300 nm et dont la longueur peut aller jusqu'à plusieurs centaines de micromètres (**Figure 5**). Les auteurs montrent que plus l'épaisseur de la couche d'or est faible, plus le diamètre des filaments est petit. Les analyses par MET-HR et par diffraction des rayons X ont révélé la haute cristallinité des filaments avec une croissance dans la direction <111>. Le mécanisme de synthèse est typique d'un procédé vapeur-liquide-solide (VLS) et est indiqué ci-dessous (éq. 3). Les nanoparticules de germanium sont formées par refroidissement du germanium liquide.

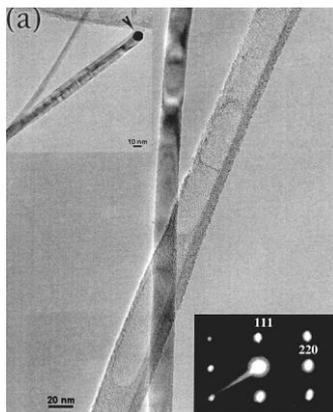


Figure 5 : Clichés de MET de filaments de germanium de 18 nm de diamètre. En haut à gauche : filament de germanium avec au bout une particule d'or ; en bas à droite : figure de diffraction.

En 2009, Choi *et al.* ont montré l'importance du silicium dans la formation des particules de germanium à partir de tétrachlorogermane par la méthode VLS^[14]. Les

précurseurs utilisés habituellement (GeH_4 et Ge_2H_6) étant à l'état gazeux, ils ont utilisé Cl_4Ge qui est liquide et d'utilisation plus facile. La réaction est effectuée à partir d'un mélange de précurseur germanié et de son homologue silylé SiCl_4 en présence d'un substrat constitué de particules d'or. Les auteurs ont obtenu des filaments de germanium avec à leur surface de l'oxyde de silicium. Il est important de noter que le rôle du silicium est d'améliorer les contacts entre l'or et le germanium. Ainsi, en l'absence de tétrachlorosilane, seules des particules sphériques de tailles diverses ont été obtenues et lorsque le flux de Cl_4Ge reste continu, les auteurs ont observé la formation de cubes asymétriques à l'extrémité des filaments de germanium. Les filaments de germanium sont cristallins et présentent de l'or à l'extrémité confirmant le rôle initiateur de ce dernier lors de la formation des nano-objets de germanium.

L'évaporation thermique, utilisée par Chung-Wei *et al.*, implique la vaporisation d'atomes de germanium à partir d'une poudre métallique à une température de 1400 °C et à diverses pressions^[15].

Ils obtiennent quelques filaments amorphes avec des NPs sphériques cristallines de tailles relativement uniformes (de 12 à 23 nm de diamètre en fonction de la pression). Par ailleurs, le temps de vaporisation utilisé, de l'ordre d'une minute, reste le plus court utilisé à ce jour pour la synthèse de NPs. Les analyses par spectroscopie Raman montrent la présence de deux bandes : l'une à 300 cm^{-1} correspondant à du germanium cristallin cubique à faces centrées et une autre très faible à 270 cm^{-1} correspondant à une structure tétragonale.

Récemment, en 2008, une nouvelle méthode a été utilisée pour obtenir des particules sphériques à partir du tétrapropylgermane^[16]. Cette méthode utilise les ultrasons pour former un spray de complexe qui est ensuite décomposé par pyrolyse à 700 °C. Les particules formées sont cristallines et de petites tailles (3 à 14 nm de diamètre). Leur taille augmente lorsque l'apport en précurseur augmente.

En résumé, ces méthodes de synthèse conduisent à des objets relativement purs mais de qualité moyenne en termes de taille et de polydispersité malgré un système couteux. Par ailleurs, le contrôle de la morphologie des objets ne semble pas encore bien maîtrisé.

I.2 Synthèses par voie chimique :

Ces synthèses impliquent des systèmes en solution à des températures n'excédant pas 350 °C pour la plupart du temps. Cette voie est une alternative de choix aux méthodes physiques puisqu'elle ne nécessite pas d'appareillage coûteux ou sophistiqué. Nous verrons qu'il est parfois tout aussi difficile d'obtenir des objets de bonne qualité.

I.2.1 Réductions par un métal :

L'une des toutes premières méthodes par voie chimique remonte à 1993^[17] et a été effectuée par Heath *et al.* Ils ont mis au point un processus de réduction d'un mélange de tétrachlorogermane et de phényltrichlorogermane par du sodium à 275 °C (2 à 8 jours) dans du pentane ou de l'hexane. Différents objets cristallins (grands filaments de 7 nm à 30 nm de diamètre et de 10 µm de longueur, des particules de 4 nm à 15 nm de diamètre et des disques de 20 nm de diamètre) ont été obtenus. Les auteurs ont montré que la forme des objets dépendait de la quantité de sodium utilisé. Un excès de sodium conduit à la formation exclusive de filaments cristallins de 2 à 5 nm, reliés entre eux par un réseau de germanium amorphe ou oxydé. Le phényltrichlorogermane semble également intervenir comme agent de contrôle. En effet, en l'absence de PhGeCl₃, seules des particules sphériques de 20 nm de diamètre sont obtenues. Le groupement phényle permettrait d'induire la formation de filaments ou de disques.

La réduction de ces mêmes précurseurs germaniés par du sodium a également été réalisée en milieu micellaire (pentaéthylène glycol monodécyle éther) dans l'hexane à 280 °C durant 72 heures^[18] donnant des particules cristallines sous forme de sphères, de triangles et d'hexagones de 15 à 70 nm. La taille des particules dépend du diamètre des micelles qui jouent un rôle important dans la stabilisation des particules. Elles peuvent être considérées comme des nano-réacteurs permettant le confinement de la croissance. L'utilisation des mêmes conditions opératoires, mais avec un tensioactif plus polaire (heptaéthylène glycol monodécyle éther)^[19] conduit à des objets cubiques de 100 ± 20 nm formés à partir de quatre autres petits cubes et présentant une bonne cristallinité (**Figure 6**).

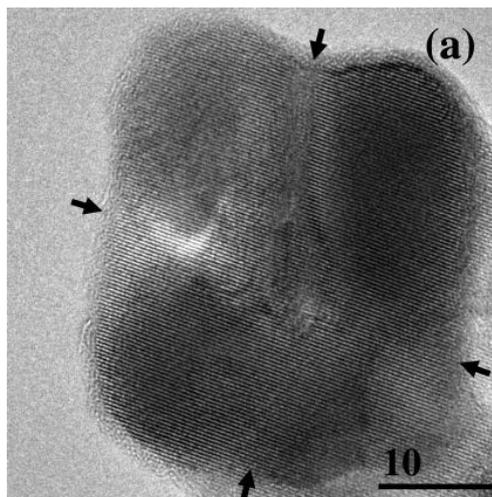


Figure 6 : Cliché de MET-HR de nanocubes de germanium obtenus en présence d’heptaéthylène glycol monodécyle éther probablement composés de quatre petits cubes.

La morphologie de ces objets dépend de la polarité du tensio-actif et de l’affinité qu’il a pour une certaine face des objets induisant une forme particulière durant la phase de croissance.

I.2.2 Réductions par les sels de Zintl :

La préparation des sels de Zintl (NaGe, KGe) est assez difficile (ampoule scellée et très hautes températures) ce qui limite leur utilisation.

En 1998, Taylor *et al.* ont cependant utilisé NaGe pour réduire le tétrachlorogermane en Ge(0)^[20] dans du glyme ou du diglyme à reflux pendant 8 à 120 heures. Plus le temps de réaction est grand, plus les particules obtenues sont grandes. Les auteurs ont mis en évidence la présence de terminaisons Ge-Cl sur les particules par réaction avec du méthyllithium, d’un bromure de méthylmagnésium ou d’un chlorure d’octylmagnésium. La fonctionnalisation de ces surfaces avec formation de liaisons Ge-alkyle rend les particules insensibles à l’air et à l’eau grâce à la présence de chaînes hydrophobes. Des agglomérats de particules cristallines de 2 à 5 nm ont pu être isolés et caractérisés par MET-HR (**Figure 7**). Les analyses par IR (InfraRouge) confirment la présence de chaînes alkyles à la surface des particules avec l’observation des bandes ν_{C-H} à 2850-2950 cm^{-1} .

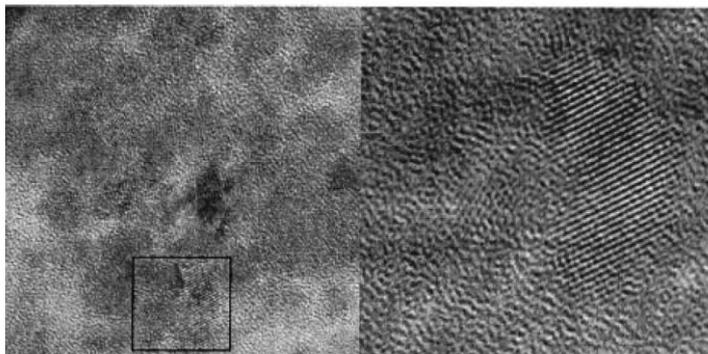
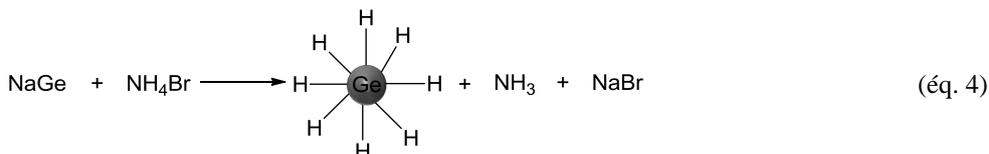


Figure 7 : Cliché de MET-HR de nanocristaux de germanium.

Cette même réaction a été réalisée en présence de NH_4Br donnant des NPs cristallines (4 ± 1 nm) et amorphes (1.9 ± 0.5 nm) ayant des terminaisons Ge-H en surface^[21]. Deux types de synthèses ont été mises au point : une en phase solide (chauffage d'un mélange de NaGe et de NH_4Br dans un tube scellé à 300 °C durant 12 heures) et une autre en solution (chauffage d'une solution de NaGe et de NH_4Br dans du diglyme à 250 °C durant 12 heures sous pression réduite) (éq. 4).

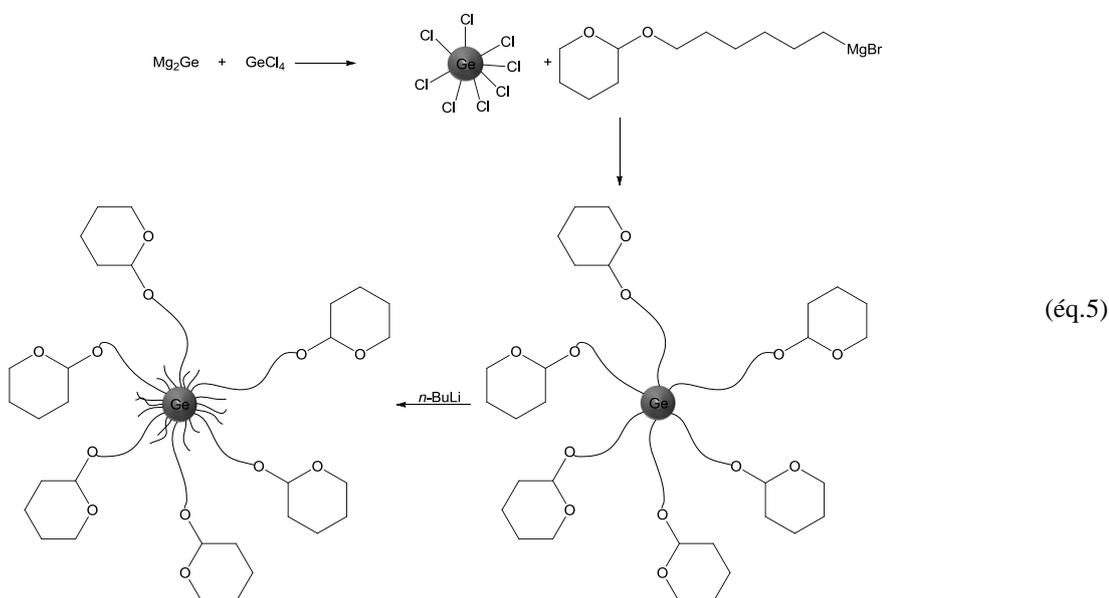


Dans les deux cas, les particules sont peu stables à l'air vraisemblablement à cause de la présence d'atomes d'hydrogène à leur surface. L'ajout de 1-eicosyne (alcyne à longue chaîne : $\text{C}_{20}\text{H}_{38}$) permet d'obtenir, après 12h à 250 °C, des particules hydrophobes stables à l'oxydation. Ces objets peuvent être lavés à l'eau distillée sans altération notable et sont isolés par simple séparation de phase. Des analyses par IR montrent bien la présence des bandes $\nu_{\text{Ge-H}}$ à 2100 cm^{-1} avant l'ajout de l'alcyne et des bandes $\nu_{\text{C-H}}$ après l'ajout des longues chaînes alkyles. Les analyses par spectroscopie Raman et par diffraction des rayons X indiquent la formation de particules cristallines (297 cm^{-1}) et amorphes (254 cm^{-1}). Le caractère cristallin des NPs dépend du temps de réaction : une durée de chauffage inférieure à 12 heures donne des particules amorphes ou un mélange de particules amorphes et cristallines. En augmentant le temps de chauffage, la fraction de particules cristallines augmente.

Quelques années plus tard, Taylor *et al.* réalisent la synthèse de NPs par réduction de Cl_4Ge par Mg_2Ge ^[22] dans le diglyme à reflux. Comme précédemment, l'ajout de bromure de

chlorophénylmagnesium sur la solution colloïdale permet la fonctionnalisation de la surface des NPs. Des analyses par IR et RMN du solide ont montré la présence de terminaisons *p*-chlorophényl-Ge protégeant les objets de toute oxydation. Ainsi, l'absence en IR de bande $\nu_{\text{Ge-O}}$ ($870\text{-}910\text{ cm}^{-1}$) relative à une oxydation éventuelle, et la présence des bandes $\nu_{\text{Ge-C}}$ (830 cm^{-1}) et $\nu_{\text{C=C}}$ aromatiques (1570 cm^{-1}) confirment la présence du groupement à la surface des NPs. De fortes bandes de photoluminescence sont obtenues entre 400 et 510 nm pour un domaine d'excitation de 360 à 460 nm.

En utilisant les mêmes conditions, l'addition du 1-bromo-tétrahydropyranyl-oxyhexane puis celle de *n*-BuLi permet le greffage de ces groupements à la surface de particules (éq. 5) de $4 \pm 2\text{ nm}$ de diamètre^[23] (**Figure 8**). Il est ensuite possible de modifier la fonction terminale de ce réactif en acétals, en alcools, en esters et de le greffer sur des chaînes polymères. Les analyses par RMN et IR ont confirmé la présence des groupes fonctionnels à la surface des NPs. La fonctionnalisation des NPs de germanium permet leur utilisation dans divers domaines tels que la biologie par la présence de fortes photoluminescences de 400 à 480 nm pour des excitations de 340 à 460 nm. La photoluminescence des particules ne varie que très peu en fonction des groupements présents à la surface.



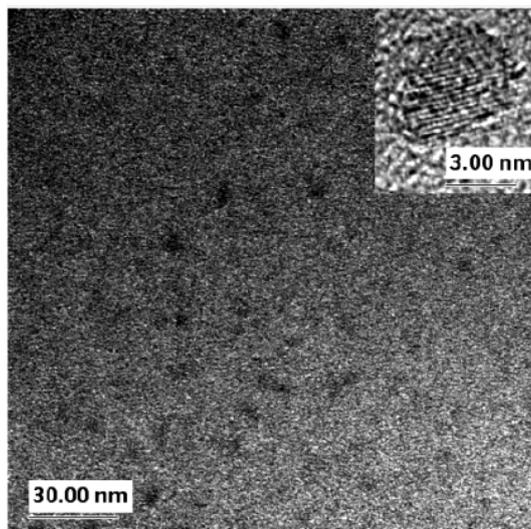


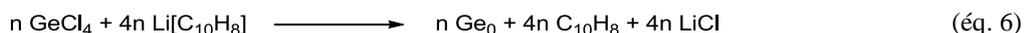
Figure 8 : Cliché de MET-HR de nanoparticules de germanium.

La même réaction de réduction du Cl_4Ge par NaGe , KGe et $\text{Mg}_2\text{Ge}^{[24]}$ dans du glyme, du diglyme ou du triglyme à reflux durant 4 à 120 heures ne conduit pas à de différence notable entre les trois agents réducteurs. Comme précédemment, la fonctionnalisation de la surface des particules en groupements Ge-alkyles est possible. Les particules obtenues sont parfaitement cristallines et ont des tailles comprises entre 2 et 9 nm de diamètre en fonction du groupement alkyle à la surface des objets. Les analyses par spectroscopie IR révèlent la présence des bandes d'élongation $\nu_{\text{C-H}}$ et des bandes $\nu_{\text{Ge-C}}$ mais aussi l'absence de la bande $\nu_{\text{Ge-O}}$. Des études complémentaires de photoluminescence ont été effectuées sur ces particules et montrent que le solvant utilisé et la nature du groupement alkyle à la surface des NPs ont peu d'influence sur la photoluminescence qui dépend essentiellement de la taille des objets. De fortes émissions ont été observées vers 350 nm et 460 nm pour une longueur d'onde d'excitation de 410 à 450 nm.

I.2.3 Réductions par des naphthalènes :

La faible solubilité des sels de Zintl dans les solvants organiques induit une longue période de nucléation avec pour conséquence une large distribution en taille des nanoparticules. Un moyen de remédier à ce problème a été l'utilisation de naphthalène. L'une des premières utilisations de ce genre de réducteur a été effectuée en 1993 par Kornowski *et al.* à partir de tétrachlorogermane dans du THF en présence d'un excès de Li-Napht à température ambiante^[25] (éq. 6). Cet excès est ensuite neutralisé par Me_3SiCl ce qui permet par la même occasion de fonctionnaliser la surface des particules. L'analyse par EDS

confirme la présence de germanium et de silicium dans l'échantillon. Les observations en MET montrent la présence de très petites particules de 2 nm de diamètre qui, une fois purifiées, sont irradiées par un laser donnant des particules de 6 à 10 nm de diamètre. En augmentant le nombre d'irradiations, les auteurs obtiennent des particules de 60 nm de diamètre. La cristallinité de ces objets a été mise en avant par diffraction des rayons X.



La réduction de Cl_4Ge par le Na-Napht^[26] dans le diglyme conduit à des objets différents suivant le temps de réaction. Ainsi, après 10 minutes, les auteurs observent la formation de particules sphériques (3-7 nm de diamètre) et après 45 minutes, de particules triangulaires (30-49 nm de diamètre) (éq. 7). L'addition de *n*-BuLi permet d'alkyler les terminaisons Ge-Cl et d'éliminer les halogènes conduisant à un arrêt de la croissance (**Figure 9**). Les analyses montrent la présence du groupement butyle à la surface des objets, l'absence de Ge-O et une bonne cristallinité des objets.

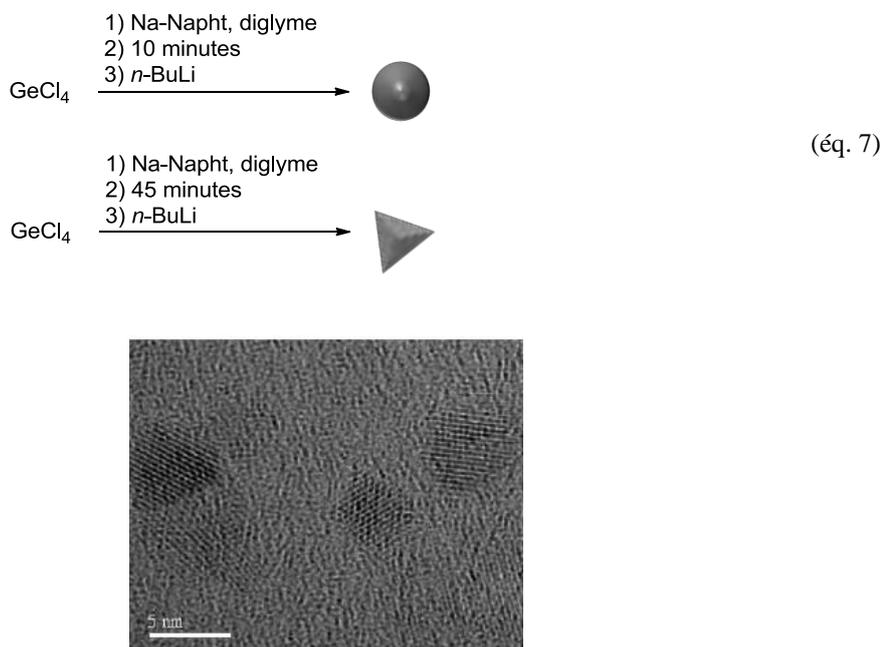


Figure 9 : Cliché de MET-HR des nanoparticules de germanium alkylées.

Une autre étude a été réalisée dans le glyme^[27] en faisant varier plusieurs paramètres tels que la nature du réducteur (Na-Napht, Li-Napht ou K-Napht) et sa concentration, le temps de réaction (de 10 minutes à 6 heures) et la température (de -40 °C à +70 °C). La formation de NPs de différentes tailles (de 2 à 9 nm de diamètre) ont été observées (**Figure 10**). Comme

précédemment, le temps de réaction est responsable de la taille des objets et l'ajout d'un organomagnésien à la fin de la réaction permet de fonctionnaliser la surface des objets. La réactivité des métaux alcalins utilisés augmentant avec leurs numéros atomique, les auteurs ont montré que la réaction impliquant le lithium était trop lente alors que la réaction impliquant le potassium était beaucoup trop rapide et conduisait à un matériau amorphe. Le Na-Napht semble s'imposer comme réactif de choix dans la réduction du tétrachlorogermane. En ce qui concerne la concentration en précurseur germanié, plus sa concentration est élevée, plus la taille des objets formés est grande (7.4 nm de diamètre pour une grande concentration). De même qu'une élévation de température conduit à des objets de plus grande taille.

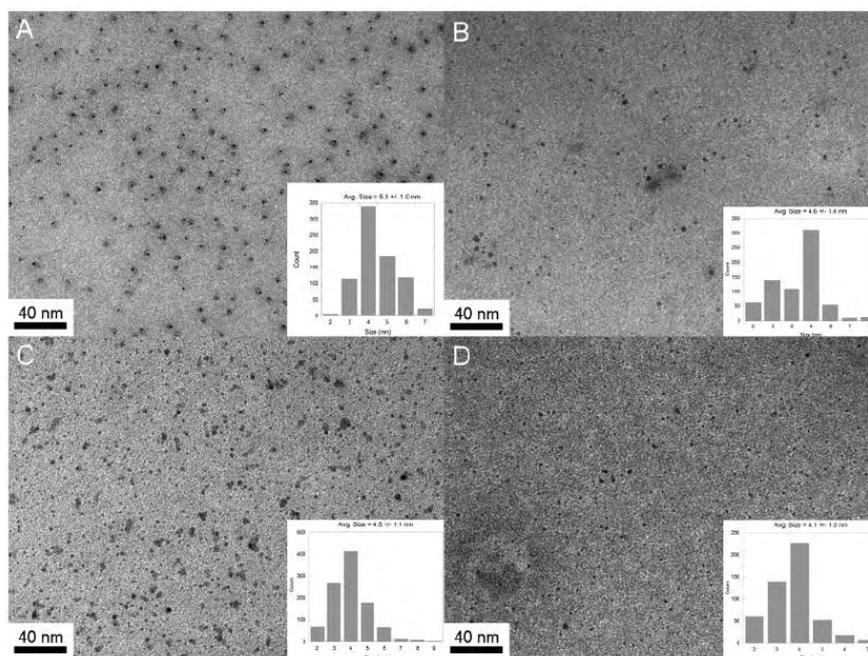


Figure 10 : Cliché de MET des nanoparticules de germanium et diagrammes de distribution en taille pour une durée de réaction de 10 minutes (A), 1 heure (B), 2 heures (C) et 6 heures (D).

L'étape de l'addition du magnésien pour fonctionnaliser la surface joue aussi un rôle sur la taille. Lorsque l'organomagnésien est ajouté dans la solution de NPs ("one-pot") sans aucun traitement au préalable, des NPs de 5 nm de diamètre sont obtenues. Par contre, lorsque l'organomagnésien est ajouté après une étape de lavage ("two-pots") pour éliminer l'excès de naphthalène, les NPs sont de plus petite taille (4 nm) (**Figure 11**).

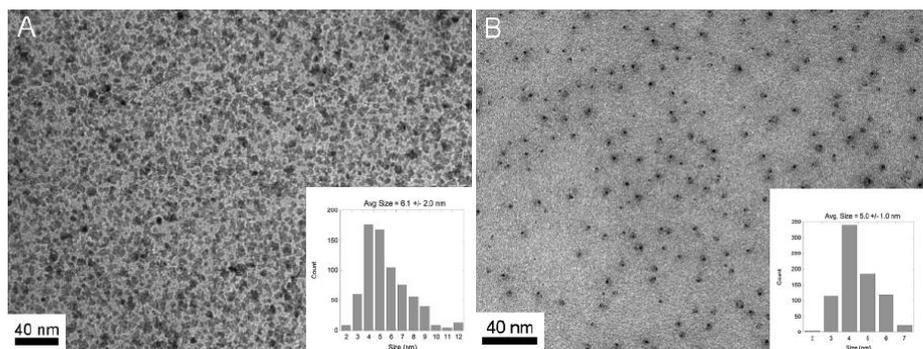


Figure 11 : Clichés de MET des particules obtenus "one-pot" (A) et "two-pot" (B) et diagrammes de distribution en taille.

Les conditions optimales de synthèse sont obtenues pour une durée de 10 minutes à 30 °C avec un procédé "one-pot" et les objets obtenus présentent une grande cristallinité. Néanmoins, la distribution en taille reste large (de 2 à 12 nm de diamètre).

I.2.4 Réductions par des hydrures :

La réduction par des hydrures (NaBH_4 , LiAlH_4 ...) fait intervenir des précurseurs germaniés halogénés di- ou tétravalents.

I.2.4.1 En solution :

En 2005, Lu *et al.* décrivent la réduction du diiodogermylène par LiAlH_4 dans deux solvants (la trioctylphosphine ou la tributylphosphine) à 300 °C^[28] durant 1 heure. La trialkylphosphine permet la solubilisation du germylène dans les solvants organiques par formation de complexes intermédiaires de type $\text{R}_3\text{P}\cdot\text{GeI}_2$. Le solvant coordonnant permet donc un certain contrôle de la vitesse de décomposition du germylène mais surtout la stabilisation des objets formés.

Une expérience préliminaire à 330 °C sans agent réducteur dans la trioctylphosphine a montré la présence d'oxyde à la surface des NPs. L'ajout d'agent réducteur permet d'obtenir des particules non oxydées avec des rendements plus élevés que précédemment. Des températures de 300 °C (avec la trioctylphosphine) ou de 240 °C (avec la tributylphosphine) ont été choisies dans le but de générer rapidement des germes en solutions et ainsi d'obtenir des petites particules. Comme nous l'avons vu précédemment, plus la concentration en précurseur est élevée, plus les particules sont de grandes tailles.

Dans le cas de la trioctylphosphine, les analyses par MET et par diffraction des rayons X montrent la présence de NPs sphériques cristallines (de 3 à 12 nm de diamètre) présentant une polydispersité moyenne. Alors que l'utilisation de la tributylphosphine conduit à des particules de taille moyenne (6.4 ± 3.5 nm) avec une distribution plus large (**Figure 12**). Ceci suggère qu'une petite chaîne alkyle (butyle) stabilise moins bien qu'une longue chaîne alkyle (octyle).

Une analyse par EDS confirme bien la composition des NPs avec des pics énergétiques à 1.2 KeV et 9.8 KeV caractéristiques du germanium mais aussi une très faible présence d'iode. Des analyses par spectroscopie IR, montrent la présence des bandes d'élongations ν_{C-H} relatives à la présence d'une couche organique à la surface des NPs mais ne prouvent pas la présence de liaisons chimiques entre la phosphine et le germanium. L'analyse par XPS ne montre pas la présence d'oxyde dans l'échantillon confirmant ainsi le rôle protecteur de la molécule organique.

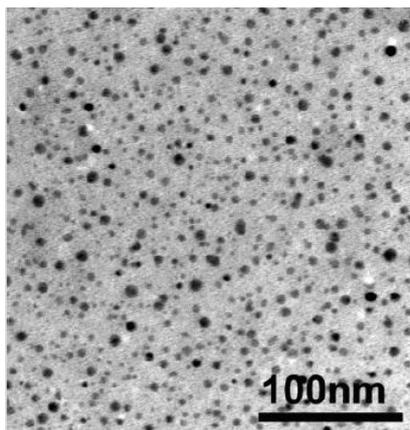
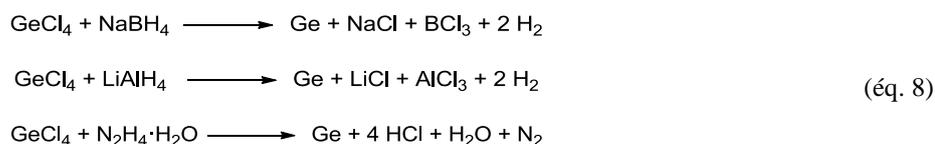


Figure 12 : Cliché de MET des particules de germanium obtenues à 240 °C en présence de tributylphosphine.

Une réduction chimique du tétrachlorogermane par des hydrures (NaBH_4 , LiAlH_4 , $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a été effectuée sous ultrasons dans du THF et en présence d'octanol (agent stabilisant)^[29] (éq. 8).



Les ultrasons permettent d'obtenir des particules homogènes de plus petite taille en diminuant la croissance des particules au profit d'une nucléation élevée. La taille des objets varie en fonction de l'agent réducteur utilisé puisque des particules de grande taille (6.7 ± 0.6 nm) ont été obtenues à partir de LiAlH_4 alors que $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, moins réactif, conduit à la formation de particules de plus petite taille (3.8 ± 0.6 nm).

I.2.4.2 En milieu confiné :

L'utilisation de systèmes micellaires ou de polymères permettant de confiner la croissance des particules est aussi une stratégie de contrôle de la taille et de la morphologie des objets. Les micelles agissent comme des nano-réacteurs alors que le polymère permet un confinement des particules dans les pores.

En 2001, Wilcoxon *et al.* ont synthétisé des NPs cristallines de germanium par réduction d'un tétrahalogénure de germanium (GeX_4 où X = Cl, Br, I) dans la partie polaire de micelles inverses (dans l'octane)^[30]. Les auteurs utilisent préférentiellement LiAlH_4 plutôt que $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pour sa forte réactivité et surtout pour éviter l'introduction d'eau qui oxyde les particules de germanium en GeO_2 . La taille des objets peut être modulée en fonction de la taille des micelles et donc en fonction de l'apport en tensio-actif. Des particules parfaitement cristallines de 2 à 10 nm de diamètre ont été obtenues et purifiées par HPLC (**Figure 13**).

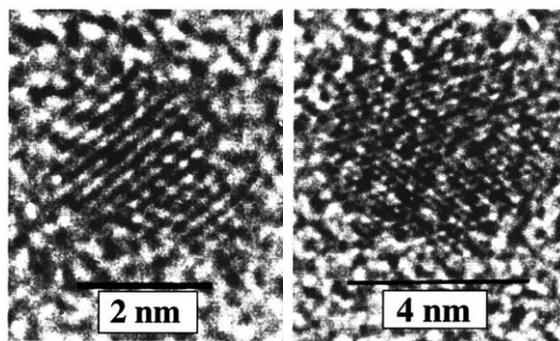


Figure 13 : Clichés de MET-HR des particules obtenues après purification par HPLC.

Des analyses complémentaires de photoluminescence montrent l'existence d'une corrélation entre la taille des NPs et les propriétés spectroscopiques de ces dernières puisque plus la taille est petite, plus la longueur d'onde d'émission est petite.

Une réduction par des hydrures en milieu micellaire inverse ionique (bromure de tétraoctylammonium) à température ambiante a été effectuée à partir du tétrachlorogermane^[31] dans le toluène. L'agent réducteur utilisé est $\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{BH}$ et le temps de réaction n'excède pas deux heures.

Les auteurs ont montré l'influence de la vitesse d'addition de l'agent réducteur (**Figure 14**). Lorsqu'il est ajouté rapidement, les objets obtenus sont sous formes de triangles de 50 nm qui ne produisent pas de photoluminescence. Par contre, un ajout lent conduit à des objets sphériques cristallins de 5 nm de diamètre présentant une forte photoluminescence à 540 nm pour une excitation à 400 nm.

Les particules ont des atomes d'hydrogène en surface et sont très instables. Afin de rendre ces particules biocompatibles, les auteurs ont fonctionnalisé la surface par réaction avec le 3-aminopropène en présence d'un catalyseur au platine.

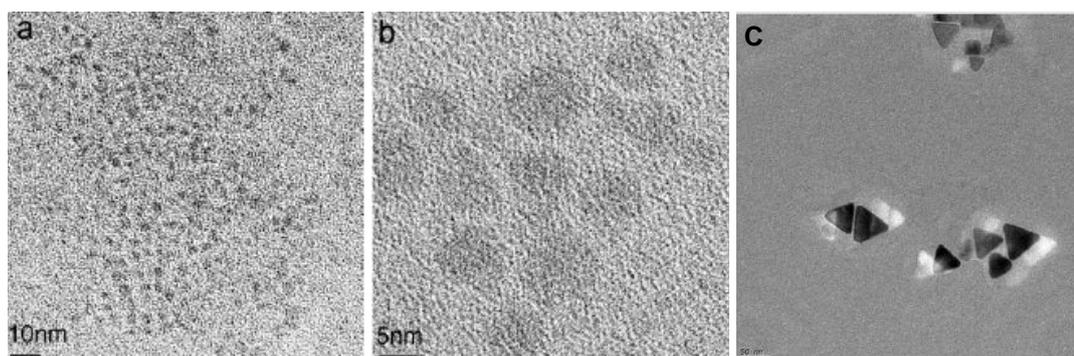


Figure 14 : Clichés de MET des particules obtenues avec une addition lente (a, b) et une addition rapide (c).

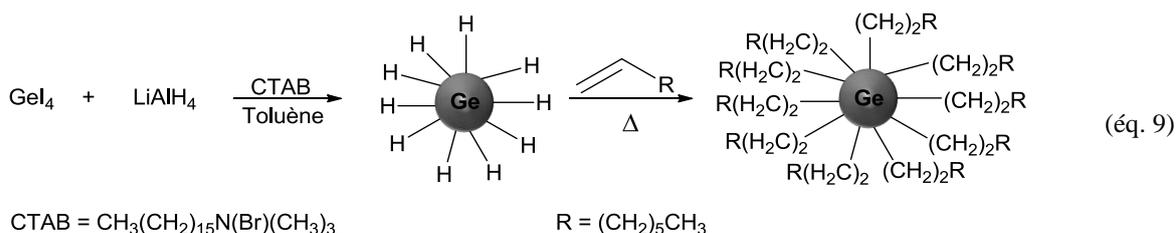
Une synthèse "one pot" a été réalisée permettant l'obtention de NPs à température ambiante par réduction de Cl_4Ge par NaBH_4 en présence de polyvinylpyrrolidone ($M_w \sim 630\,000$)^[32]. Des analyses par MET et EDS montrent bien la présence de particules sphériques cristallines de 5 ± 1 nm de diamètre constituées de germanium. Par contre, les analyses par diffraction des rayons X n'ont pas confirmé la cristallinité des objets ce qui laisserait penser l'existence d'une fraction amorphe majoritaire dans l'échantillon.

Une plus grande concentration en précurseur conduit à la formation d'objets de plus grande taille mais avec une plus grande polydispersité. Ainsi, les auteurs ont obtenu des objets de 50 ± 18 nm de diamètres au maximum. Par ailleurs, en modulant la vitesse d'ajout de l'agent réducteur, des cubes (160 ± 30 nm) formés par l'agrégation de plusieurs particules sphériques (5-8 nm) ont pu être observés. Même si le mécanisme de formation de tels objets

n'est pas expliqué, il semblerait que le polymère joue un rôle important dans l'organisation de ces objets.

Les études de photoluminescence montrent une émission à 352 nm pour une excitation à 310 nm en accord avec la présence de petites particules comme déjà signalé précédemment et dans la littérature^[21, 24].

Ces réductions ont également été réalisées en milieu micellaire ionique (CTAB) dans le toluène en présence de tétraiodogermane et de LiAlH_4 ^[33]. Les particules présentent des terminaisons Ge-H en surface qui peuvent être alkylées par l'ajout d'un alcène (éq. 9). L'étude par MET montre la présence de particules de 5 nm de diamètre avec de nombreuses agglomérations allant jusqu'à 18 nm de diamètre. Aucune analyse de la cristallinité n'a été effectuée. Par contre, elles présentent une photoluminescence à 390 nm pour une excitation à 325 nm.



Des nanocristaux de germanium hydrosolubles à température ambiante ont été obtenus par réduction du tétrachlorogermane en milieu micellaire non ionique (pentaéthylène glycol monodécyle éther) par divers hydrures (LiAlH_4 , $\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{BH}$, LiBH_4 et NaBH_4) dans le but d'effectuer des études de photoluminescence en milieu biologique^[34]. Les nanocristaux les plus petits (de 4 nm et de 25 nm de diamètre) ont été obtenus pour les réducteurs les plus forts (LiAlH_4 et NaBH_4 respectivement).

Des particules hydrosolubles ont été obtenues après fonctionnalisation de leur surface par le 3-aminopropène en présence d'un catalyseur au platine.

Des analyses de photoluminescence à 400 nm ont montré que seules les particules de faible diamètre présentaient une émission dans le spectre visible (420-480 nm) due au confinement quantique. Ces particules de germanium se sont révélées moins toxiques que les particules de CdSe jusqu'alors utilisées ce qui en fait de bons agents photoluminescents pour des applications en imagerie cellulaire.

I.2.5 Utilisation d'organolithiens :

L'utilisation d'organolithiens (*n*-BuLi, *t*-BuLi) permet de s'affranchir des problèmes de reproductibilité dus à la faible solubilité de LiAlH₄ dans le milieu réactionnel. Un milieu réactionnel plus homogène devrait améliorer les conditions de nucléation et de croissance.

Une solution de diiodogermylène, d'hexadécylamine et de *n*-BuLi dans l'octadécène (ODE) est chauffée à 300 °C durant une heure^[35] donnant des objets de morphologie sphérique de taille variable (de 3.2 ± 0.4 à 6.4 ± 1.9 nm) en fonction de la quantité en précurseur utilisé. Contrairement à la plupart des synthèses discutées précédemment, les auteurs ont montré que la taille des objets obtenus ne dépendait pas de la température ou du temps de réaction, mais uniquement de la concentration en précurseur utilisé.

Les NPs sont parfaitement cristallines et bien constituées de germanium et aucune analyse n'a laissé supposer la présence d'oxyde. L'analyse par spectrométrie IR a permis de mettre en avant la présence de liaison Ge–C provenant d'une interaction forte entre la double liaison de l'ODE et la surface de la particule la protégeant contre l'oxydation durant plusieurs mois. Des analyses complémentaires de photoluminescence ont montré une forte émission dans le proche infrarouge (1000-1200 nm) lorsqu'une excitation à 808 nm est appliquée.

Le même type de réaction a été effectué en utilisant du *t*-BuLi^[36] dans une gamme de température allant de 250 °C à 300 °C en présence de divers agents stabilisants. En présence de trioctylphosphine (solvant et stabilisant) à 300 °C, des particules sphériques de 5 à 30 nm de diamètre présentant quelques défauts cristallographiques ont été obtenues. En présence d'hexadécylamine (HDA), de plus petites particules cristallines (2 à 8 nm de diamètre) mais partiellement oxydées en surface sont obtenues, pour un temps de réaction d'une heure. Une augmentation de la durée de réaction se traduit par une augmentation de la taille et une perte de contrôle de la morphologie.

En ajoutant de l'ODE en tant que co-solvant / agent de passivation de surface, les particules obtenues sont de tailles nettement inférieures, de l'ordre de 1 à 4 nm de diamètre (**Figure 15**). La meilleure protection des particules a été obtenue pour un mélange HDA/ODE.

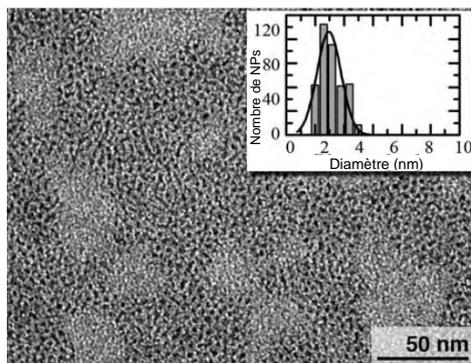
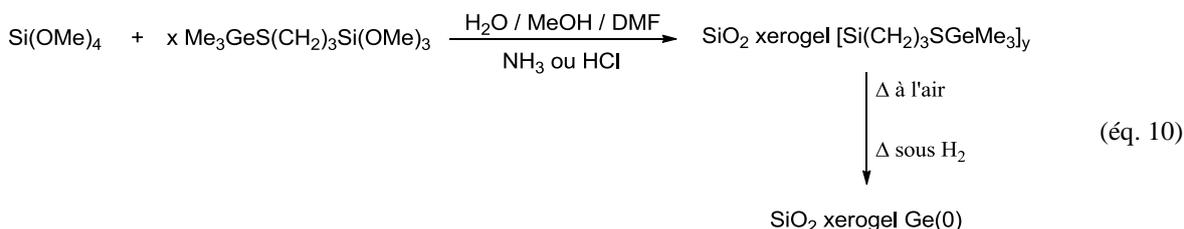


Figure 15 : Cliché de MET de nanocristaux de germanium obtenus dans un mélange 1:1 HDA / ODE à 300 °C et diagramme de distribution en taille.

I.2.6 Méthodes Sol-Gel :

Toujours dans le but d'utiliser un système de confinement pour la synthèse des NPs, une nouvelle stratégie a été développée. Il s'agit d'une matrice de silice xerogel formée à partir d'un organogermane $\text{Me}_3\text{GeS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ ^[37].



La matrice de silice contenant le fragment germanié a été préparé comme indiqué ci-dessus (éq. 10) par catalyse basique ou acide, la taille dépendant du processus utilisé. Les gels ainsi obtenus sont ensuite chauffés sous air (2 heures à 900 °C) puis sous dihydrogène (6 heures à 900 °C). Les analyses par MET montrent la présence de particules de grande taille (20 à 300 nm de diamètre) sous catalyse basique. Alors que de plus petites particules sont obtenues (2.5 à 14.5 nm de diamètre) sous catalyse acide. Les analyses réalisées sur les échantillons montrent que les particules sont constituées de germanium à l'état cristallin.

Des NPs ont également été obtenues à partir de $\text{Cl}_3\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH})$ dans une matrice vitreuse de silicium^[38]. Le gel formé, constitué d'unités $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ (éq. 11), est ensuite chauffé sous une pression de dihydrogène (10 heures à 600 °C), permettant la réduction du

dans l'échantillon par l'observation d'un épaulement à 29.5 eV et un autre vers 33 eV correspondant à l'oxyde. Les NPs de germanium sont libérées de leur matrice d'oxyde par dissolution de cette dernière dans de l'eau distillée chaude.

I.2.7 Utilisation d'une matrice poreuse :

Toujours dans le but de contrôler la taille et la forme, de nouvelles voies d'accès faisant intervenir des matrices poreuses (les zéolites) ont été mises au point. L'hydrolyse de Cl_4Ge dans une matrice poreuse à température ambiante donne l'oxyde de germanium qui est ensuite réduit par une pression de dihydrogène à 470 °C pour donner les NPs^[40].

Les auteurs ont montré que la stabilité des NPs dépendait essentiellement de la zéolite car à 900 °C, température à laquelle la zéolite se décompose, les particules s'agrègent. Ceci a pu être confirmé par spectroscopie Raman avec la présence d'une bande Ge-Ge vers 300 cm^{-1} , caractéristique du germanium massif. Les auteurs ont estimé la taille des particules à partir des données obtenues par spectroscopie Raman à 3 nm de diamètre.

I.2.8 Fluides Supercritiques :

Ces systèmes sont à la frontière entre les méthodes physiques et les méthodes chimiques et permettent l'utilisation de solvants à bas point d'ébullition à pression atmosphérique. Les expériences ont été réalisées à partir du diphenylgermane ou du tétraéthylgermane dans divers solvants en conditions supercritiques.

La morphologie des nano-objets obtenue dans le cyclohexane en conditions supercritiques sous une pression de 380 bars et en présence de germes d'or dépend étroitement de la température^[41]. Le tétraéthylgermane donne des petites particules à 300 °C et des filaments de grand diamètre (87 nm) à une température plus élevée (400 °C). Dans les mêmes conditions, le diphenylgermane conduit à des filaments de plus petit diamètre (17 nm). Ces filaments de plusieurs micromètres de long présentent une forte cristallinité et sont constitués de Ge(0) s'oxydant très lentement lorsqu'ils sont exposés à l'air. Mais lorsque la décomposition est réalisée à 450 °C (138 bars), le diphenylgermane conduit à des particules sphériques et des structures différentes de type nano-pods sont obtenues en utilisant le

tétraéthylgermane. A 500 °C, les auteurs ont obtenus des particules sphériques et cristallines dû à la fusion des filaments.

La décomposition de ces mêmes organogermanes dans l'hexane supercritique à 375 °C et à 200 bars en présence de particules d'or conduit aussi à la formation de filaments cristallins^[42] ayant un diamètre de 5 à 30 nm et des longueurs pouvant aller jusqu'à quelques micromètres attachés à la particule d'or.

Ces mêmes germanes ont été décomposés en l'absence de particules d'or à 400-550 °C en conditions supercritiques dans l'hexane et l'octanol^[43] (207 bars). Dans l'hexane à 450 °C tous les deux produisent des particules polycristallines de l'ordre du micromètre alors que lorsque l'octanol est utilisé, les particules cristallines sont plus petites (de 2 à 5 nm) (**Figure 16**). Les analyses par IR, confirment le rôle joué par l'octanol dans la stabilisation des NPs avec la présence de bandes ν_{C-H} à (1468-1380 cm^{-1}), ν_{Ge-O-C} à 1068 cm^{-1} et 698 cm^{-1} et l'absence de la bande ν_{O-H} (3300 cm^{-1}). Par ailleurs, les bandes $\nu_{Ge-O-Ge}$ et ν_{Ge-C} vers 850 cm^{-1} étant très faibles, la présence d'oxyde ou de liaison directe Ge-C semble improbable.

Ces particules présentent une photoluminescence à 476 nm et à 536 nm pour des objets de 3.1 nm et 4.2 nm respectivement (excitation à 360 nm).

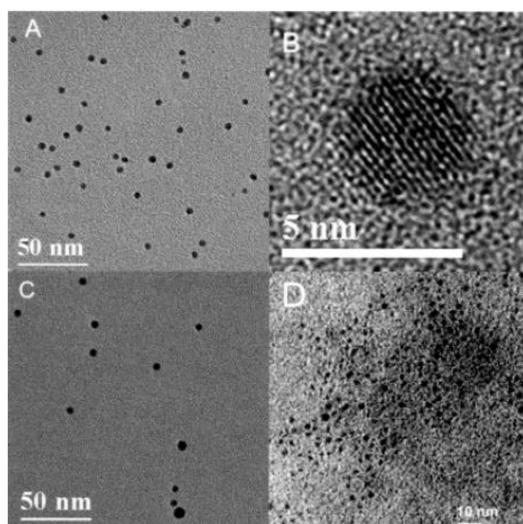


Figure 16 : Clichés de MET des particules stabilisées par l'octanol à partir du tétraéthylgermane : A (MET) et B (MET-HR) à 450 °C ; C (MET) à 550 °C ; D (MET) à 450 °C et basse concentration en précurseur.

La décomposition du diphenylgermane à 460 °C dans le toluène supercritique (103 bars)^[44] conduit à des filaments obtenus à l'aide de germes métalliques cristallins (de

cobalt, de nickel, d'iridium, de manganèse, de cuivre/soufre, de fer/platine, de MnPt_3 et de Fe_2O_3). La longueur des filaments est de l'ordre de 10 μm et leur diamètre varie de 4.2 à 11.7 nm. Ils sont la plupart du temps cristallins. Les métaux de transition servent non seulement de germes pour la formation des nano-objets mais jouent aussi un rôle de catalyseur dans la décomposition du précurseur.

L'utilisation de CO_2 supercritique à 500 °C et à 276 bars^[45] permet de s'affranchir de l'utilisation de solvants inflammables (hexane et octanol) et surtout d'isoler les particules sans solvant résiduel permettant de diminuer le pourcentage de carbone dans le milieu. De petites particules cristallines (10.1 ± 5.5 nm et 5.6 ± 3.5 nm de diamètre dans le cas du diphenylgermane et du tétraéthylgermane respectivement) ont été obtenues. Le rôle du CO_2 supercritique est de solubiliser le précurseur et de stabiliser les particules.

Dans ces cas-là, les particules obtenues sont moins polydisperses que dans les exemples montrés précédemment mais nécessitent néanmoins un appareillage plus spécifique.

I.2.9 Réductions thermiques :

Une autre voie de synthèse consistant en la réduction thermique a été développée à partir de 2004. Ces expériences ont été réalisées à partir de composés tétravalents et divalents de germanium pour la plupart du temps commerciaux.

I.2.9.1 Réductions thermiques d'espèces tétravalentes :

La décomposition thermique du tétraéthylgermane pur ou en solution (hexane ou toluène) à 430 °C a été étudiée^[46]. Plusieurs tests ont été réalisés en modulant les paramètres de température, de durée de chauffage mais aussi de la concentration en précurseur dans le but de déterminer quelles sont les meilleures conditions d'obtention des nano-objets.

Des particules cristallines de 5 à 30 nm de diamètre ont été obtenues suivant les conditions opératoires utilisées. Elles sont stables à l'air, ce qui est probablement dû à la présence d'une couche organique à leur surface. Cependant, l'obtention de particules de formes variées (sphères, cubes, bâtonnets ou pyramides) montre la difficulté du contrôle de la morphologie, de la taille et la reproductivité expérimentale reste difficile.

Un autre inconvénient des tétraalkylgermanes est leur haute température de décomposition (Bu_4Ge : 390 °C ; Et_4Ge : 420 °C). Différents auteurs ont alors envisagé l'utilisation d'organogermanes moins stables thermiquement.

L'utilisation de trichlorogermane Cl_3GeH ($T_{\text{déc.}}$: 140 °C) a tout d'abord été envisagée^[47]. Une solution de squalène contenant ce précurseur est injectée à chaud dans la trioctylamine ($\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{N}$ à 384 °C), le squalène ($\text{C}_{30}\text{H}_{50}$ à 412 °C) ou l'octocosane ($\text{C}_{28}\text{H}_{58}$ à 429 °C) durant 35 minutes et conduit à des particules sphériques dont la taille varie de 2 à 15 nm de diamètre (**Figure 17**) en fonction de la durée de chauffage et de la concentration en précurseur. Plus ces deux paramètres sont élevés, plus les particules sont de grandes tailles. La cristallinité de ces objets dépend du temps de chauffage. Dans la trioctylamine à 380-384 °C, un temps de chauffage très court donne des particules amorphes, mais un temps de chauffage plus long conduit à une fraction de NPs cristallines dans une autre fraction amorphe.

Comme précédemment, une couche organique protectrice constituée de squalène protège les particules.

Un phénomène de photoluminescence est observé à 543 nm (excitation à 482 nm) pour des particules de 4 nm de diamètre avec des variations de plus de 50 nm en fonction de la nature de la couche organique protectrice.

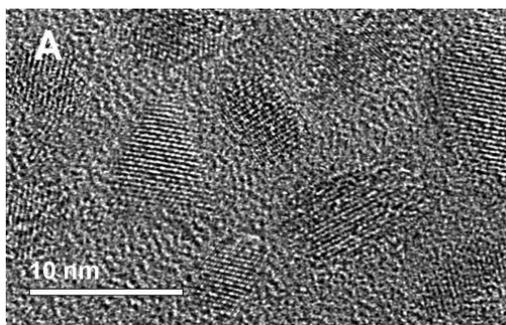


Figure 17 : Cliché de MET-HR des particules obtenues dans le squalène à 410 °C.

La décomposition thermique du triphénylchlorogermane a également été étudié en solution dans l'hexadécylamine ou l'oléylamine à 300 °C en présence de soufre^[48]. Le rôle du soufre est de promouvoir la nucléation et la croissance des NPs. Avec l'hexadécylamine, des petites particules agglomérées de 8 nm de diamètre ont été isolées et sont intégralement constituées de Ge(0) cristallin (**Figure 18**).

Dans le cas de l'oléylamine les images de MET montrent la présence d'une couche organique autour des particules cristallines montrant le rôle stabilisant du solvant coordonnant dans le contrôle de la croissance.

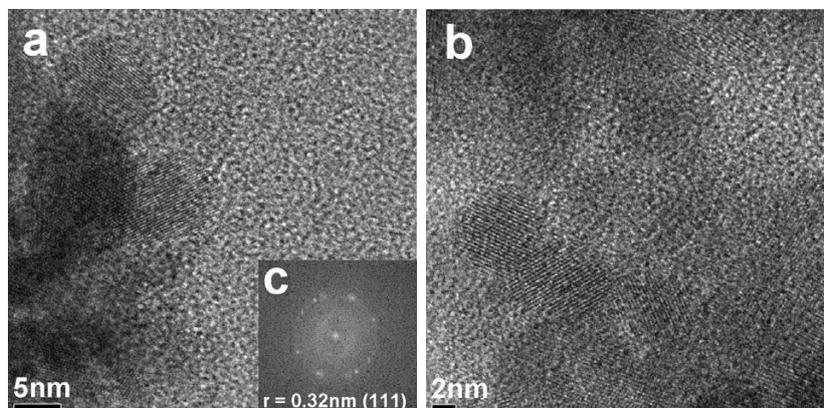


Figure 18 : Clichés de MET-HR des particules de germanim (a et b) et figure de diffraction (c).

Des filaments de germanium ont été isolés et caractérisés à partir du diphénylgermane en présence d'aluminium et de germes d'or à $360 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[49]. Ils sont cristallins, de $40 \pm 7 \text{ nm}$ de largeur pour des germes d'or de 40 nm de diamètre et de $80 \pm 5 \text{ nm}$ de largeur pour des germes d'or de 80 nm de diamètre montrant que la largeur du filament dépend de la taille de la particule d'or. Les analyses par MET et par EDS confirment bien la présence de germanium dans les filaments mais aussi d'or à leur extrémité.

Cette même réaction a été effectuée à $380 \text{ }^\circ\text{C}$ dans plusieurs solvants à hauts points d'ébullitions (squalane, squalène, dotriacontane [$\text{C}_{32}\text{H}_{66}$], octacosane, trioctylamine) en présence de NPs d'or (**Figure 19**)^[50] et conduit aussi à des filaments.

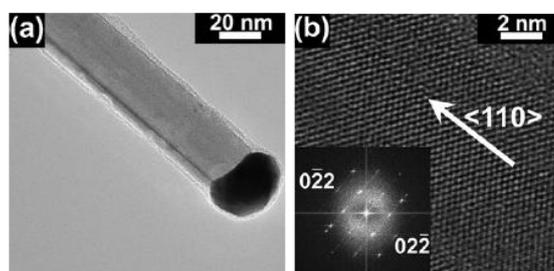


Figure 19 : Clichés de MET (a) et de MET-HR (b) avec la figure de diffraction pour les particules obtenues dans le squalane en présence de germes d'or.

Il faut signaler le cas particulier du dotriacontane pour lequel des filaments de germanium ont été observées même en l'absence de particules d'or. En fait, ce sont les traces de cuivre contenues dans ce solvant qui ont servi de germes. Les analyses par MET et EDS ont confirmé la présence du métal de transition (or ou cuivre) à l'extrémité du filament.

Les auteurs se sont basés sur la spectrométrie de masse pour essayer de déterminer le mécanisme de décomposition du précurseur. L'observation du produit de redistribution, le tétraphénylgermane Ph_4Ge , laisse envisager la formation transitoire de GeH_4 qui serait en fait le précurseur des nano-objets (éq. 13).



D'autres expériences ont été réalisées à partir d'halogéno- et d'aminogermanes. Une solution de tétraiodogermane contenant du HMDS (hexaméthylidisilazane), de l'acide oléique et de l'oléylamine est chauffée à 260 °C durant 30 minutes donnant des particules sphériques et cristallines^[51]. Ces dernières présentent une grande stabilité dans le temps et peuvent être stockées plusieurs mois sans constater de dégradation.

En fonction de la concentration en germane, les diamètres obtenus varient de 6 ± 1 nm à 22 ± 4 nm, ce qui est en bon accord avec les observations précédentes. Les auteurs ont montré que la présence d'un acide organique (acide oléique ou autre) et de HMDS était nécessaire. Ils supposent la formation d'un complexe Ge-HMDS lors de la décomposition qui pourrait jouer un rôle important dans la formation des NPs. Nous verrons dans le paragraphe suivant que Gerung *et al.*^[9] ont obtenu le même type d'objet lors de la décomposition de $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$. L'acide organique permet aussi d'éviter l'agglomération des particules lors de la décomposition et de travailler dans des conditions plus douces (260 °C contre 320 °C sans acide). En ajoutant de la trioctylphosphine en tant que co-surfactant, il est possible d'obtenir des NPs cristallines de morphologie cubique.

L'utilisation d'un complexe non commercial, le tétra[*cis*-9-oléylamine]germane ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{NH}]_4\text{Ge}$)^[52] conduit à des particules sphériques. La décomposition est réalisée en présence d'acide oléique et d'oléylamine dans de la tri-*n*-octylamine à 360 °C durant une période de 15 à 60 minutes. Les particules sont cristallines d'un diamètre de 5.2 ± 0.9 nm pour une durée de chauffage de 15 minutes (**Figure 20**), de 9.5 ± 2.3 nm pour 30 minutes et de 20.4 ± 4.2 nm pour 60 minutes. Ces observations sont tout à fait en accord

avec les processus de croissance des NPs en solution. La présence d'une couche organique à la surface des particules a été mise en évidence par une analyse de spectroscopie IR montrant la présence des bandes ν_{C-H} , ν_{C-N} (1071 cm^{-1}) et ν_{N-H} ($901-991\text{ cm}^{-1}$) de l'oléylamine. Des expériences de photoluminescence réalisées à une excitation de 340 nm ont montré que l'émission dépendait de la taille. En effet, plus la taille des objets diminue, plus la luminescence est déplacée vers les basses longueurs d'onde. Les particules de 5.2 ± 0.9 et de 9.5 ± 2.3 nm de diamètre présentent des luminescences à 388 et 400 nm respectivement, de forte intensité alors que les particules de grande taille (20.4 ± 4.2 nm de diamètre) ne présentent qu'une très faible photoluminescence due à une diminution du confinement quantique.

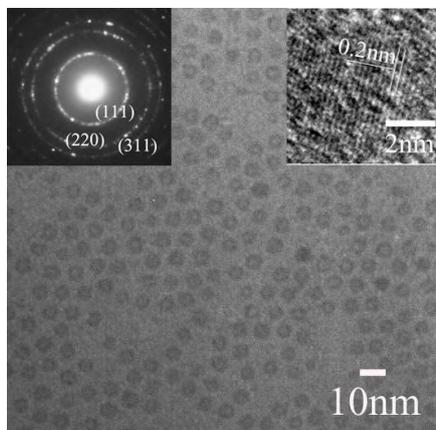


Figure 20 : Clichés de MET, de MET-HR (en haut à droite) et figure de diffraction (en haut à gauche) des NPs obtenues à 360 °C durant 15 minutes.

I.2.9.2 Réductions thermiques d'espèces divalentes :

L'utilisation de composés au degré d'oxydation (II) devrait faciliter l'accès au degré d'oxydation (0) et donc d'utiliser des températures de réaction plus basses.

La thermolyse du diiodogermyle a été réalisée dans la trioctylphosphine à 350 °C durant 10 minutes en présence de germes de bismuth^[53]. Les analyses par MEB montrent la présence d'une grande quantité de filaments ayant des diamètres de 20 à 150 nm et des longueurs de l'ordre de 5 à 10 μm avec une large distribution en taille due à la difficulté de stabilisation des germes de bismuth. Les analyses par MET-HR et par diffraction des rayons X montrent la présence de plans cristallins avec une croissance privilégiée dans la direction

<111>. De faibles quantités de GeO₂ cristallin ont également été mises en évidence et correspondent à une oxydation de la surface des objets.

La décomposition thermique du diaminogermylène^[9] Ge[N(SiMe₃)₂]₂ synthétisé en 1976 par l'équipe de Lappert *et al.*^[54] a été réalisée en présence d'oléylamine dans une solution d'octadécène à 285 °C durant 5 minutes.

Les analyses par MET montrent la présence de particules de germanium cristallines et agglomérées de 7 ± 4 nm de diamètre (**Figure 21**). Les analyses par spectroscopie IR montrent que l'amine reste présente (bandes ν_{N-H} , ν_{C-N} et ν_{C-H}) suggérant sa coordination à la surface des NPs. L'existence d'oxyde ne peut être mise en avant du fait de la présence de bande ν_{N-H} qui masque les bandes caractéristiques de l'oxyde. Après 5 mois à l'air, aucune modification dans la zone 800-1000 cm⁻¹ n'a été constatée suggérant que l'oléylamine joue un rôle de protection contre une éventuelle oxydation.

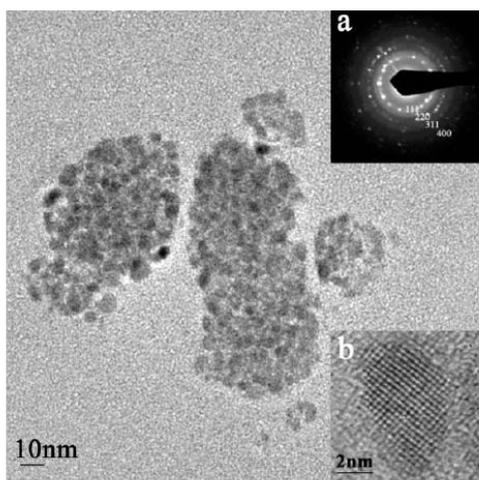


Figure 21 : Clichés de MET des particules obtenues avec figure de diffraction (a) et MET-HR (b).

La synthèse puis la décomposition thermique dans l'octadécène à 300 °C d'un alkoxygermylène Ge(OC₆H₃(C(CH₃)₃)-2,6)₂ en présence d'oléylamine conduit, après 60 minutes, à la formation de filaments^[55]. Dans ce cas, l'obtention de filaments peut s'expliquer par l'énergie de dissociation de la liaison germanium–ligand. En effet, dans le cas des précédents travaux cités ci-dessus utilisant Ge[N(SiMe₃)₂]₂^[9], l'énergie de dissociation de la liaison Ge–NR est relativement faible ce qui permet l'obtention d'une nucléation très rapide. Par contre, pour Ge–OR, où l'énergie de dissociation de la liaison est plus grande, une croissance directionnelle est préférentielle.

Les filaments sont cristallins (**Figure 22**) et stables à l'air durant plusieurs mois confirmant la présence d'un enrobage organique protecteur. La taille des objets dépend du temps de chauffage (5 minutes : 10-17 nm de largeur et 20-50 nm de longueur ; 60 minutes : 20 nm de largeur et 200-400 nm de longueur). Des températures supérieures conduisent plus rapidement à des objets plus longs. Le rôle de l'amine est de stabiliser les objets grâce à la coordination de l'azote à la surface des objets.

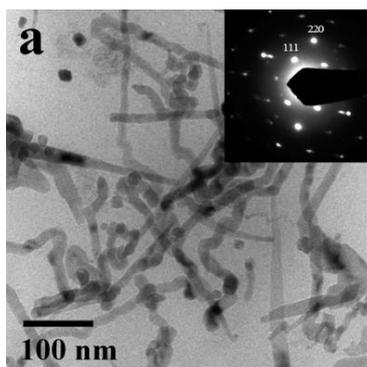
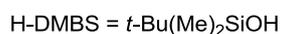
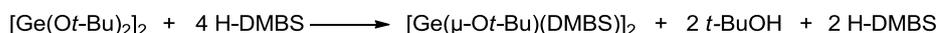
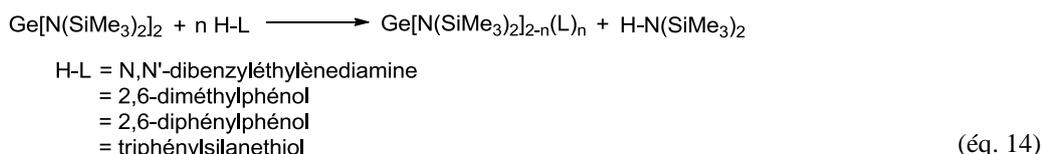


Figure 22 : Cliché de MET des filaments de germanium et figure de diffraction.

Plus tard, les auteurs ont essayé d'établir une relation entre la structure du précurseur et le type de nano-objet en synthétisant plusieurs nouveaux précurseurs organométalliques par réactions d'échanges de ligands à partir de $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ou du dimère germanié $[\text{Ge}(\text{Ot-Bu})_2]_2$ ^[56] (éq. 14).



Leur décomposition a été effectuée à 315 °C dans l'octadécène durant 30 minutes. Les analyses par MET révèlent que le diamino-germylène donne des particules sphériques agglomérées de 5 nm de diamètre semblables à celles obtenues par Gerung *et al.*^[9] alors que les alcoxygermylènes conduisent à des filaments similaires à ceux qui ont déjà été observés précédemment^[55]. Dans tous ces cas, les objets obtenus sont sous forme cristalline. Seul le thiogermyle ne conduit qu'à des objets amorphes de morphologie non contrôlée pouvant correspondre à des agglomérats de Ge(0) et de Ge-S.

Selon les auteurs, les effets stériques des ligands seraient prédominants dans la formation des objets, à savoir qu'un ligand stériquement encombré engendrera une nucléation et une croissance plus lente due à un mécanisme de décomposition en deux étapes formant ainsi préférentiellement des filaments, les autres paramètres étant secondaires (concentration, température et stabilisant).

Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre l'existence de plusieurs méthodes de synthèse de nano-objets de germanium avec cependant un contrôle de la taille et de la morphologie assez difficile. Néanmoins, en fonction de l'apport en précurseur, de la température de réaction et des stabilisants, il est possible d'obtenir des objets ayant des propriétés différentes.

Nous avons aussi constaté qu'il pouvait exister une corrélation entre la structure du précurseur et la forme des objets obtenus. Mais il n'est pas possible de définir avec certitude cette corrélation tant les paramètres à faire varier sont importants.

L'enjeu prioritaire étant de s'affranchir de la présence d'agents polluants tout en obtenant des particules stables nous conduit à concevoir de nouveaux précurseurs germaniés. Cela devrait nous permettre de travailler dans des conditions douces et propres (avec un minimum d'apport extérieur) et d'accéder à de nouvelles applications.

Les NPs de germanium présentent dans la plupart des cas des propriétés de photoluminescence et pourraient être utilisées en imagerie biologique simplement en modifiant la surface des objets afin de les rendre biocompatibles.

Bibliographie

- [1] S. Vepřek, J. Prokop, F. Glatz, R. Merica, F. R. Klingan, W. A. Herrmann, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 825-831.
- [2] D. Wang, H. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4783-4786.
- [3] T. Baron, B. Pelissier, L. Perniola, F. Mazen, J. M. Hartmann, G. Rolland, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 1444-1446.
- [4] T. I. Kamins, X. Li, R. S. Williams, X. Liu, *Nano Lett.* **2004**, 4, 503-506.
- [5] Y. Sierra-Sastre, S. Choi, S. T. Picraux, C. A. Batt, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10488-10489.
- [6] S. Mathur, H. Shen, V. Sivakov, U. Werner, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 2449-2456.
- [7] W. Hunks, P. S. Chen, T. Chen, M. Stender, G. T. Stauff, L. Maylott, C. Xu, J. F. Roeder, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2008**, 1071, 11-16.
- [8] S. Mathur, H. Shen, N. Donia, T. Rügamer, V. Sivakov, U. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9746-9752.
- [9] H. Gerung, S. D. Bunge, T. J. Boyle, C. J. Brinker, S. M. Han, *Chem. Commun.* **2005**, 1914-1916.
- [10] K. Dittmar, P. Jutzi, J. Schmalhorst, G. Reiss, *Chem. Vap. Deposition* **2001**, 7, 193-195.
- [11] S.-T. Ngiam, K. F. Jensen, K. D. Kolenbrander, *J. Appl. Phys.* **1994**, 76, 8201-8203.
- [12] D. Riabinina, C. Durand, M. Chaker, N. Rowell, F. Rosei, *Nanotechnology* **2006**, 17, 2152-2155.
- [13] Y. Wu, P. Yang, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 605-607.
- [14] H. J. Song, S. M. Yoon, H.-J. Shin, H. Lim, C. Park, H. C. Choi, *Chem. Commun.* **2009**, 5124-5126.
- [15] L. Chung-Wei, L. Shin-Yen, L. Si-Chen, C. Chih-Ta, *J. Appl. Phys.* **2002**, 91, 1525-1528.
- [16] C. R. Stoldt, M. A. Haag, B. A. Larsen, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 043125-043128.
- [17] J. R. Heath, F. K. LeGoues, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 208, 263-268.
- [18] W. Wang, B. Poudel, J. Y. Huang, D. Z. Wang, S. Kunwar, Z. F. Ren, *Nanotechnology* **2005**, 16, 1126-1129.
- [19] W. Wang, J. Y. Huang, Z. Ren, *Langmuir* **2005**, 21, 751-754.

- [20] B. R. Taylor, S. M. Kauzlarich, H. W. H. Lee, G. R. Delgado, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 22-24.
- [21] X. Ma, F. Wu, S. M. Kauzlarich, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1628-1633.
- [22] B. R. Taylor, G. A. Fox, L. J. Hope-Weeks, R. S. Maxwell, S. M. Kauzlarich, H. W. H. Lee, *Mater. Sci. Eng.* **2002**, *B96*, 90-93.
- [23] R. S. Tanke, S. M. Kauzlarich, T. E. Patten, K. A. Pettigrew, D. L. Murphy, M. E. Thompson, H. W. H. Lee, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1682-1689.
- [24] B. R. Taylor, S. M. Kauzlarich, H. W. H. Lee, G. R. Delgado, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2493-2500.
- [25] A. Kornowski, M. Giersi, R. Vogel, A. Chemseddine, H. Weller, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 634-636.
- [26] L. J. Hope-Weeks, *Chem. Commun.* **2003**, 2980-2981.
- [27] H. W. Chiu, S. M. Kauzlarich, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1023-1028.
- [28] X. Lu, B. A. Korgel, K. P. Johnston, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6479-6485.
- [29] H. P. Wu, J. F. Liu, Y. W. Wang, Y. W. Zeng, J. Z. Jiang, *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 986-989.
- [30] J. P. Wilcoxon, P. P. Provencio, G. A. Samara, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 035417-035419.
- [31] J. H. Warner, R. D. Tilley, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 3745-3749.
- [32] N. H. Chou, K. D. Oyler, N. E. Motl, R. E. Schaak, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4105-4107.
- [33] E. Fok, M. Shih, A. Meldrum, J. G. C. Veinot, *Chem. Commun.* **2004**, 386-387.
- [34] S. Prabakar, A. Shiohara, S. Hanada, K. Fujioka, K. Yamamoto, R. D. Tilley, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 482-486.
- [35] D. C. Lee, J. M. Pietryga, I. Robel, D. J. Werder, R. D. Schaller, V. I. Klimov, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3436-3437.
- [36] S. C. Codoluto, W. J. Baumgardner, T. Hanrath, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2903-2909.
- [37] J. P. Carpenter, C. M. Lukehart, D. O. Henderson, R. Mu, B. D. Jones, R. Glosser, S. R. Stock, J. E. Wittig, J. G. Zhu, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1268-1274.
- [38] H. Yang, X. Yao, X. Wang, S. Xie, Y. Fang, S. Liu, X. Gu, *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*, 13319-13322.
- [39] E. J. Henderson, C. M. Hessel, J. G. C. Veinot, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3624-3632.

- [40] H. Miguez, V. Fornés, F. Meseguer, F. Marquez, C. Lopez, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 2347-2349.
- [41] T. Hanrath, B. A. Korgel, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1424-1429.
- [42] T. Hanrath, B. A. Korgel, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 437-440.
- [43] X. Lu, K. J. Ziegler, A. Ghezelbash, K. P. Johnston, B. A. Korgel, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 969-974.
- [44] H.-Y. Tuan, D. C. Lee, B. A. Korgel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5184-5187.
- [45] X. Lu, B. A. Korgel, K. P. Johnston, *Nanotechnology* **2005**, *16*, S389-S394.
- [46] D. Gerion, N. Zaitseva, C. Saw, M. F. Casula, S. Fakra, T. V. Buuren, G. Galli, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 597-602.
- [47] N. Zaitseva, Z. R. Dai, C. D. Grant, J. Harper, C. Saw, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5174-5178.
- [48] J. H. Warner, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 5613-5619.
- [49] B. Wen, Y. Huang, J. J. Boland, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2011-2015.
- [50] A. M. Chockla, B. A. Korgel, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 996-1001.
- [51] D. D. Vaughn II, J. F. Bondi, R. E. Schaak, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6103-6108.
- [52] H. P. Wu, M. Y. Ge, C. W. Yao, Y. W. Wang, Y. W. Zeng, L. N. Wang, G. Q. Zhang, J. Z. Jiang, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 5339-5343.
- [53] X. Lu, D. Dayne, D. D. Fanfair, K. P. Johnston, B. A. Korgel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15718-15719.
- [54] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2268-2274.
- [55] H. Gerung, T. J. Boyle, L. J. Tribby, S. D. Bunge, C. J. Brinker, S. M. Han, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5244-5250.
- [56] T. J. Boyle, L. J. Tribby, L. A. M. Ottley, S. M. Han, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5550-5560.

Chapitre II

**Germylènes à ligand aminotroponimate
et obtention de nanoparticules**

Introduction

Les synthèses de nanoparticules de germanium impliquent en général l'utilisation de composés commerciaux halogénés et au degré d'oxydation (IV). Ils offrent une voie d'accès simple et rapide mais nécessitent l'utilisation de puissants agents réducteurs avec, en fin de synthèse, la présence de sels halogénés, sources de pollution pour la surface des objets. La synthèse de nouvelles espèces germaniées à bas degré d'oxydation et sans halogène semble être une voie de choix pour pallier ces problèmes.

A ce jour, il n'existe que de rares exemples^[1-3] de l'utilisation de tels complexes en tant que précurseurs de nano-objets, essentiellement en raison des difficultés liées à leur synthèse (atmosphère inerte, synthèse multi-étapes). Néanmoins, les avantages potentiels de la conception des précurseurs en vue d'un contrôle morphologique, structural ou encore de la composition font des germylènes des espèces très attrayantes^[3].

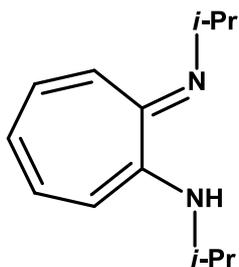
Nos efforts porteront dans un premier temps sur l'exploration de nouvelles stratégies de stabilisation d'espèces divalentes. Le ligand est le point clé pour la stabilité et le contrôle de la réactivité de ces molécules. Il doit permettre de les stabiliser suffisamment pour pouvoir les isoler et les caractériser tout en restant suffisamment labile pour permettre l'accès à des nanoparticules dans des conditions de thermolyse les plus douces possibles. Dans ce but, nous avons choisi l'aminotroponimate, ligand chélatant monoanionique permettant une stabilisation des espèces par complexation intramoléculaire et délocalisation électronique sur des systèmes π conjugués (stabilisation thermodynamique). L'utilisation de substituants encombrants sur l'azote permet une stabilisation stérique supplémentaire (stabilisation cinétique) du germanium. Ce ligand a déjà été utilisé dans la stabilisation de nombreux métaux de transition et de nombreuses espèces divalentes du groupe 14^[4-14].

Notre objectif dans ce chapitre est donc de synthétiser de nouvelles espèces germaniées stabilisées par l'aminotroponimate en faisant varier le deuxième substituant sur le métal. La seconde partie sera consacrée à la décomposition thermique de ces précurseurs dans le but d'accéder aux nano-objets et à leurs caractérisations.

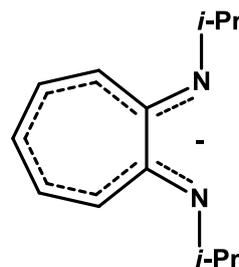
II.1 Synthèse des germylènes à ligand aminotroponiminate :

Cette étude a nécessité la synthèse de ce ligand dont nous allons présenter ici la préparation.

II.1.1 Préparation du ligand :

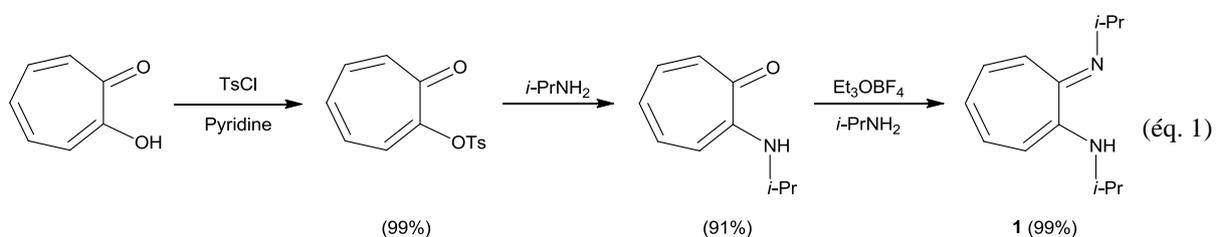


N,N'-diisopropylaminotroponimine



N,N'-diisopropylaminotroponiminate

Le ligand N,N'-diisopropylaminotroponiminate est issu de la déprotonation de la N,N'-diisopropylaminotroponimine **1** par une base forte. L'aminotroponimine est synthétisée à partir de la tropolone commerciale suivant le schéma suivant.

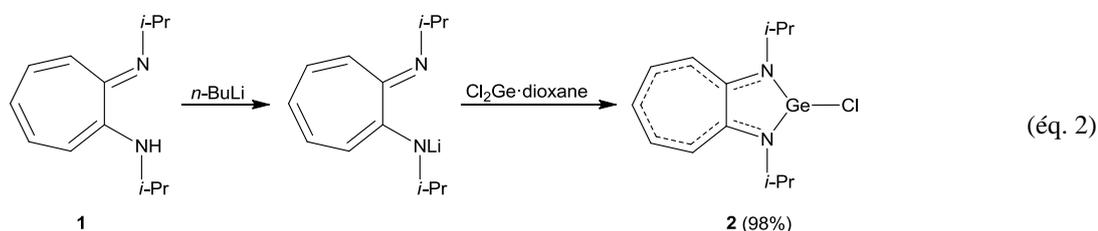


Dans une première étape, l'activation de la fonction hydroxyle par le chlorure de tosyloxy conduit à la formation du tosylate correspondant^[15]. La substitution nucléophile du groupement tosylé par un large excès d'isopropylamine permet d'accéder à la N-isopropyltropolone^[16]. Cette dernière est ensuite alkylée par Et₃OBF₄ puis traitée par un large excès d'isopropylamine donnant la N-isopropyl-2-(isopropylamino)tropolone **1**^[16] (éq. 1). L'aminotroponimine **1** est obtenue sous forme de cristaux jaunes avec un très bon rendement global (89%).

II.1.2 Synthèse des germylènes fonctionnalisés :

L'accès aux germylènes fonctionnels a été réalisé en deux étapes : synthèse du chlorogermylène à ligand aminotroponimate puis substitution de l'atome de chlore par des groupements alcoyle, amino, carboxyle et thio.

Le chlorogermylène à ligand aminotroponimate a été préparé selon la méthode décrite dans la littérature^[7]. Après déprotonation de l'aminotroponimine **1** par le *n*-butyllithium, l'action du lithien ainsi formé sur le dichlorogermylène ($\text{Cl}_2\text{Ge}\cdot\text{dioxane}$)^[17] dans le diéthyl éther à basse température ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) conduit à la formation du germylène **2** sous la forme d'une poudre orange avec un très bon rendement (éq. 2).



Le chlorogermylène **2** est sensible à l'hydrolyse et doit être manipulé sous atmosphère inerte d'argon. Par contre, il est stable en solution et ne présente de signe de dégradation qu'après plusieurs jours à température ambiante. Sa stabilité est due à la complexation intramoléculaire du doublet électronique de l'azote sur le germanium mais aussi à la présence de groupements encombrants (isopropyles) sur les atomes d'azote protégeant ainsi le centre métallique.

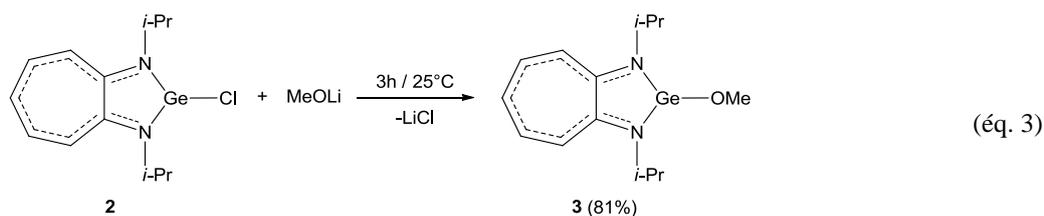
Afin de prévenir toute contamination future par des halogènes lors de la préparation des nano-objets, nous avons décidé de substituer l'atome de chlore par divers groupements.

II.1.2.1 Substitutions par des groupements fonctionnels :

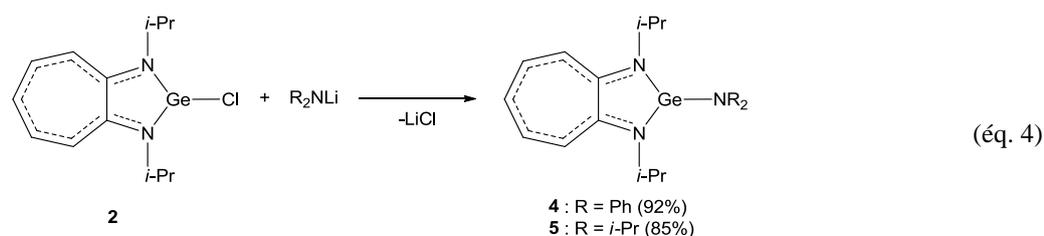
Nous avons tout d'abord réalisé la synthèse d'un germylène méthoxylé précédemment mise au point dans notre groupe^[18].

La substitution nucléophile du chlore de **2** par l'action de MeOLi dans le THF conduit, après trois heures sous agitation magnétique à température ambiante et élimination du sel

formé, au germylène méthoxylé sous forme d'une poudre rouge avec un bon rendement (éq. 3).

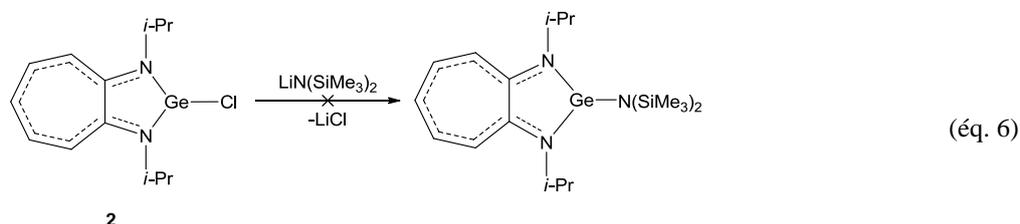
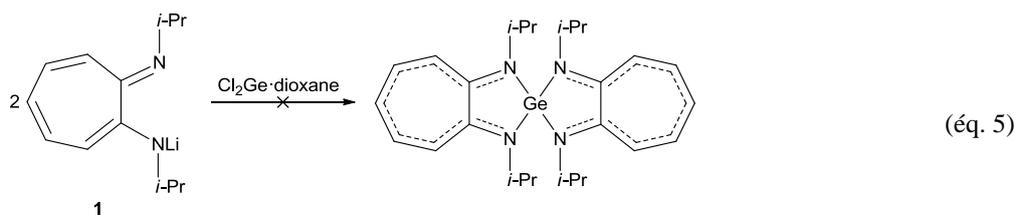


De nouveaux germylènes substitués par des groupements amino ont eux aussi été préparés selon le même procédé. Nous avons choisi deux groupements amino [NPh₂ et N(*i*-Pr)₂] présentant un encombrement stérique différent. L'action de l'aminolithien, préalablement formé par l'action du *n*-BuLi sur l'amine correspondante, sur **2** conduit à la formation de **4** et **5** avec de très bons rendements, 92% et 85% respectivement (éq. 4).



Si le méthoxygermylène **3** présente une stabilité en solution et à l'état solide comparable à celle du chlorogermylène **2**, les aminogermylènes **4** et **5** sont beaucoup plus sensibles à l'hydrolyse avec régénération de l'amine R₂NH et formation d'hydroxygermylène comme il a été montré précédemment dans notre groupe^[18]. Cette différence de stabilité peut s'expliquer par les énergies de liaison. En effet, l'énergie de liaison Ge–N (230 kJ/mol)^[3] est beaucoup plus faible que celle des liaisons Ge–O (301 kJ/mol)^[19] et Ge–Cl (391 kJ/mol)^[20]. Cependant, tous ces germylènes ont pu être conservés sous argon à basse température pendant plusieurs mois.

Nous avons tenté de synthétiser d'autres aminogermylènes plus stables mais leur obtention s'est révélée plus délicate que celle des complexes précédents. Il n'a pas été possible d'accéder au bis(aminotroponiminate)germylène (éq. 5) ni au bis(triméthylsilyl)aminogermylène à ligand aminotroponiminate (éq. 6) ce qui est probablement dû à l'encombrement stérique trop important des ligands et ce, quel que soit le mode opératoire utilisé.



II.1.2.2 Substitutions par des groupements à longues chaînes alkyles :

Lors de la synthèse de nano-objets, la stratégie de stabilisation que nous envisageons est l'utilisation de molécules à longues chaînes carbonées capables de se coordonner à leur surface. Notre but est ici d'intégrer au précurseur un ligand à longue chaîne qui pourra servir ensuite de stabilisant lors des décompositions thermiques (**Figure 1**).

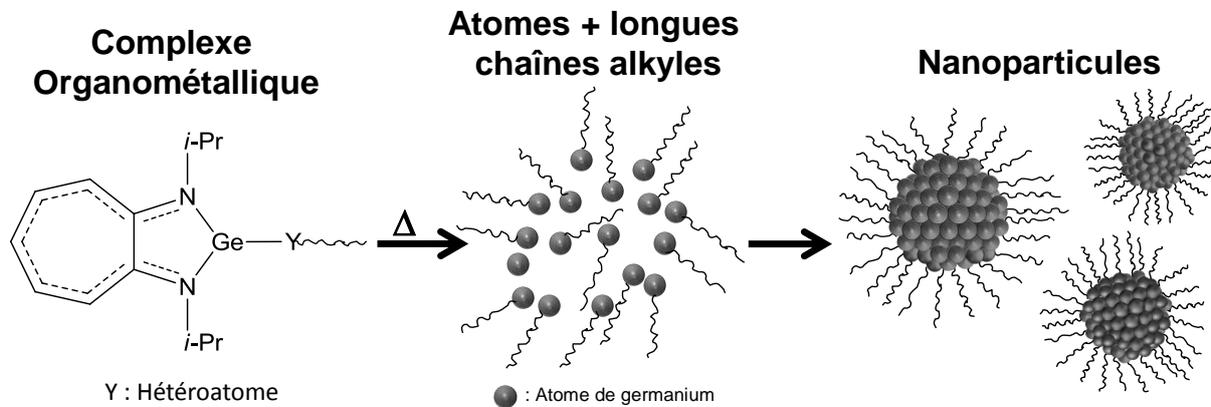
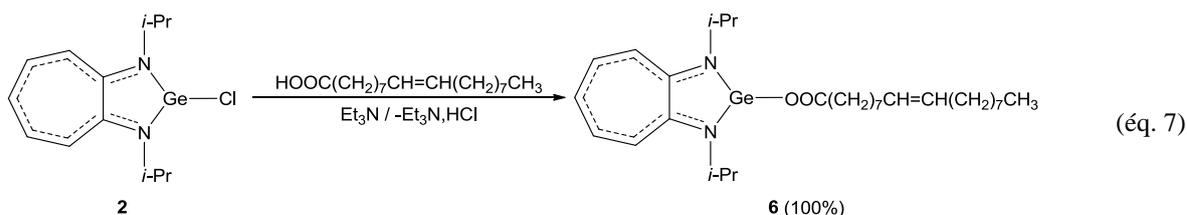


Figure 1 : Méthode de synthèse des nanoparticules par voie organométallique.

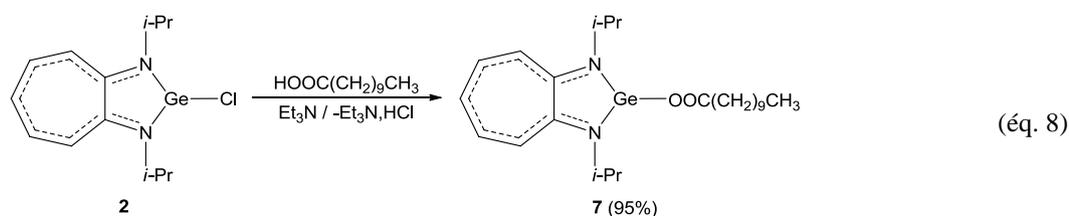
Le germylène **6** est le premier complexe à longue chaîne à avoir été synthétisé. Le but était de combiner l'acide oléique utilisé dans la synthèse des nanoparticules de germanium et le germylène à ligand aminotroponimate.



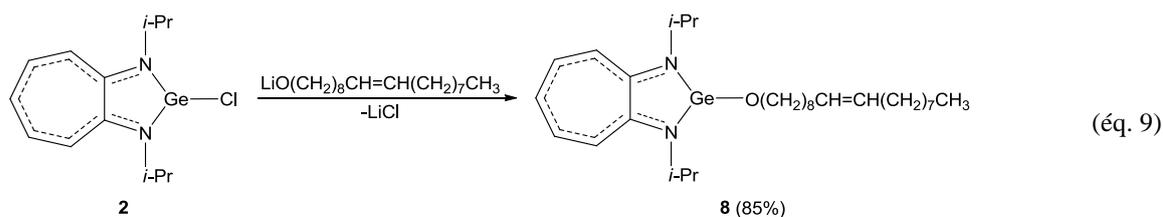
Il a été préparé par l'action de l'acide oléique sur le germylène chloré **2** en quantités stœchiométriques et en présence d'un excès de base (triéthylamine). La réaction conduit, après élimination du chlorhydrate de triéthylamine, à une huile orange avec un excellent rendement (éq. 7).

L'action de ce même acide sur le méthoxygermylène **3** ne conduit cependant qu'à un faible rendement en germylène **6** (20%) à température ambiante.

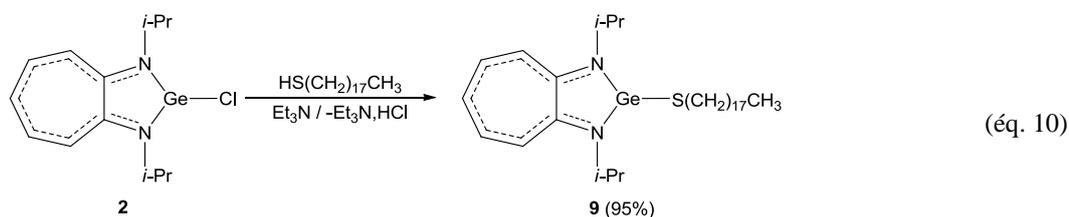
Nous avons voulu ensuite étudier l'effet de la longueur de la chaîne et de la présence ou non d'une insaturation. Pour cela, nous avons effectué l'action de l'acide undécanoïque (11 atomes de carbones saturés) sur le chlorogermylène **2** en présence de base (triéthylamine) et obtenu, avec un très bon rendement, le composé **7** sous forme d'une huile orangée (éq. 8).



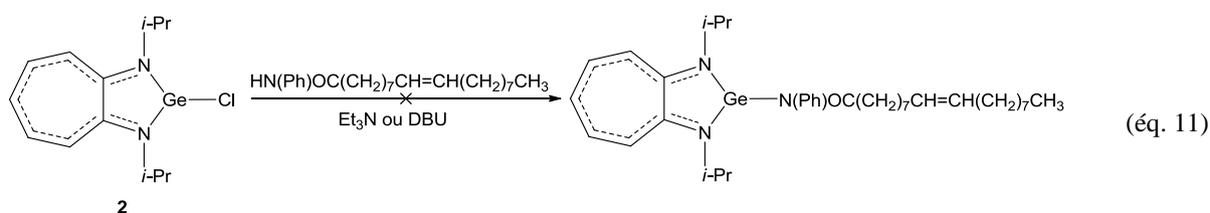
De la même façon, l'action de l'oléyl alcoolate de lithium sur le germylène **2** permet de conduire aisément au nouveau germylène **8** correspondant (éq. 9).



Nous avons également pu synthétiser le thiogermylène à ligand aminotroponimate **9** et l'isoler sous forme de poudre (éq. 10).



Par contre, la substitution du chlore par la N-phényloléylamide^[21] (éq. 11) n'a pu être réalisée quelle que soit la base utilisée (triéthylamine ou 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène (DBU)).

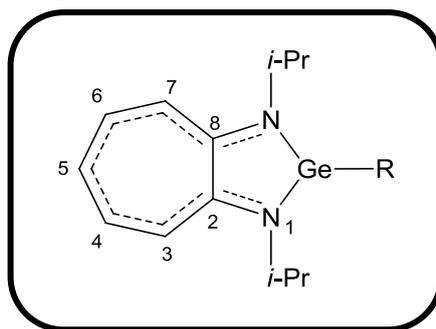


Ces quatre nouveaux germylènes **6-9** à longues chaînes carbonées présentent une très grande stabilité en solution et à l'air. En effet, même après plusieurs jours en solution et en présence d'air, ces derniers n'ont présenté qu'une dégradation minimale en comparaison avec leurs homologues **2-5**. Il est très rare d'observer ce genre de stabilité pour des complexes de germanium(II), ces derniers étant très facilement oxydables et hydrolysables. Néanmoins, leur aspect huileux pour la plupart n'a pas permis leur cristallisation.

II.1.3 Caractérisations physico-chimiques :

Ces nouveaux germylènes ont été parfaitement caractérisés par les méthodes de spectroscopie de RMN du proton et du carbone et spectrométrie de masse. Les structures des germylènes **3**^[18] et **4** ont été résolues par diffraction des rayons X et des analyses par spectroscopie UV-Visible ont été effectuées sur les germylènes (**3** et **6-9**). Des analyses thermogravimétriques complémentaires ont été réalisées afin d'étudier leur stabilité thermique.

Par convention, nous allons adopter la numérotation suivante :



- **Spectroscopie de RMN du Proton :**

Les principaux déplacements chimiques (exprimés en ppm) et constantes de couplages (exprimées en Hz) du précurseur aminotroponimine et des germylènes à ligands aminotroponiminates sont reportés dans les **Tableaux 1 et 2**.

Les analyses ont été effectuées dans deux solvants deutérés différents (CDCl_3 et C_6D_6). Il a été montré, dans le cas du germylène chloré **2**, que selon le solvant utilisé, les méthyles des isopropyles sont équivalents ou non. Dans le cas du CDCl_3 , les protons apparaissent sous forme d'un seul doublet ce qui n'est plus le cas du C_6D_6 où deux doublets sont observés. Dias *et al.* ont suggéré deux environnements différents pour les méthyles, probablement dus à la présence de l'atome de chlore sur le germylène qui induirait une perte de symétrie de la molécule^[7].

L'introduction de groupements fonctionnels plus encombrants semble augmenter cette perte de symétrie. En effet, deux doublets sont observés en RMN du proton pour les germylènes **3-9** quel que soit le solvant deutéré utilisé sauf dans le cas de **6** et **7** où les signaux se présentent sous forme de multiplets complexes dans C_6D_6 . Les aminogermylènes **4** et **5**, réagissant avec les solvants chlorés, leurs spectres n'ont pu être enregistrés que dans le benzène deutéré.

Au niveau du cycle, nous constatons que le proton H_5 se présente sous forme d'un triplet bien distinct et les protons H_3 et H_7 sous forme de doublet, les protons H_4 et H_6 donnant des triplets ou des multiplets à champ plus faible (δ 6-7 ppm). Il faut également noter un déplacement vers les champs faibles par rapport à l'aminotroponimine **1** ($\Delta\delta \sim 0.3-0.6$ ppm dans CDCl_3) ce qui serait en accord avec une augmentation de la conjugaison des électrons π des deux cycles : le cycle à sept chaînons et le cycle à cinq chaînons, formé par complexation intramoléculaire. Ceci sera confirmé ultérieurement par l'étude structurale par diffraction des

rayons X. Un effet comparable a été observé au niveau des *i*-Pr portés par les azotes du ligand aminotroponiminate ($\Delta\delta \sim 0.2-0.5$ ppm dans CDCl_3).

Néanmoins, ces observations sont beaucoup moins marquées dans le C_6D_6 avec des différences de déplacements chimiques plus faibles.

| | $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ | $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ | H_5 | H_3, H_7 | H_4, H_6 |
|----------|--|---|--|---|---|
| 1 | 1.17 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz) | 3.74 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz) | 5.99 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 9.3$ Hz) | 6.20 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.3$ Hz) | 6.59-6.66 |
| 2 | 1.55 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz) | 4.18 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz) | 6.66 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 9.4$ Hz) | 6.84 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.6$ Hz) | 7.19-7.28 |
| 3 | 1.42 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz) 1.46 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz) | 4.05 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz) | 6.38 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 9.3$ Hz) | 6.55 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.6$ Hz) | 7.05 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 11.5$ Hz) |
| 6 | 1.41 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz) 1.54 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz) | 4.10 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz) | 6.53 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 9.3$ Hz) | 6.73 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.4$ Hz) | 7.13-7.20 |
| 7 | 1.40 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz) 1.53 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz) | 4.09 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz) | 6.53 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 9.2$ Hz) | 6.70 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.3$ Hz) | 7.12-7.20 |
| 8 | 1.41 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz) 1.46 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz) | 4.03 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz) | 6.35 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 9.0$ Hz) | 6.52 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 12.0$ Hz) | 6.99-7.06 |
| 9 | 1.47 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz) 1.50 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz) | 4.03 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz) | 6.29 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 9.3$ Hz) | 6.47 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.5$ Hz) | 6.93-7.00 |

Tableau 1 : Principaux déplacements chimiques (ppm) en RMN du proton des germylènes à ligand aminotroponiminate et du précurseur aminotroponimine (CDCl_3).

Dans le cas des aminogermylènes **4** et **5**, les variations de déplacement chimique des protons du cycle à sept chaîons dépendent de la nature des substituants portés par l'azote. Bien que les variations soient plus faibles que celles observées précédemment, il faut noter le blindage des signaux ($\Delta\delta_{\text{max}} \sim 0.2$ ppm) de **4** par rapport aux germylènes chloré ou oxygénés et par rapport à l'aminotroponimine. Ceci peut s'expliquer par une diminution de la délocalisation électronique, due à la présence des groupements phényles portés par l'azote comme nous le verrons lors de la description de la structure déterminée par diffraction des rayons X du germylène **4**. L'aminogermylène **5** présente comme les autres germylènes un déblindage des signaux des protons du cycle à sept chaîons. Un phénomène de coalescence des signaux des isopropyles du ligand $\text{N}(i\text{-Pr})_2$ a pu être observé pour ce complexe comme le montre la **Figure 2**. Ce phénomène a pu être mis en avant grâce à la RMN ^1H effectuée entre

-50 °C et 27 °C. Nous avons pu déduire, grâce à l'équation d'Eyring^[22], la barrière d'énergie d'activation pour la rotation de la liaison Ge–N dans le complexe. La température de coalescence des signaux étant observée à 27 °C, l'énergie d'activation obtenue est de l'ordre de 59 kJ/mol, valeur moyenne généralement observée dans le cas de substituants stériquement encombrants^[23].

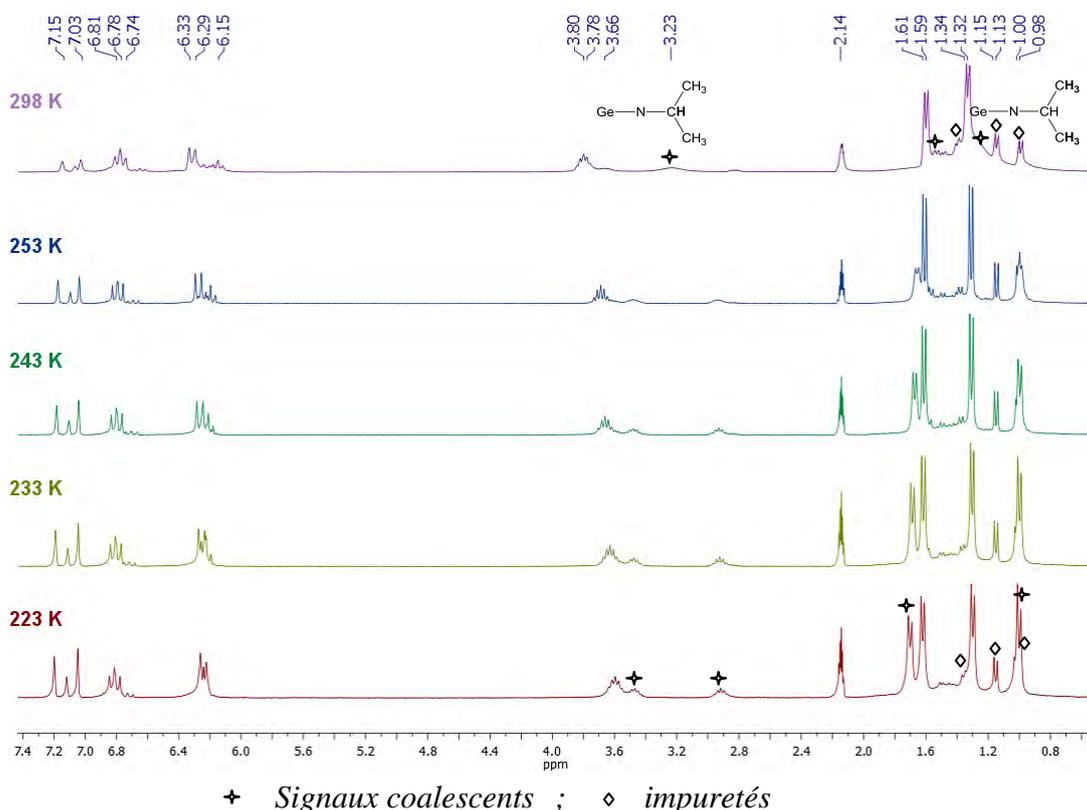


Figure 2 : Spectres de RMN du proton à température variable de **5** (toluène-D₈).

En série des germylènes à longues chaînes carbonées, les déplacements chimiques ne présentent pas de différences marquantes entre eux. Il est quand même intéressant de noter que les germylènes **6** et **7** présentent des déplacements chimiques presque identiques probablement dus à leur structure très proche l'une de l'autre.

| | (CH ₃) ₂ CH | (CH ₃) ₂ CH | H ₅ | H ₃ , H ₇ | H ₄ , H ₆ |
|----------|--|--|---|--|--|
| 1 | 1.09 (d, ³ J _{H-H} = 6.3 Hz) | 3.60 (sept, ³ J _{H-H} = 6.3 Hz) | 6.10 (t, ³ J _{H-H} = 9.3 Hz) | 6.20 (d, ³ J _{H-H} = 11.3 Hz) | 6.65 (t, ³ J _{H-H} = 10.4 Hz) |
| 2 | 1.32 (d, ³ J _{H-H} = 6.2 Hz) 1.52 (d, ³ J _{H-H} = 6.2 Hz) | 3.64 (sept, ³ J _{H-H} = 6.2 Hz) | 6.25 (t, ³ J _{H-H} = 9.3 Hz) | 6.34 (d, ³ J _{H-H} = 11.4 Hz) | 6.71 (t, ³ J _{H-H} = 10.2 Hz) |
| 3 | 1.27 (d, ³ J _{H-H} = 6.5 Hz) 1.43 (d, ³ J _{H-H} = 6.5 Hz) | 3.67 (sept, ³ J _{H-H} = 6.5 Hz) | 6.20 (t, ³ J _{H-H} = 9.3 Hz) | 6.25 (d, ³ J _{H-H} = 11.7 Hz) | 6.73-6.80 |
| 4 | 1.08 (d, ³ J _{H-H} = 6.3 Hz) 1.35 (d, ³ J _{H-H} = 6.5 Hz) | 3.45 (sept, ³ J _{H-H} = 6.4 Hz) | 6.07 (t, ³ J _{H-H} = 9.3 Hz) | 5.99 (d, ³ J _{H-H} = 11.7 Hz) | 6.59-6.66 |
| 5 | 1.28 (d, ³ J _{H-H} = 6.4 Hz) 1.55 (d, ³ J _{H-H} = 6.5 Hz) | 3.75 (sept, ³ J _{H-H} = 6.4 Hz) | 6.12 (t, ³ J _{H-H} = 9.2 Hz) | 6.27 (d, ³ J _{H-H} = 11.4 Hz) | 6.63-6.73 |
| 6 | 1.43-1.52 | 3.69 (sept, ³ J _{H-H} = 6.0 Hz) | 6.23 (t, ³ J _{H-H} = 9.3 Hz) | 6.33 (d, ³ J _{H-H} = 11.3 Hz) | 6.71-6.77 |
| 7 | 1.43-1.48 | 3.69 (sept, ³ J _{H-H} = 6.0 Hz) | 6.23 (t, ³ J _{H-H} = 9.2 Hz) | 6.32 (d, ³ J _{H-H} = 11.2 Hz) | 6.70-6.77 |
| 8 | 1.30 (d, ³ J _{H-H} = 6.0 Hz) 1.49 (d, ³ J _{H-H} = 6.0 Hz) | 3.69 (sept, ³ J _{H-H} = 6.0 Hz) | 6.19 (t, ³ J _{H-H} = 9.0 Hz) | 6.26 (d, ³ J _{H-H} = 12.0 Hz) | 6.72-6.79 |
| 9 | 1.39 (d, ³ J _{H-H} = 6.5 Hz) 1.51 (d, ³ J _{H-H} = 6.5 Hz) | 3.66 (sept, ³ J _{H-H} = 6.3 Hz) | 6.09 (t, ³ J _{H-H} = 9.3 Hz) | 6.13 (d, ³ J _{H-H} = 10.8 Hz) | 6.59-6.66 |

Tableau 2 : Principaux déplacements chimiques (ppm) en RMN du proton des germylènes à ligand aminotroponiminate et du précurseur aminotroponimine (C₆D₆).

Nous observons également les signaux caractéristiques des substituants greffés sur le germanium : un singulet à 3.20 ppm correspondant au groupement méthoxyle pour **3** et un pseudo-triplet entre 0.81 et 0.82 ppm correspondant au fragment CH₂Y-Ge (Y = OCO, O, S) pour **6-9**.

- *Spectroscopie de RMN du Carbone* :

Comme il a été observé en RMN du proton, seuls les produits **1-3** donnent des signaux équivalents pour les méthyles des isopropyles. Contrairement à la RMN du proton, les signaux de ces groupements ne présentent pas de différence importante ($\Delta\delta < 1$ ppm) avec l'aminotroponimine **1** ou même le germylène chloré **2**. La différence est plus marquée pour les CH ($\Delta\delta \sim 3$ ppm) entre les germylènes et de l'aminotroponimine de départ (**Tableaux 3** et **4**).

Au niveau du cycle à sept chaînons des germylènes, les signaux des carbones sont équivalents deux à deux (C_3 et C_7), (C_4 et C_6) et (C_2 et C_8). Le même phénomène de déplacement des signaux vers les champs faibles par rapport à l'aminotroponimine de départ est observé.

| | $(CH_3)_2CH$ | $(CH_3)_2CH$ | C_3, C_7 | C_5 | C_4, C_6 | C_2, C_8 |
|----------|----------------|--------------|------------|--------|------------|------------|
| 1 | 22.94 | 45.82 | 109.83 | 117.02 | 132.54 | 151.50 |
| 2 | 23.46 | 49.29 | 115.79 | 123.02 | 136.79 | 160.49 |
| 3 | 23.36 | 48.73 | 112.82 | 119.83 | 136.37 | 160.09 |
| 6 | 22.59 23.75 | 48.94 | 114.27 | 121.48 | 136.63 | 160.63 |
| 7 | 22.59 23.75 | 48.94 | 114.28 | 121.49 | 136.64 | 160.64 |
| 8 | 22.34 23.75 | 48.72 | 112.83 | 119.68 | 136.31 | 160.03 |
| 9 | 22.49 23.31 | 49.36 | 114.27 | 119.76 | 136.75 | 160.38 |

Tableau 3 : Principaux déplacements chimiques (ppm) en RMN du carbone des germylènes à ligand aminotroponimate et du précurseur aminotroponimine ($CDCl_3$).

| | $(CH_3)_2CH$ | $(CH_3)_2CH$ | C_3, C_7 | C_5 | C_4, C_6 | C_2, C_8 |
|----------|----------------|--------------|------------|--------|------------|------------|
| 2 | 22.70 23.70 | 49.30 | 122.00 | 115.50 | 136.60 | 160.60 |
| 4 | 22.38 22.75 | 48.59 | 114.04 | 118.05 | 136.35 | 160.82 |
| 5 | 22.10 22.25 | 48.21 | 112.17 | 116.74 | 134.68 | 159.50 |

Tableau 4 : Principaux déplacements chimiques (ppm) en RMN du carbone des aminogermylènes à ligand aminotroponimate (C_6D_6).

- **Spectrométrie de masse :**

Les pics moléculaires $[M]^{++}$ ou $[M + 1]^+$ ont été observés en impact électronique dans tous les germylènes. La principale fragmentation correspond à la perte du substituant porté par le germanium. Du fait de la grande instabilité du méthoxygermylène et des aminogermylènes **3-5**, seule la méthode par ionisation chimique NH_3 a permis d'obtenir les pics $[M + 1]^+$.

- *Spectroscopie UV-Visible :*

Les spectres UV-Visible de l'aminotroponimine et des germylènes les plus stables **3** et **6-9** ont été réalisés dans l'hexane (**Figure 3**). Nous retrouvons les bandes caractéristiques des aminotroponimines à λ_{max} 250 nm (ϵ 17222 L/mol.cm), λ_{max} 344 nm (ϵ 6069 L/mol.cm), λ_{max} 359 nm (ϵ 11716 L/mol.cm), λ_{max} 410 nm (ϵ 8343 L/mol.cm)^[24].

Tous les germylènes présentent des spectres très proches entre eux et différents de celui de l'aminotroponimine **1**. En effet, un effet bathochrome est observé pour l'ensemble des bandes. Nous donnons comme exemple les bandes d'absorption du germylène méthoxylé **3** : λ_{max} 276 nm (ϵ 11606 L/mol.cm), λ_{max} 363 nm (ϵ 3854 L/mol.cm), λ_{max} 382 nm (ϵ 4456 L/mol.cm), λ_{max} 448 nm (ϵ 2325 L/mol.cm). Ce même effet, déjà observé pour des complexes bis(aminotroponiminate)Ni(II)^[25-26], semble caractéristique du phénomène de chélation du métal par ce ligand et est vraisemblablement dû à l'augmentation de la délocalisation électronique. Par contre, il est difficile d'identifier les bandes d'absorption des germylènes car ces dernières se situent entre 350 et 600 nm^[27] et peuvent être masquées par les bandes du ligand.

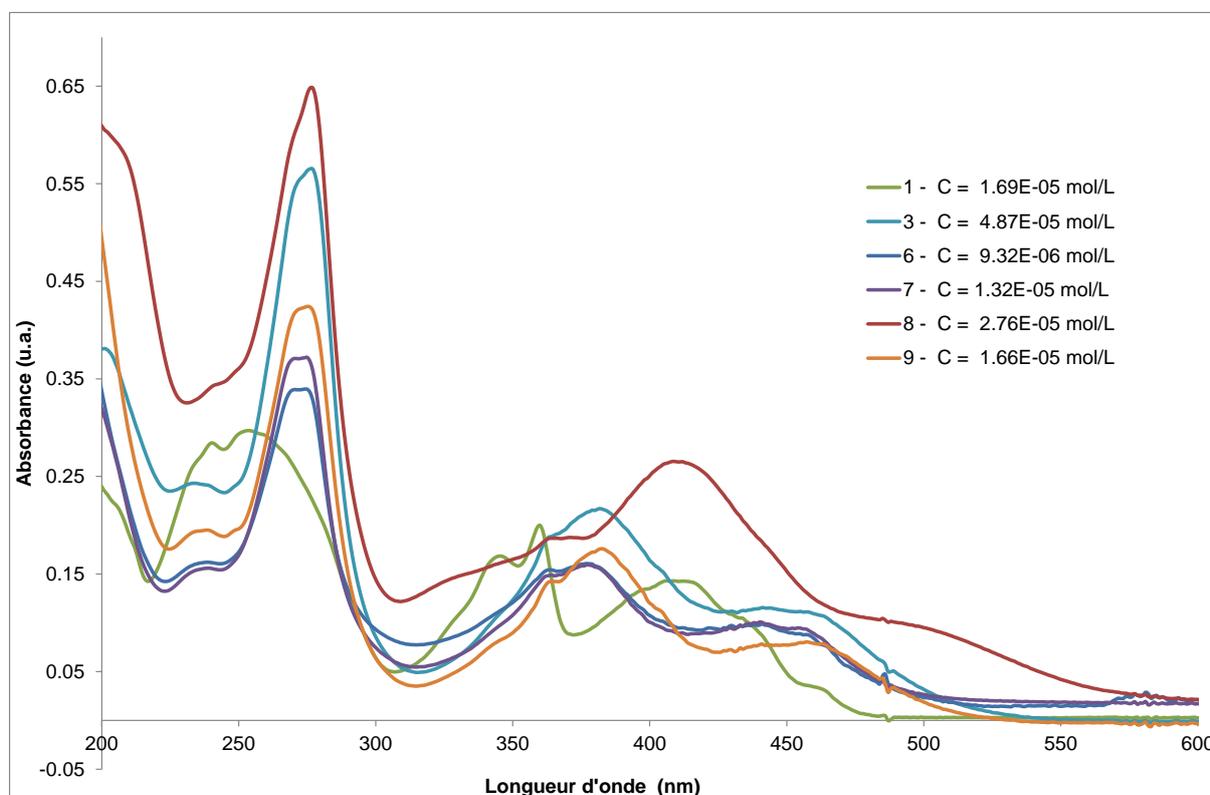


Figure 3 : Spectres UV-Visible des germylènes et de l'aminotroponimine (pentane).

- **Diffraction des rayons X :**

La cristallisation du germylène **4** dans un mélange hexane/toluène/THF à -24 °C a permis l'obtention de cristaux pour l'analyse par diffraction des rayons X (**Figure 4**). Cette molécule cristallise dans un système orthorhombique de groupe d'espace $Pna2_1$.

Comme dans les cas de **2**^[7] et **3**^[18], nous observons la présence des deux cycles accolés, le premier à sept chaînons et le deuxième à cinq chaînons ce qui confirme la chélation du germanium par les atomes d'azote avec un angle de chélation N(1)-Ge(1)-N(2) de 79.67(8)°. De plus, ces deux cycles sont coplanaires, le germanium étant cependant légèrement en dehors du plan défini par le ligand (0.142 Å). Les longueurs des liaisons N(1)-C(2) et N(2)-C(8) (1.331 Å et 1.330 Å), se situant entre une liaison simple (1.46 Å)^[20] et une liaison double (1.21 Å)^[20] confirment la délocalisation des électrons sur les deux cycles. Le germanium présente une structure pyramidale trigonale avec une somme des angles de 270.3° ce qui implique une localisation du doublet électronique du germanium dans une orbitale s. Les longueurs de liaisons intracycliques Ge(1)-N(1) et Ge(1)-N(2) (1.964(8) et 1.971(18) Å respectivement) sont comparables à celles observées pour des liaisons cycliques conjuguées (1.96 Å)^[7]. Concernant la liaison extracyclique, l'aminogermylène présente une longueur Ge(1)-N(3) de 1.977 Å, proche de celles observées dans le cycle, ce qui paraît indiquer une délocalisation électronique. Cette délocalisation semble se prolonger jusqu'à un groupement phényle situé dans le plan Ge(1)-N(3)-C(9) puisque nous observons un raccourcissement de la liaison N(3)-C(9) (1.393 Å) comparativement à la liaison N(3)-C(10) (1.438 Å) correspondant au second phényle.

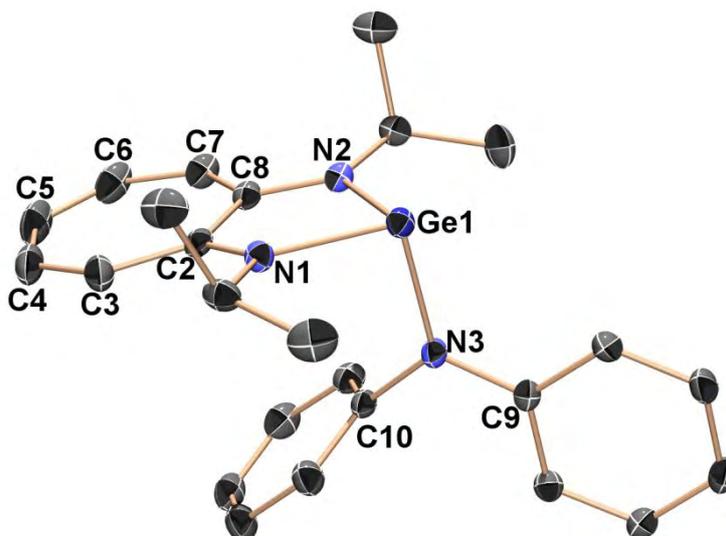


Figure 4 : Structure par diffraction des rayons X de **4** (ellipsoïdes à 30% de probabilité). Les atomes d'hydrogène n'ont pas été indiqués pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques : Ge(1)–N(1) 1.964(8); Ge(1)–N(2) 1.971(18); Ge(1)–N(3) 1.977(15); N(1)–C(2) 1.331(3); N(2)–C(8) 1.330(3); N(3)–C(9) 1.393(2); N(3)–C(10) 1.438(2); C(2)–C(3) 1.414(3); C(3)–C(4) 1.401(5); C(4)–C(5) 1.387(5); C(5)–C(6) 1.371(5); C(6)–C(7) 1.385(4); C(7)–C(8) 1.412(3); C(8)–C(2) 1.486(4); N(1)–Ge(1)–N(2) 79.67(8); N(2)–Ge(1)–N(3) 95.98(7); N(1)–Ge(1)–N(3) 94.67(6).

- *Analyses thermogravimétriques :*

Dans le but d'obtenir un ordre de grandeur de la température de décomposition de ces espèces, des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été effectuées sur les germylènes **3-4**, **6-9**, le complexe **5** étant trop fragile pour pouvoir être utilisé (**Figure 5**).

Ces analyses montrent un début de décomposition vers 200-250 °C. Ces décompositions étant effectuées à l'état solide, les températures obtenues ne sont données qu'à titre indicatif puisque les décompositions seront réalisées en solution. Les résidus massiques à 600 °C correspondent au pourcentage massique en germanium dans le complexe. Ces températures sont dans la gamme de celles observées pour les précurseurs germaniés utilisés dans la littérature^[1-3].

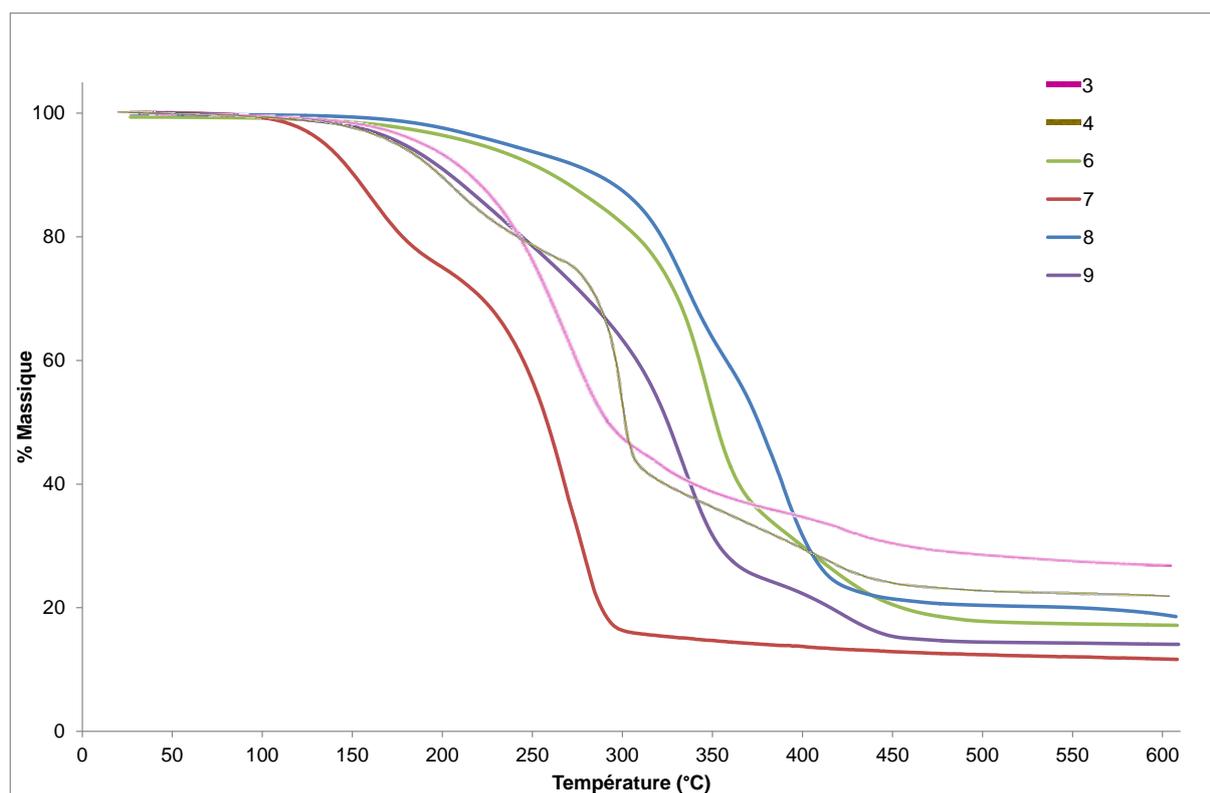


Figure 5 : Analyses thermogravimétriques des germylènes synthétisés (N₂).

Les pourcentages résiduels obtenus en fin de décomposition thermique sont reportés dans le **tableau 5**. Il y a une bonne corrélation entre expérimental et théorique à l'exception des produits **4** et **7**. Les variations constatées peuvent être attribuées à la présence d'oxyde (GeO) et de résidus carbonés.

| Produit | % Massique résiduel à 600 °C | |
|----------|------------------------------|-----------------------|
| | Expérimental | Théorique |
| 3 | 28.1 | 23.6 (Ge), 28.8 (GeO) |
| 4 | 24.8 | 16.4 (Ge) |
| 6 | 17.2 | 13.0 (Ge), 18.7 (GeO) |
| 7 | 11.6 | 15.7 (Ge), 22.6 (GeO) |
| 8 | 18.6 | 13.3 (Ge), 16.2 (GeO) |
| 9 | 14.1 | 12.9 (Ge), 18.4 (GeS) |

Tableau 5 : Pourcentages massiques résiduels expérimentaux et théoriques.

II.2 Synthèse de nanoparticules de germanium :

La méthode organométallique que nous envisageons d'utiliser dans notre étude permet d'obtenir des nanoparticules par réduction de précurseurs organométalliques en solution dans des conditions douces de pression et de température^[28-30]. Ainsi, diverses nanoparticules métalliques (cobalt^[31], ruthénium^[32], palladium^[33], platine^[34] ...) et d'alliages^[35-37] ont pu être obtenues. Le contrôle de la croissance des particules s'effectue par addition d'un agent stabilisant qui peut être un polymère ou des molécules à longues chaînes carbonées capables de se coordonner à la surface des particules (amines, acides carboxyliques, phosphine ...). Ce procédé permet généralement un bon contrôle de la taille des particules ainsi que de leur état de surface.

II.2.1 Détermination des conditions expérimentales :

II.2.1.1 Procédure générale :

La formation des nanoparticules s'effectue en deux étapes distinctes l'une de l'autre, mais très difficilement séparables d'un point de vue expérimental. Tout d'abord, la libération d'atomes nus en solution permet de former les premiers clusters lors de l'étape de nucléation qui vont former les nanoparticules lors de l'étape de croissance (**Figure 6**). Les propriétés opto-électroniques dépendant étroitement de la forme, de la taille, de la surface, de la cristallinité et de la nature de la particule, il est important de pouvoir contrôler les étapes de formation des objets et en particulier d'éviter leur agglomération en utilisant un surfactant. Ce sont en général des ligands à longues chaînes alkyles qui permettent de réaliser une stabilisation stérique réduisant considérablement la coalescence des particules.

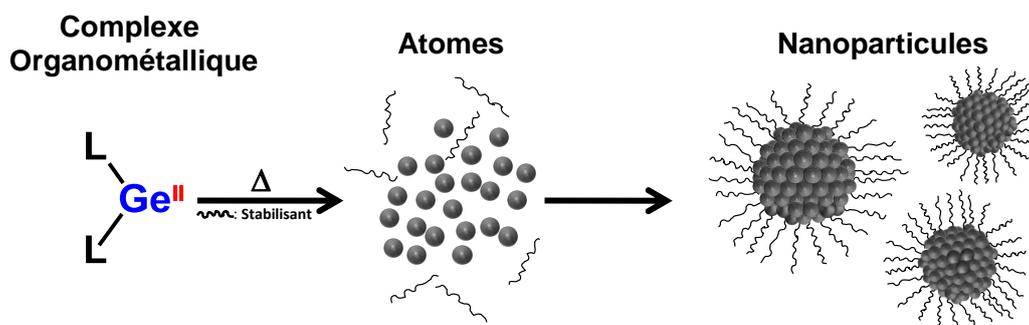


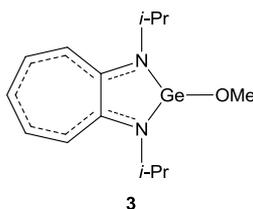
Figure 6 : Synthèse des nanoparticules par voie organométallique.

Ce sont pour la plupart du temps des acides carboxyliques, des alcools, des amines, des thiols ou des phosphines qui agissent également sur le processus de croissance. Ainsi, en plus de contrôler la taille des objets, ils permettent de modifier la morphologie de la particule (sphères, cubes, filaments, ...) quel que soit le métal utilisé. En série des métaux de transition, les alcools auront plus tendance à permettre l'agglomération des particules dans le temps que les amines alors que les thiols auront plus d'affinité avec les particules métalliques d'or, platine, palladium ou ruthénium conduisant à une très forte stabilisation^[29].

La méthode de synthèse que nous avons envisagée reprend le principe de la synthèse de nanoparticules de CdSe par une injection à chaud décrite par Murray *et al.*^[38]. Une solution de complexe organométallique de germanium (II) solubilisé dans le mésitylène, est injectée dans une solution d'octadéc-1-ène à 320 °C, sous agitation magnétique, placée dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant à eau et d'une sonde thermique reliée à un régulateur. Le mésitylène est éliminé par distillation. L'avancement de la décomposition est suivi par microscopie électronique à transmission (MET). Néanmoins, du fait de la petite taille des objets obtenus, l'observation en MET s'est révélée très délicate surtout en haute résolution (MET-HR). Elle permet cependant de bien contrôler la reproductibilité des expériences.

II.2.1.2 Choix du précurseur :

Le choix du précurseur est décisif. En effet, le complexe doit être suffisamment stable de façon à pouvoir le manipuler aisément mais également labile afin de travailler dans les conditions les plus douces possibles. Nous avons choisi un complexe au degré d'oxydation (II) (**3**), afin de faciliter l'accès au germanium au degré d'oxydation (0) et possédant des substituants facilement éliminables avec de faibles énergies de liaison Ge–N (230 kJ/mol)^[3], Ge–O (301 kJ/mol)^[19] comparativement aux liaisons Ge–C (456 kJ/mol)^[20].



Nous avons utilisé comme solvant l'octadéc-1-ène (ODE) dont le point d'ébullition de 320 °C sous pression atmosphérique nous offre une large gamme de température de travail pour étudier la décomposition de **3**.

II.2.1.3 Influence de la température et du stabilisant :

Dans un premier temps, nous avons décidé de travailler à température fixe (320 °C) sans stabilisant avec des concentrations constantes en précurseur germanié **3** (0.011 mol/L) afin de valider la pertinence de l'utilisation de **3**.

Les premiers tests, réalisés en l'absence de stabilisant, conduisent à la formation d'agglomérats ce qui montre bien la décomposition du germylène dans ces conditions (**Figure 7, Tableau 6**).

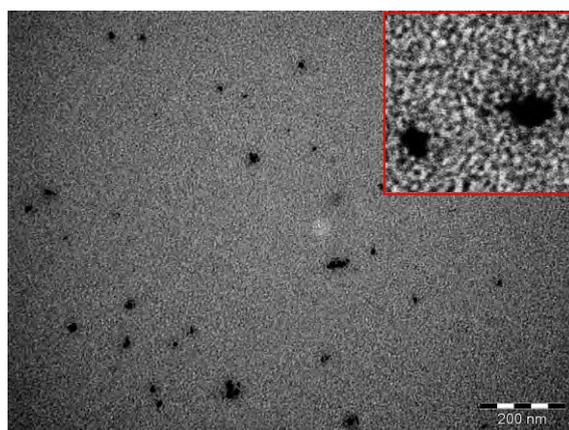


Figure 7 : Cliché de MET des particules obtenues à 320 °C en l'absence de stabilisant.

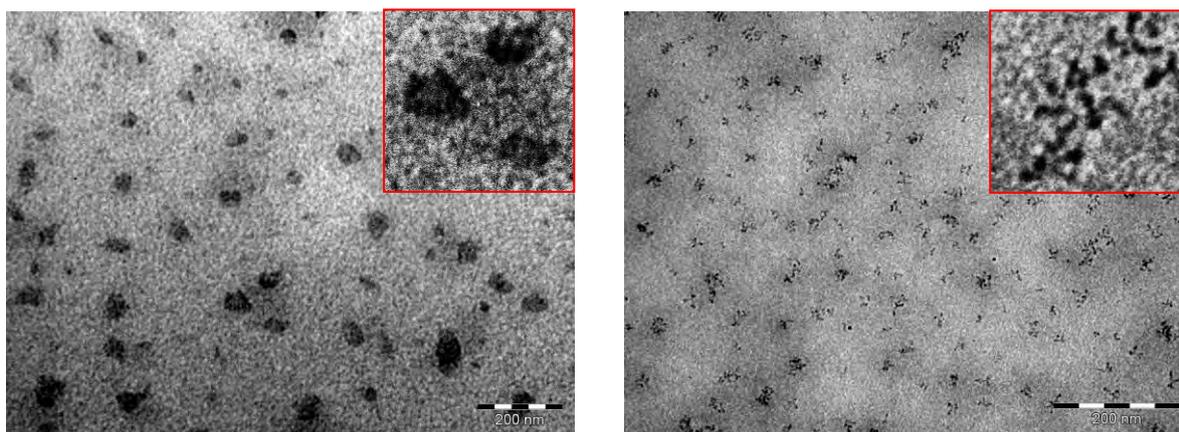
| Stabilisant | Observations |
|--------------------------------|-----------------------------------|
| Aucun | Agrégats |
| Hexadécylamine | Pas d'objets |
| Acide Oléique + Hexadécylamine | Agrégats |
| Acide Oléique | Nanoparticules de 2 à 5 nm |

Tableau 6 : Influence du stabilisant sur les objets obtenus lors de la thermolyse de **3** dans l'ODE à 320 °C.

Afin de continuer notre étude, notre choix s'est porté sur deux ligands (ou surfactants) couramment utilisés^[39-41] : l'acide oléique (*cis*) et l'hexadécylamine. Ce sont des composés à longue chaîne carbonée présentant une fonction (carboxyle ou amino) susceptible de se coordonner à la surface des nanoparticules et d'induire une stabilisation stérique. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 6**.

L'utilisation d'hexadécylamine (HDA) seule n'a pas conduit à la formation d'objets alors que l'addition d'un équivalent d'acide oléique dans la solution de précurseur, a été concluante puisque des particules de 3 à 5 nm de diamètre ont été observées quel que soit l'ordre d'addition de l'acide oléique : en solution avec le précurseur ou dans l'ODE à 320 °C (**Figures 8 et 9**).

Par contre, lorsqu'un mélange de HDA et d'acide oléique est utilisé, seuls des agrégats ont été obtenus. Ceci pourrait s'expliquer par un clivage plus difficile des liaisons germanium–ligand par l'HDA et par la formation d'un sel d'ammonium (ou paire d'ion) lorsque les deux surfactants sont ajoutés ensemble.



Acide Oléique + Hexadécylamine

Acide Oléique

Figure 8 : Clichés de MET des particules obtenues à 320 °C en présence de stabilisant.

De par ces expériences, il a donc été retenu que l'acide oléique joue un rôle important.

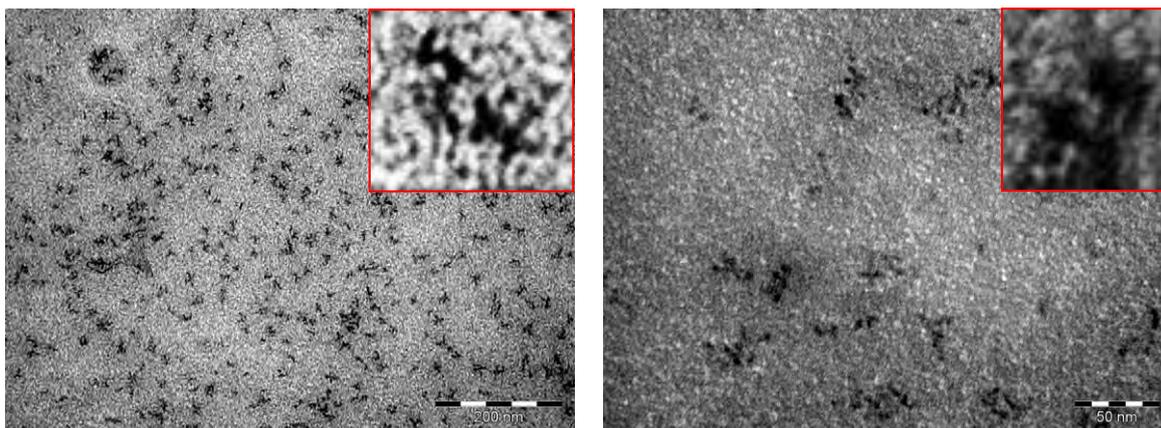


Figure 9 : Clichés de MET des particules obtenues en présence d'acide oléique après 2h10 à 320 °C.

Les particules obtenues étant faiblement contrastées et de faible diamètre, un test de mûrissement a été effectué en abaissant la température à 250 °C durant 78 heures juste après injection et maintien 10 minutes à 320 °C. Néanmoins, aucune amélioration notable n'a été observée.

Les particules sont formées rapidement en une heure et la prolongation du chauffage à 320 °C ne conduit à aucune modification.

II.2.1.4 Influence de la concentration en acide oléique :

L'acide oléique étant l'agent stabilisant choisi pour la suite de nos études, nous avons fait varier sa concentration dans le milieu. Les résultats obtenus sont reportés dans le **Tableau 7**.

| Expérience | Germylène 3 | Acide Oléique | Observations |
|-------------------|---|---|---------------------------------|
| A | 1 éq. 0.16 mmol (0.011 mol/L) | 0.1 éq. 0.016 mmol (0.001 mol/L) | Petites particules mal définies |
| B | | 1 éq. 0.16 mmol (0.011 mol/L) | Petites particules |
| C | | 3 éq. 0.48 mmol (0.032 mol/L) | Petites particules |
| D | | 10 éq. 1.6 mmol (0.11 mol/L) | Particules uniformes |
| E | | 30 éq. 4.8 mmol (0.33 mol/L) | Agrégats |

Tableau 7 : Influence de la concentration en acide oléique dans l'ODE à 320 °C.

Une faible concentration en acide oléique (**A**) ne conduit qu'à de petites particules mal définies alors qu'un large excès (**E**) donne des particules agrégées. Les particules les mieux définies ont été obtenues lorsque l'on utilise 10 équivalents (**D**) d'acide oléique (**Figure 10**).

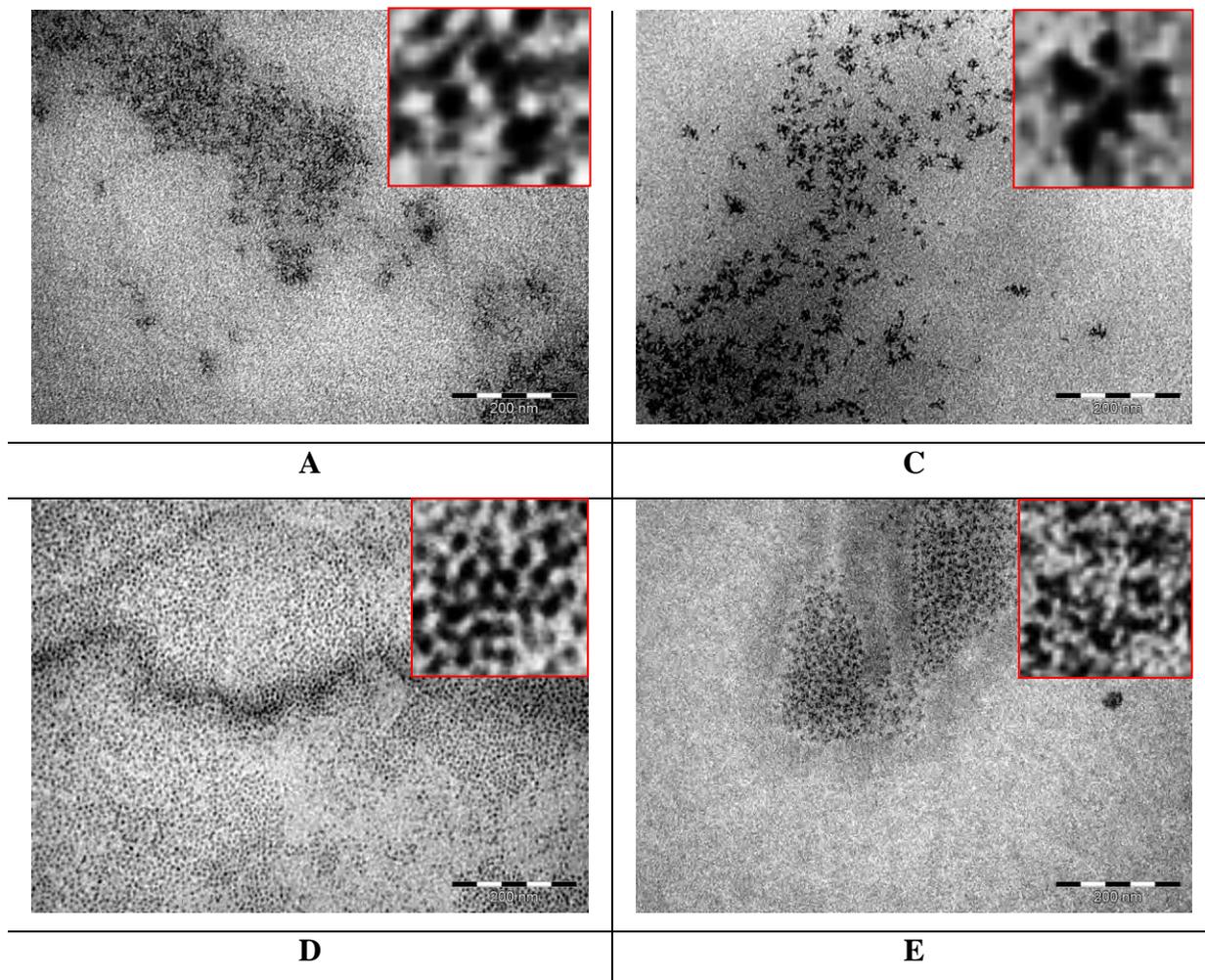


Figure 10 : Clichés de MET : influence de la concentration en acide oléique dans le milieu à 320 °C.

Il faut noter que lorsque l'acide oléique est utilisé comme solvant, aucun objet n'a pu être observé.

II.2.1.5 Influence de la concentration du milieu :

La morphologie des nano-objets est dépendante de la concentration en réactifs. En effet, en milieu plus concentré (5 mL d'ODE au lieu de 15 mL) des particules de type fleurs de 26 nm de diamètre sont obtenues (**Figures 11 et 12**).

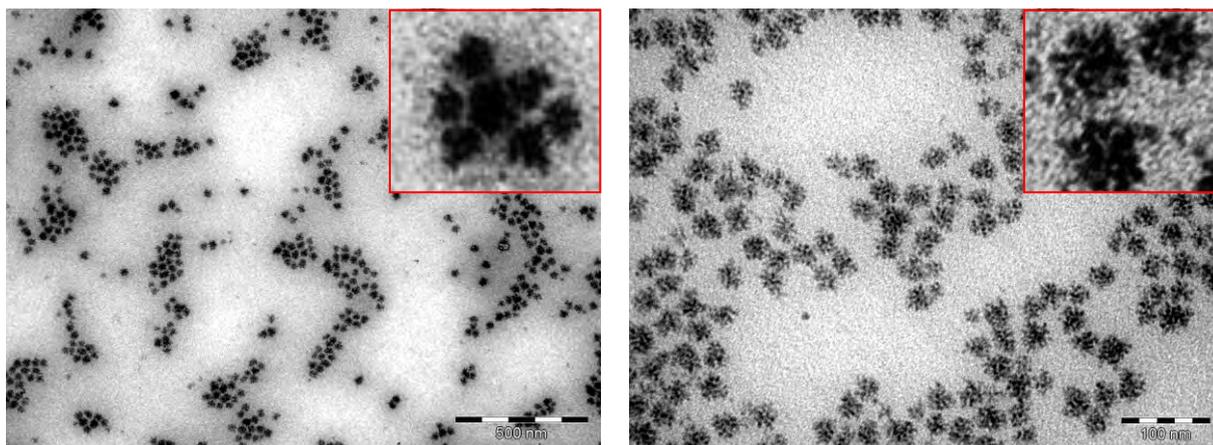


Figure 11 : Clichés de MET : nano-fleurs obtenues à grande concentration en précurseur et en AO.

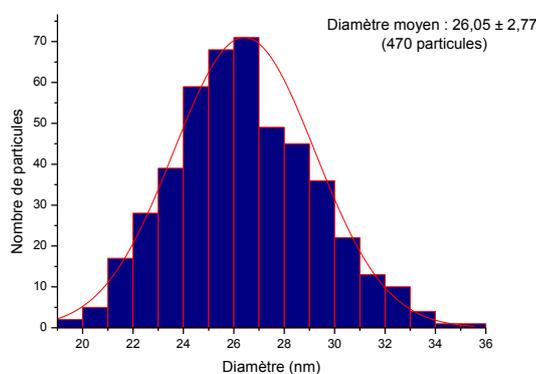


Figure 12 : Diagramme de distribution en taille des nano-fleurs de germanium.

Cependant ces objets n'ont pu être observés que lors de deux décompositions et toute autre tentative s'est révélée infructueuse conduisant à des particules sphériques (comparables à celles obtenues dans 15 mL d'ODE). Il faut signaler que la reproductibilité de la synthèse des nano-objets dépend fortement des conditions opératoires. En effet, la moindre impureté peut modifier le milieu et conduire à la formation d'autres objets. Récemment, il a été montré que les impuretés, incluses dans les réactifs ou les solvants, pouvaient être à l'origine de la formation d'objets et parfois même être nécessaires à leurs obtentions^[42]. Par ailleurs, il se forme du méthanol lors de la mise en solution de **3** avec l'acide oléique. Ce méthanol est éliminé rapidement lors de la remontée en température. Dans le cas présent, la concentration en alcool est trois fois plus grande et peut conduire à la formation de nano-fleurs comme il a été observé dans le cas du ruthénium^[43]. Une modification de la concentration en méthanol lors de la distillation du mésitylène peut induire des modifications importantes dans la formation de ces objets.

II.2.1.6 Tests des autres précurseurs :

L'aminogermylène **4** a été testé dans les mêmes conditions que celle du complexe méthoxylé **3** et nous obtenons le même type de particules, de diamètre équivalent (~ 5 nm) (**Figure 13**).

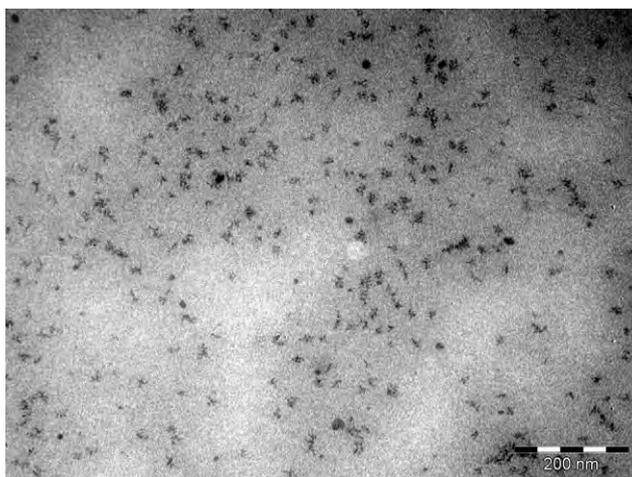


Figure 13 : Cliché de MET des nanoparticules obtenues à partir de **4**.

Par contre, le précurseur **6** à longue chaîne possédant le motif oléate ne conduit pas à la formation de nano-objets. Le méthoxygermylène **3** semble donc être le meilleur candidat pour continuer notre étude.

II.2.1.7 Synthèse optimisée des nanoparticules de germanium :

L'ensemble de ces expériences nous ont permis de définir les conditions optimales de décomposition :

- Solvants utilisés : 5 mL de mésitylène pour solubiliser le précurseur et 15 mL d'ODE.
- Agent stabilisant : 10 équivalents d'acide oléique.
- Température : 320 °C durant une heure.

La solution brute se présente sous forme d'une huile et les particules sont isolées selon la méthode suivante :

- Élimination de l'ODE par distillation.
- Lavages successifs par des mélanges chloroforme/acétone et centrifugation, le surnageant étant éliminé.

- Séchage des particules sous pression réduite (10^{-5} mbar) à 150 °C durant six heures.

Les particules se présentent sous forme d'une pâte jaune.

II.2.2 Caractérisations physico-chimiques des nanoparticules de germanium :

Les particules ont été caractérisées par MET, EDS, spectroscopies de RMN, photoluminescence, ATG, diffraction des rayons X et XPS.

II.2.2.1 Caractérisations de la nature de la nanoparticule :

- *Microscopie électronique à transmission :*

Les analyses par microscopie électronique à transmission permettent de déterminer la morphologie et la taille des objets formés (**Figure 14**).

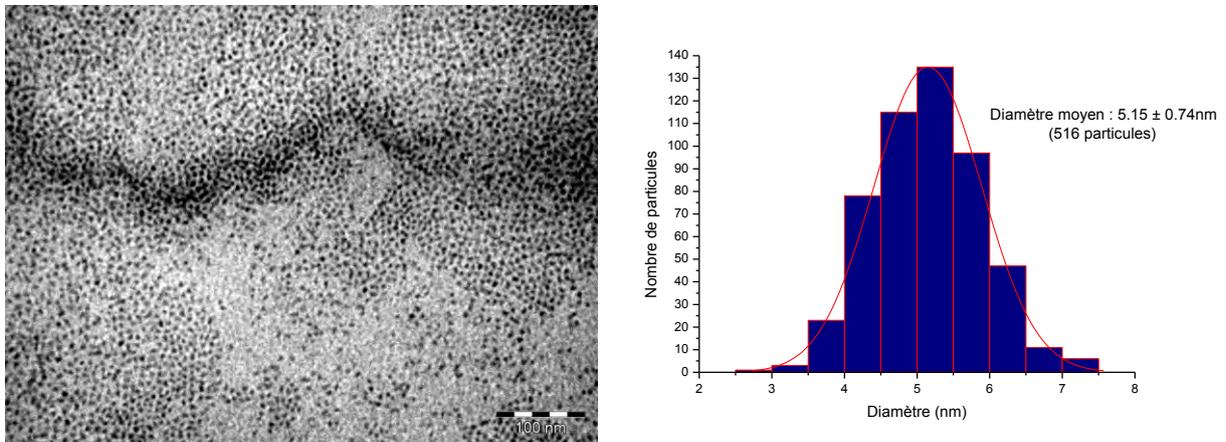


Figure 14 : Clichés MET et distribution en taille des particules obtenues à 320 °C en présence d'acide oléique durant 1h00.

Les nanoparticules obtenues, de morphologie sphérique, sont réparties entre 3 et 7 nm de diamètre avec un diamètre moyen de 5.15 ± 0.74 nm.

- *Analyse par EDS (Energy Dispersive X-ray Analysis) :*

L'analyse par EDS (Analyse dispersive en énergie) a permis de confirmer la présence de germanium dans les particules (**Figure 15**). Cette méthode permet d'analyser les rayons X émis lorsque le faisceau d'électrons arrive à la surface de la grille de microscopie. Ces rayons X possèdent une énergie caractéristique de l'élément atomique leur ayant donné naissance. Ainsi, nous observons les deux bandes énergétiques caractéristiques du germanium vers 1.2 et 9.8 keV, les autres bandes correspondant au film de carbone et au cuivre de la grille de microscopie. Néanmoins, il n'est pas possible de déterminer le degré d'oxydation du germanium dans ces particules.

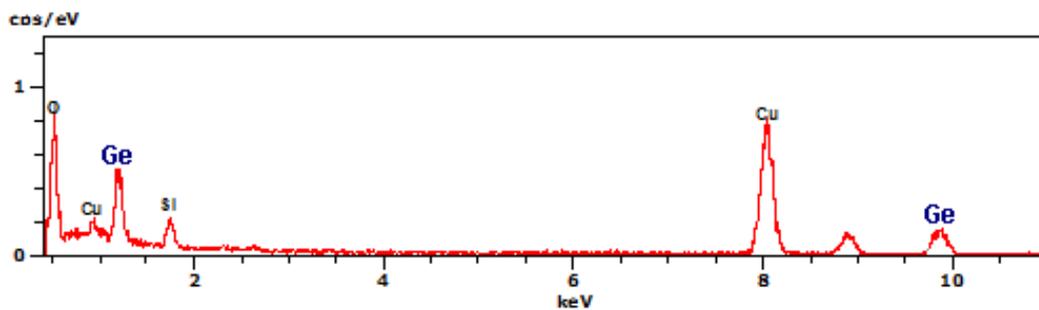


Figure 15 : Spectre par EDS des nanoparticules obtenues à 320 °C en présence d'acide oléique.

- *Diffraction des rayons X :*

Les analyses par diffraction des rayons X sur poudre effectuées sur un échantillon de particules isolées n'ont pas permis de révéler la présence de plans cristallins dans l'échantillon. Les particules seraient donc majoritairement amorphes.

- *Analyses thermogravimétriques des nanoparticules :*

Dans le but d'évaluer la nature du cœur inorganique des particules isolées, nous avons effectué des ATG sous diazote et sous air (**Figure 16**). Ces analyses permettent de mesurer la variation de masse en fonction de la température. Suivant les conditions opératoires utilisées (diazote ou air), les pourcentages massiques résiduels devraient être différents dans le cas de particules de Ge(0) ou identiques dans le cas de particules d'oxyde. En effet, si le cœur inorganique est composé exclusivement de Ge(0), alors lors de la pyrolyse sous air, après

élimination de la matière organique, le résidu sera du dioxyde de germanium (GeO_2). Le rapport massique attendu pour des particules de $\text{Ge}(0)$ après thermolyse sous air et sous diazote est $M_{\text{GeO}_2}/M_{\text{Ge}} = 104.59/72.59 = 1.44$.

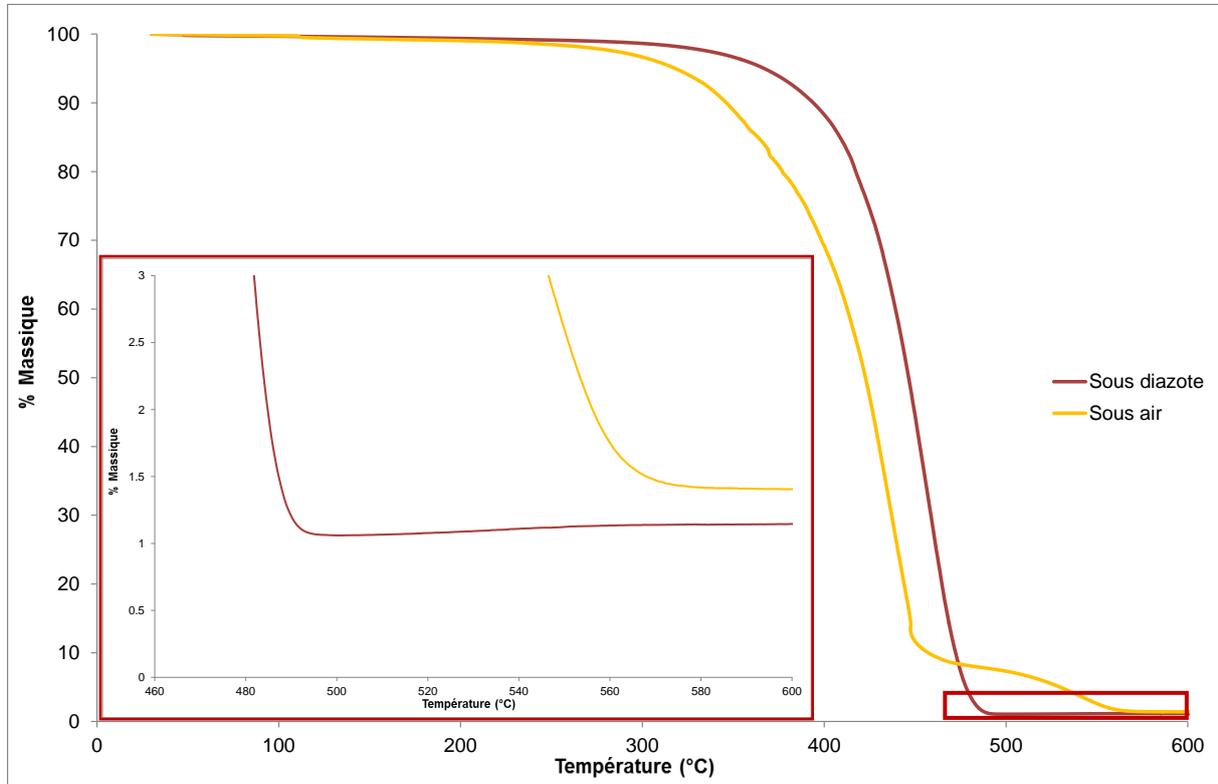


Figure 16 : Analyses thermogravimétriques des nanoparticules effectuées sous air ou sous diazote.

Dans notre cas, le pourcentage massique final est de 1.41% (sous air) et 1.14% (sous diazote). La valeur du rapport est de 1.24 ce qui suggère que le germanium est présent majoritairement sous forme de $\text{Ge}(0)$ (55%). Néanmoins, l'incertitude sur la mesure (10^{-3} mg) et les faibles masses utilisées (~ 20 mg) ne permettent pas de conclure avec certitude.

- **Analyse par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) :**

L'analyse par XPS (Spectrométrie Photoélectronique X) permet de réaliser une analyse chimique de la surface (profondeur maximale de 5 nm) des particules. Sous l'excitation de la surface de l'échantillon par un faisceau de rayons X, des photoélectrons sont émis d'énergie caractéristique de l'atome correspondant.

Dans un premier temps (**Figure 17**), elles confirment la présence d'une couche organique à la surface des nanoparticules représentant plus de 92% du volume analysé. Ainsi, on observe les bandes énergétiques de la matière organique à la surface des particules (**CC**, **CH** : ~ 285.0 eV, **C-CO₂** : ~ 285.9 eV, **C-O** : ~ 286.3 eV sur le spectre correspondant au carbone (**C 1s**) ; **C=O** : ~ 532.0 eV ; **O=C-O** : 533.5 eV sur le spectre correspondant à l'oxygène (**O 1s**)) correspondant au ligand oléate et à l'ODE.

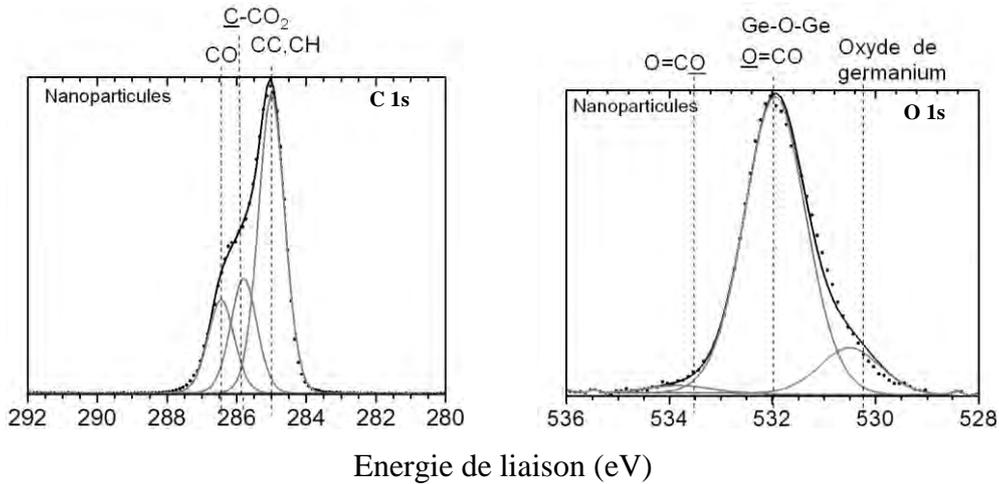


Figure 17 : Spectre XPS de la partie organique des nanoparticules.

Elles montrent également la présence de 1% de germanium sous différentes formes d'oxyde (**Ge(II)** : ~ 31.0 eV ; **Ge(III)** : ~ 32.0 eV ; **Ge(IV)** : ~ 32.9 eV) dans l'échantillon de nanoparticules sous la couche organique (**Figure 18**). Cette oxydation est vraisemblablement due aux ligands oléates qui interagissent avec la surface. Il n'est pas observé de Ge(0) (~ 29.0 eV) ce qui pourrait s'expliquer par une couche organique trop épaisse pour pouvoir accéder au-delà de la surface d'oxyde de germanium.

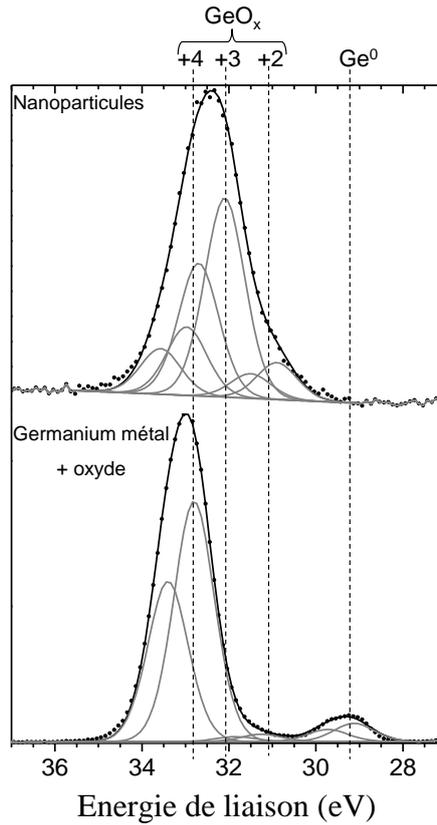


Figure 18 : Spectre XPS de la partie métallique des nanoparticules (Ge 3d_{5/2-3/2}).

- **Photoluminescence des nanoparticules :**

Les nanoparticules de germanium, que ce soit sous forme métallique Ge(0) ou sous forme d'oxyde GeO₂, présentent souvent une émission intense vers 300-500 nm lorsque l'échantillon est soumis à une excitation de 250-450 nm^[2, 44-48].

L'analyse par spectroscopie UV-Visible de nos particules présente une absorption continue dans l'UV qui augmente dans la région proche UV avec un maximum d'absorption à 230 nm (**Figure 19**). Nous avons ensuite réalisé des expériences de photoluminescence des nanoparticules dispersées dans le dichlorométhane à diverses longueurs d'onde d'excitation à 20 °C. Nous observons une émission à 431 nm d'intensité maximale pour une excitation à 350 nm (**Figures 19 et 20**). Aucune photoluminescence d'intensité équivalente n'a été constatée pour des excitations à des longueurs d'ondes supérieures ou inférieures (230-450 nm). Si ces résultats confirment bien la présence de germanium, il n'est pas cependant possible de conclure quant à l'origine de cette photoluminescence (Ge(0) ou oxyde).

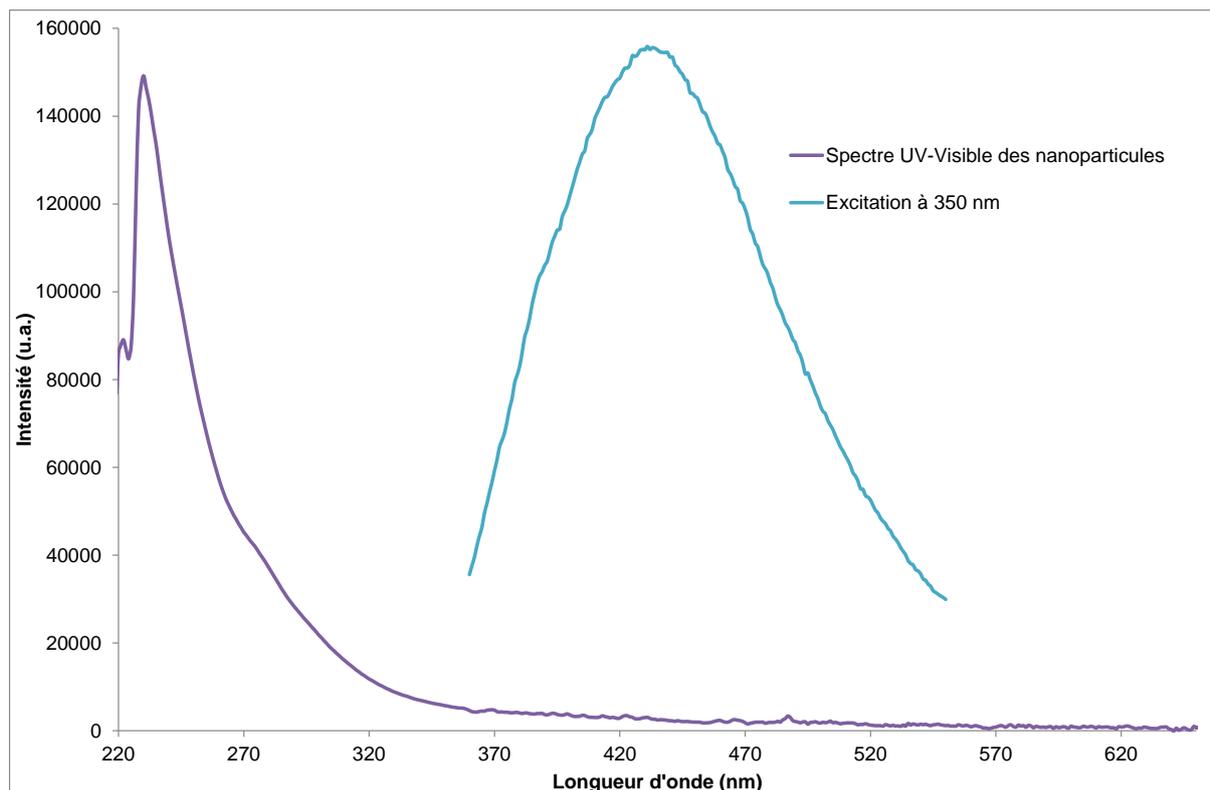


Figure 19 : Spectre UV-Visible et photoluminescence des nanoparticules (CH_2Cl_2).

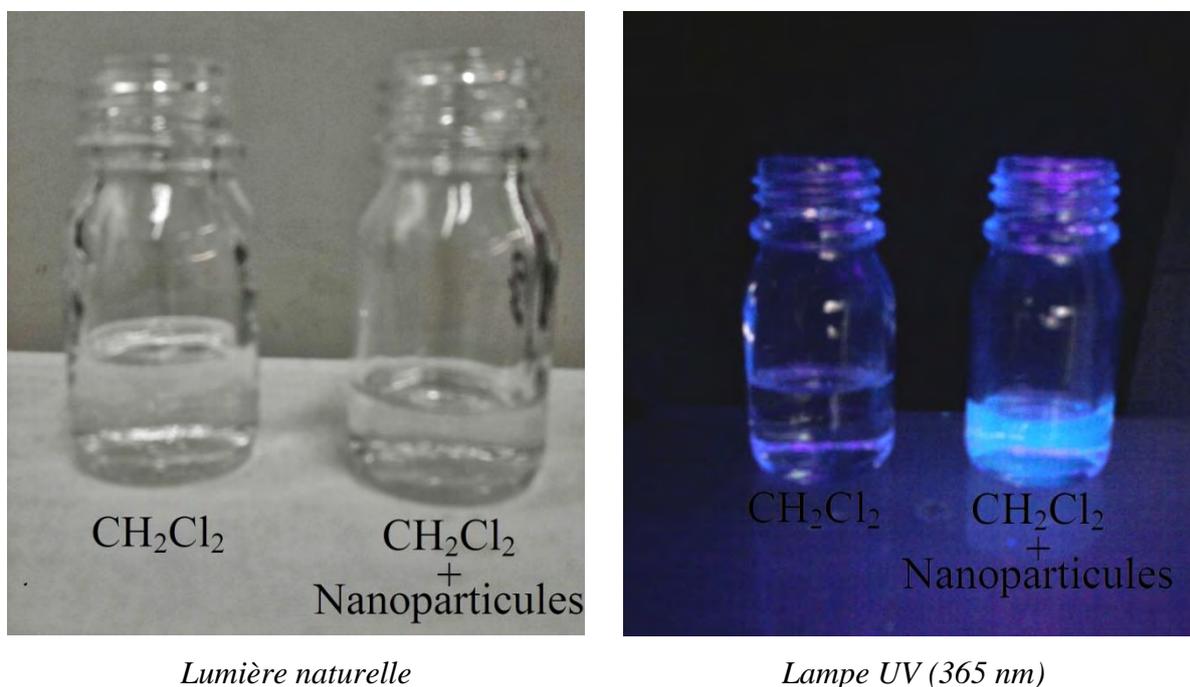


Figure 20 : Photoluminescence des nanoparticules (CH_2Cl_2) observée sous une excitation UV (365 nm).

II.2.2.2 Caractérisations de la nature de l'enrobage des nanoparticules :

Dans le but de déterminer la nature de la couche organique stabilisante à la surface des particules, des analyses spectroscopiques d'infrarouge et de RMN (en phase solide et en solution, proton, carbone et DOSY) ont été effectuées.

- *Spectroscopie IR :*

L'analyse par spectroscopie IR (**Figure 21**) montre la présence de longues chaînes carbonées à la surface des nanoparticules (2850-2914, 1466 cm^{-1}). Il est aussi observé des bandes de faible intensité correspondant au carbonyle de l'acide oléique et à l'insaturation de l'ODE et de l'acide oléique (1716 cm^{-1} et 1686, 1642 cm^{-1} respectivement). Par ailleurs nous n'observons pas de bande caractéristique de l'oxyde de germanium à 879 cm^{-1} ce qui laisse penser, comme précédemment avec les ATG des nanoparticules, à une faible présence ou à une absence totale d'oxyde. Les particules ont été laissées à l'air durant plusieurs jours et aucune bande correspondant à l'oxyde n'a été observée confirmant le rôle protecteur de la couche organique autour des particules.

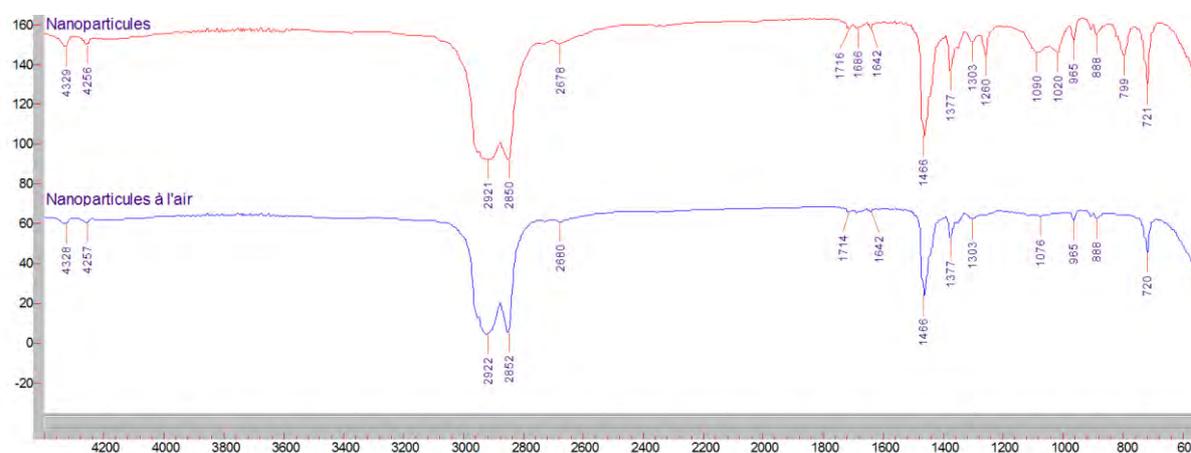


Figure 21 : Spectre IR des nanoparticules de germanium (lames KBr).

- *Spectroscopie de RMN MAS (Magic Angle Spining) du Carbone :*

Une expérience de RMN du carbone en phase solide des nanoparticules isolées a été réalisée (**Figure 22**) dans le but de déterminer la présence d'une coordination de l'acide à la surface des particules. En fait, nous n'observons pas de signal correspondant au carbonyle

(δ 181 ppm) ni à l'insaturation (δ 130 ppm) alors que des résonances des carbones de la chaîne alkyle subsistent à l'exception de la disparition du carbone en β du carbonyle (δ 25.08 ppm). Notons aussi une diminution de l'intensité et un élargissement du signal correspondant carbone en α du carbonyle de l'acide oléique. L'explication la plus probable est un élargissement important conduisant à la disparition de ces signaux en raison d'environnements hétérogènes induisant une distribution de déplacements chimiques. C'est un phénomène observé de manière classique avec les nanoparticules^[49].

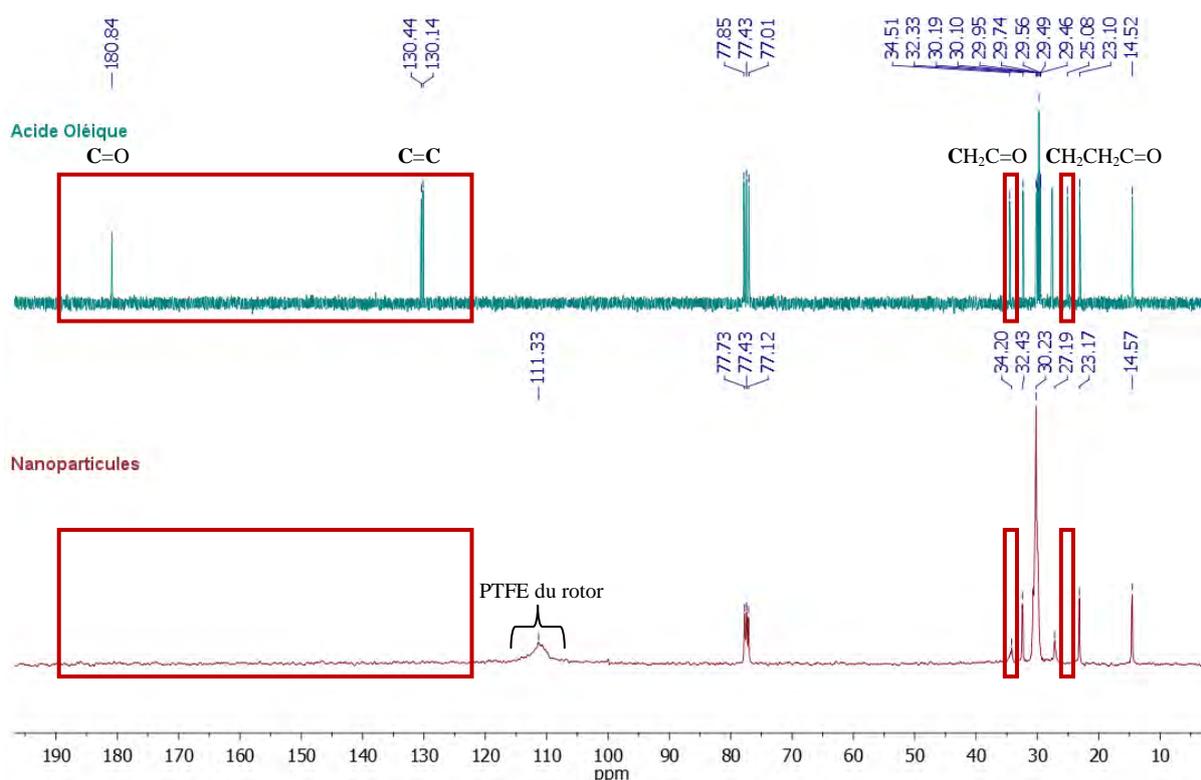


Figure 22 : Spectres de RMN du carbone en phase liquide pour l'acide oléique (CDCl₃) et en phase solide des nanoparticules.

- *Spectroscopie de RMN du Proton en solution* :

Les analyses de RMN du proton des nanoparticules dans CDCl₃ (**Figure 23**) révèlent la présence de signaux aliphatiques intenses (δ 0.8-1.5 ppm) indiquant la présence de longues chaînes carbonées. Nous observons aussi deux triplets d'intensité différente, à 0.93 ppm correspondant aux protons du groupement CH₃ en fin de chaîne et à 2.42 ppm correspondant au groupement CH₂ en α du carbonyle. Contrairement à la RMN en phase solide, les protons

éthyléniques sont visibles vraisemblablement en raison de la mobilité de ces chaînes en solution et se présentent sous forme de deux massifs accolés (δ 5.3-5.5 ppm).

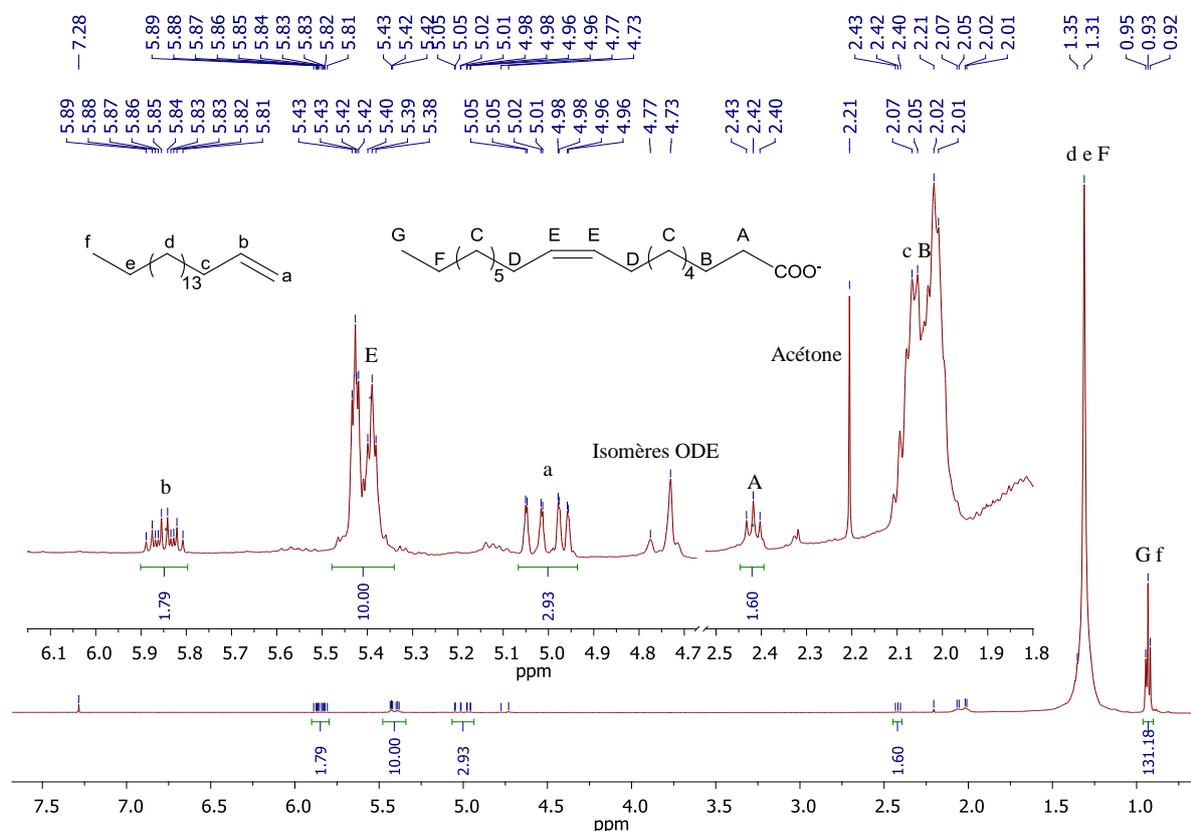


Figure 23 : Spectre de RMN du proton des nanoparticules (CDCl_3).

Ces signaux sont légèrement différents de ceux de l'acide oléique pur (**Figure 24**) notamment au niveau des protons éthyléniques, ce qui semble indiquer un environnement différent dû à la coordination de cet acide sur les nanoparticules. Les intégrations des massifs E de l'insaturation de l'acide oléique (normalisé à 10) et a/b de l'ODE (2.93/1.79) permettent de déterminer approximativement le ratio AO/ODE (3.1:1) confirmant la présence majoritaire d'acide oléique dans l'échantillon. Par ailleurs, le massif A correspondant au groupement CH_2 en α du carboxylate présente une intégration très faible (1.60) au vu des autres massifs et une largeur à mi-hauteur plus importante (2.50 Hz) que celle du même massif dans le cas de l'acide oléique (1.55 Hz) (**Figure 25**). Si l'acide oléique est coordonné à la surface des particules, il en résulte une diminution de sa mobilité en solution et donc un élargissement du massif.

Il faut également signaler la présence des signaux de l'ODE à 4.96-5.05 et à 5.81-5.89 ppm ainsi que ceux de ses isomères à 4.72-4.77 ppm, formés lors des

décompositions thermiques en présence d'un acide carboxylique comme cela a déjà été montré au sein de l'équipe "Nanostructures et Chimie Organométallique" du LPCNO^[49].

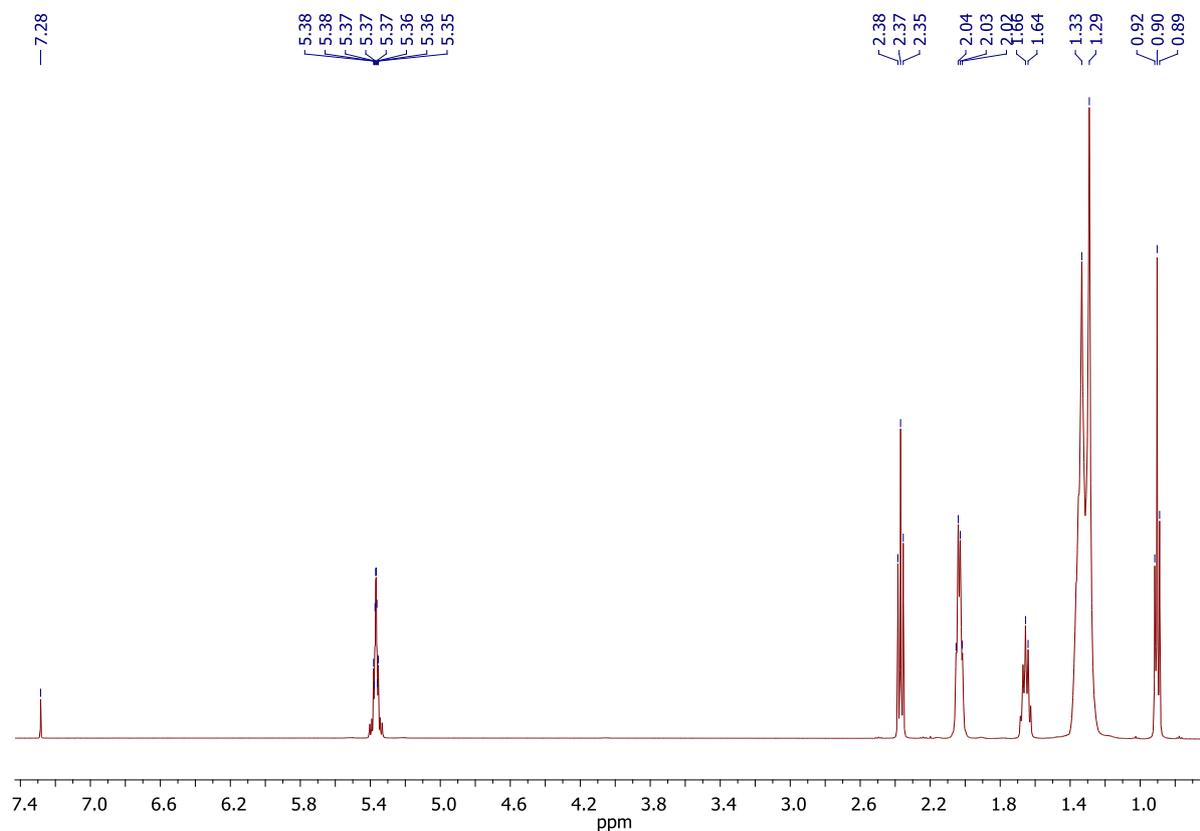


Figure 24 : Spectre de RMN du proton de l'acide oléique (CDCl₃).

Nanoparticules
Acide oléique

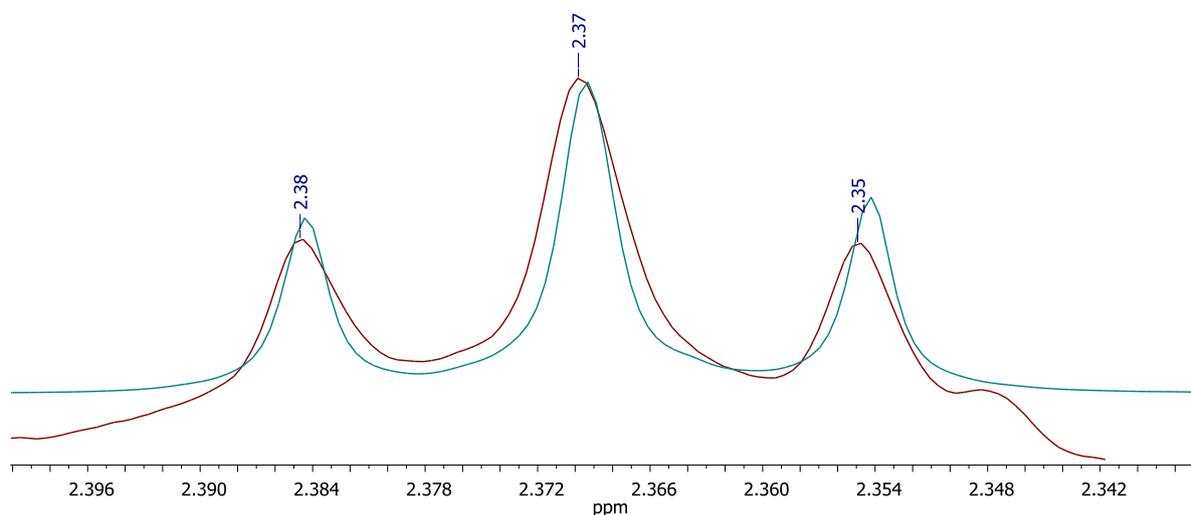


Figure 25 : Superposition du triplet des protons en α du carboxylate (CDCl_3).

- **Spectroscopie de RMN DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) :**

Les expériences de RMN DOSY (Spectroscopie de diffusion) effectuées sur les nanoparticules isolées, l'acide oléique pur et de l'ODE dans CDCl_3 à 298 K (**Figure 26**) nous permettent de déterminer leurs coefficients de diffusion : $1.66 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $6.31 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ et $1.07 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ respectivement. La diminution significative du coefficient de diffusion des nanoparticules correspond à une diminution de la mobilité en solution associée à une augmentation de la taille des objets.

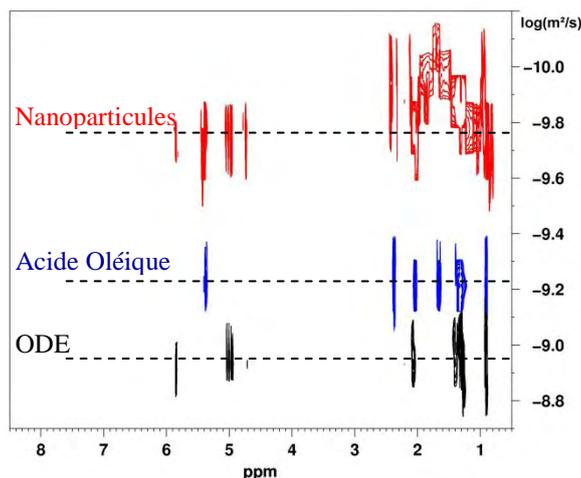


Figure 26 : Spectre de RMN DOSY des nanoparticules isolées, de l'acide oléique et de l'ODE (CDCl₃).

A l'aide de la relation de Stokes-Einstein, qui relie le rayon hydrodynamique et le coefficient de diffusion des particules, il est possible de calculer le rayon de la nanoparticule enrobée par la couche organique. La relation est la suivante :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

D : coefficient de diffusion (m²/s)
k_B : constante de Boltzmann (1.3806504×10⁻²³ kg.m²/K.s²)
T : température (K)
η : viscosité de la solution de chloroforme (0.540×10⁻³ kg/m.s)
r : rayon hydrodynamique (m)

En appliquant la relation, nous obtenons un rayon hydrodynamique de r = 2.43 nm soit un diamètre de 4.87 nm ce qui est en bon accord avec le diamètre obtenu à l'aide des clichés MET (5.15 ± 0.74 nm avec une distribution de 3 à 7 nm). Ceci semble confirmer la coordination de l'acide oléique à la surface des particules avec la présence d'ODE pouvant interagir avec l'oléate via des interactions de Van der Waals expliquant ainsi l'aspect visqueux obtenu en fin de synthèse. Les spectroscopies de RMN en phase solide, en solution et l'analyse XPS sont en bon accord avec l'obtention de nanoparticules possédant une couche organique majoritairement constituée d'acide oléique.

II.2.3 Bilan et proposition mécanistique :

Les données physico-chimiques permettent de confirmer la présence de nanoparticules de germanium enrobées d'une couche organique stabilisante. Les analyses par EDS ont confirmé la présence de germanium au sein des particules et les analyses de photoluminescence ont montré une forte émission à 431 nm pour une excitation à 350 nm. Les résultats obtenus par XPS ont confirmé la présence d'un enrobage organique et d'oxyde de germanium à la surface des particules pouvant être attribué à une coordination de l'acide oléique sur le métal. De plus, une analyse thermogravimétrique permet de supposer une oxydation partielle des particules avec un cœur de Ge(0). Tous ces résultats indiquent la présence d'oxyde de germanium et d'un enrobage organique autour des particules et laissent présager la présence d'un cœur de Ge(0).

La nature de l'enrobage organique a pu être précisée par diverses techniques spectroscopiques de RMN et IR. Elles sont en accord avec une stabilisation organique constituée majoritairement d'acide oléique avec la présence minoritaire d'ODE résiduel pouvant être en interaction avec les particules et/ou avec l'acide oléique via des interactions de Van der Waals.

D'un point de vue mécanistique, il a été montré que la présence d'acide oléique était une condition nécessaire pour l'obtention de particules de germanium et qu'un excès (10 équivalents) permettait d'obtenir les particules de morphologie sphérique les mieux résolues.

Par ailleurs, nous avons observé une réaction partielle entre le germylène **3** et l'acide oléique conduisant au germylène **6** (20%). Le suivi de la réaction à 320 °C par spectroscopie UV-Visible (**Figure 27**) en effectuant des prélèvements cinq minutes après l'injection du complexe **3** dans le mésitylène en présence d'acide oléique et au cours de la décomposition à montré la libération rapide du ligand aminotroponiminate sous forme d'aminotroponimine, celle-ci se décomposant ensuite en cours de thermolyse.

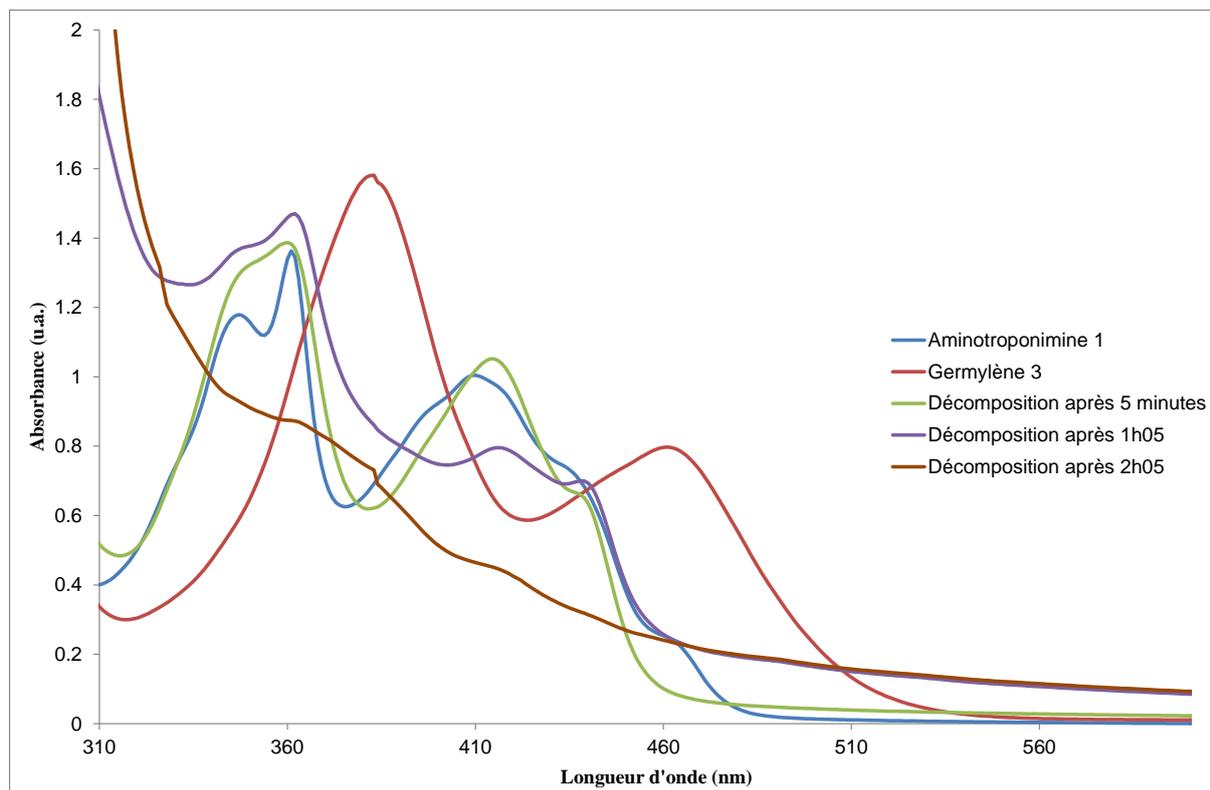


Figure 27 : Spectres UV-Visible de la décomposition à 320 °C (Mésitylène).

L'hypothèse la plus probable est résumée ci-dessous. Dans un premier temps l'action de l'acide oléique sur le méthoxygermylène **3** permet la formation partielle du germylène **6** à température ambiante. Après injection à 320 °C, l'acide oléique permet de rompre les liaisons Ge-ligand conduisant à la formation de plusieurs entités déjà stabilisées (provenant de la décomposition de **6**) ou non (provenant de **3**). Des cinétiques de décomposition différentes peuvent être envisagées. Les atomes forment des clusters puis des nanoparticules stabilisées par l'acide oléique en solution empêchant toute agglomération ultérieure (**Figure 28**).

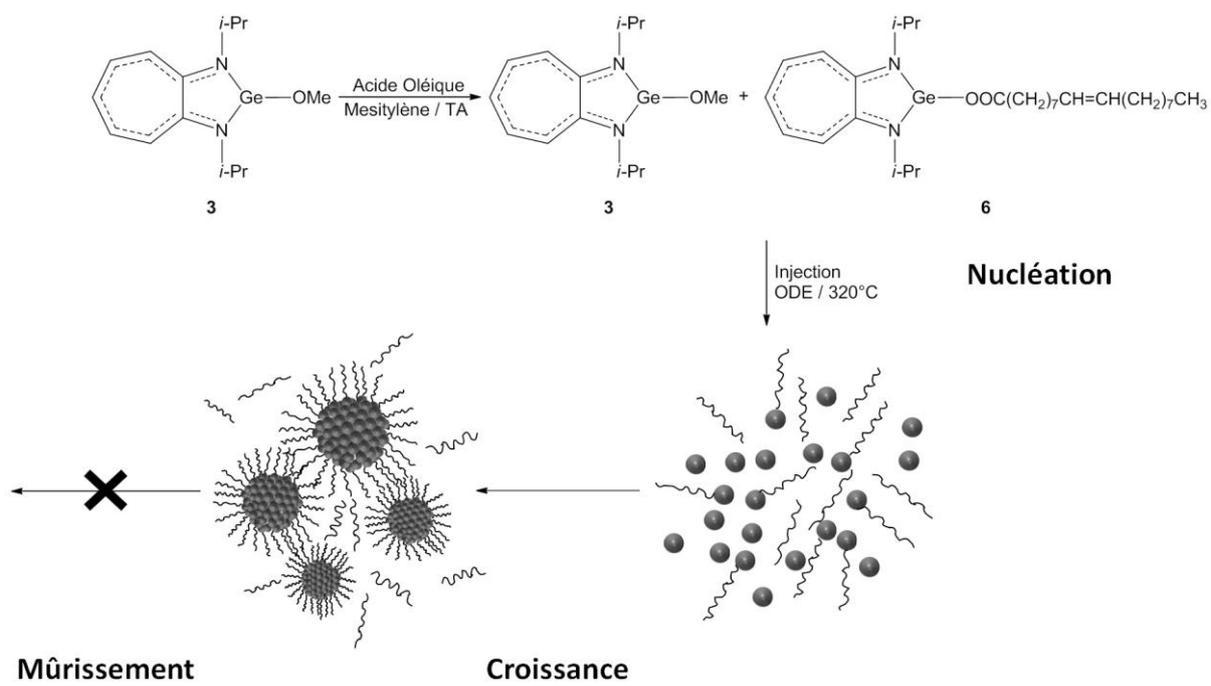


Figure 28 : Schéma de synthèse proposé pour les nanoparticules de germanium à partir du précurseur **3**.

Conclusion

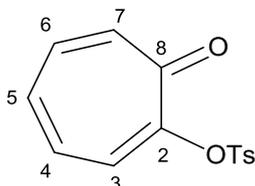
Dans la première partie de ce chapitre, nous avons pu synthétiser une série de nouveaux germylènes à ligand aminotroponimate diversement substitués par des groupements alcoyle, carboxyle, amino et thiol. Des études de RMN (^1H , ^{13}C) ont mis en évidence la complexation du doublet de l'azote avec l'atome de germanium permettant ainsi une bonne stabilisation de ces espèces à faible degré d'oxydation. Une analyse par diffraction des rayons X a permis de confirmer les résultats obtenus par RMN et mis en avant la délocalisation électronique sur le système bicyclique.

La deuxième partie de ce chapitre nous a permis de développer la synthèse de nanoparticules de germanium et de caractériser les objets obtenus. Des particules sphériques de très petite taille ont été obtenues par thermolyse à 320 °C en présence d'acide oléique.

Nous avons mis en évidence la présence d'une couche organique protectrice à la surface des particules constituée majoritairement d'acide oléique interagissant avec la surface inorganique. La nature métallique de la particule semble être constituée majoritairement de Ge(0) et minoritairement d'oxyde de germanium pouvant correspondre à des interactions germanium-oléate fortes.

La température de décomposition restant encore un peu trop élevée, il semble nécessaire de changer de ligand afin de diminuer la stabilité des précurseurs et de faciliter la rupture de la liaison Ge-ligand.

Partie expérimentale

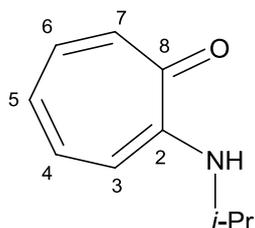
Synthèse de la 2-(tosyloxy)tropolone^[15] :

A une solution de tropolone (5.00 g, 40.98 mmol) dans 20 mL de pyridine à 5 °C sont ajoutés 9.33 g (49.10 mmol) de chlorure de tosyloxy (TsCl). La solution est laissée sous agitation magnétique 16 heures à température ambiante. Après ajout de 200 mL d'eau distillée, le mélange est filtré et le précipité beige séché sous pression réduite pour donner 11.13 g de 2-(tosyloxy)tropolone.

Rdt : 99%.

P_f : 165 °C.

RMN ¹H (CDCl₃, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 2.38 (s, 3H, CH₃ (Ts)); 6.87-7.19 (m, 4H, H_{4,5,6,7}); 7.28 (d, ³J_{H-H} = 8.6 Hz, 2H, H_o (Ts)); 7.39 (dd, ³J_{H-H} = 9.2 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.1 Hz, 1H, H₃); 7.86 (d, ³J_{H-H} = 8.3 Hz, 2H, H_m (Ts)).

Synthèse de la 2-(isopropylamino)tropolone^[16] :

44 mL (514.60 mmol) d'isopropylamine sont ajoutés lentement sur 11.00 g (39.86 mmol) de 2-(tosyloxy)tropolone à 0 °C. Après 2 heures sous agitation magnétique, la solution jaune foncée obtenue est ramenée à température ambiante et laissée sous agitation durant 15 heures. Le solvant est éliminé sous pression réduite pour donner une poudre jaune. Cette poudre est traitée par 200 mL de diéthyl éther. Le filtrat est évaporé sous pression réduite et le

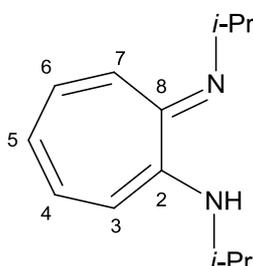
solide obtenu est recristallisé dans 180 mL d'hexane pour donner 5.86 g de cristaux oranges de 2-(isopropylamino)tropone.

Rdt : 91%.

P_f : 45 °C.

RMN ¹H (CDCl₃, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 1.25 (d, ³J_{H-H} = 6.4 Hz, 6H, (CH₃)₂CH); 3.77 (sept, ³J_{H-H} = 6.3 Hz, 1H, (CH₃)₂CH); 6.48 (d, ³J_{H-H} = 10.6 Hz, 1H, **H₃**); 6.57 (t, ³J_{H-H} = 9.3 Hz, 1H, **H₅**); 7.04-7.20 (m, 3H, **H_{4,6,7}**).

Synthèse de la N,N'-diisopropylaminotroponimine^[16] **1** :



Une solution de Et₃OBF₄ (4.18 g, 22.05 mmol) dans 25 mL de CH₂Cl₂ est ajoutée à une solution de 3.33 g (20.42 mmol) de 2-(isopropylamino)tropone dans 25 mL de CH₂Cl₂. Après 3 heures sous agitation magnétique, 23 mL (268.53 mmol) d'isopropylamine sont ajoutés lentement. L'agitation est maintenue durant 2 heures. Après évaporation sous pression réduite, le solide jaune obtenu est extrait avec 450 mL d'hexane. Après filtration, le filtrat est concentré sous pression réduite pour donner 3.94 g de solide jaune **1** pouvant être cristallisé dans le pentane à -24 °C.

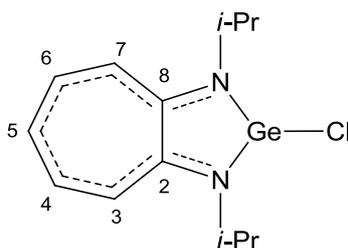
Rdt : 100%.

P_f : 60 °C.

RMN ¹H (CDCl₃, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 1.17 (d, ³J_{H-H} = 6.3 Hz, 12H, (CH₃)₂CH); 3.74 (sept, ³J_{H-H} = 6.3 Hz, 2H, (CH₃)₂CH); 5.99 (t, ³J_{H-H} = 9.3 Hz, 1H, **H₅**); 6.20 (d, ³J_{H-H} = 11.3 Hz, 2H, **H_{3,7}**); 6.59-6.66 (m, 2H, **H_{4,6}**); 7.60 (s, 1H, **NH**).

RMN ¹H (C₆D₆, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 1.09 (d, ³J_{H-H} = 6.3 Hz, 12H, (CH₃)₂CH); 3.60 (sept, ³J_{H-H} = 6.3 Hz, 2H, (CH₃)₂CH); 6.10 (t, ³J_{H-H} = 9.3 Hz, 1H, **H₅**); 6.20 (d, ³J_{H-H} = 11.3 Hz, 2H, **H_{3,7}**); 6.65 (t, ³J_{H-H} = 10.4 Hz, 2H, **H_{4,6}**); 7.98 (s, 1H, **NH**).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 22.94 ((CH₃)₂CH); 45.82 ((CH₃)₂CH); 109.83 (C_{3,7}); 117.02 (C₅); 132.54 (C_{4,6}); 151.50 (C_{2,8}).

Synthèse de $[\text{C}_7\text{H}_5(\text{Ni-Pr})_2]\text{GeCl}^{[7]} \mathbf{2}$:

3.3 mL (5.28 mmol) de *n*-BuLi en solution dans l'hexane (1.60 mol/L) sont ajoutés lentement à une solution de ligand **1** (1.00 g, 4.90 mmol) dans 40 mL de diéther à 0 °C. La solution orange obtenue est maintenue à cette température durant 30 minutes puis est ajoutée lentement à une solution de $\text{Cl}_2\text{Ge}\cdot\text{dioxane}$ (1.19 g, 5.13 mmol) dans 30 mL de diéther à -78 °C. La solution est laissée sous agitation magnétique durant 1 heure puis est ramenée à température ambiante. Après une nuit sous agitation magnétique, la solution orange-rouge est filtrée et le filtrat est concentré sous pression réduite pour donner 1.49 g d'un solide orangé identifié à **2**.

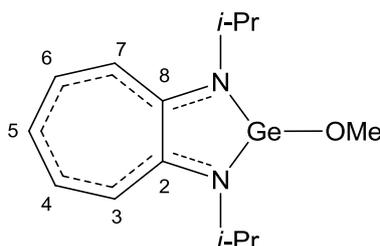
Rdt : 98%.

P_f : 110 °C.

RMN ¹H (CDCl₃, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 1.55 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, 12H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 4.18 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, 2H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 6.66 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 9.4$ Hz, 1H, **H₅**); 6.84 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.6$ Hz, 2H, **H_{3,7}**); 7.19-7.28 (m, 2H, **H_{4,6}**).

RMN ¹H (C₆D₆, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 1.32 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 1.49 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 3.64 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, 2H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 6.25 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 9.4$ Hz, 1H, **H₅**); 6.34 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.6$ Hz, 2H, **H_{3,7}**); 6.71 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 10.6$ Hz, 2H, **H_{4,6}**).

RMN ¹³C (CDCl₃, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 23.46 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 49.29 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 115.79 (**C_{3,7}**); 123.02 (**C₅**); 136.79 (**C_{4,6}**); 160.49 (**C_{2,8}**).

Synthèse de $[\text{C}_7\text{H}_5(\text{Ni-Pr})_2]\text{Ge}(\text{OCH}_3)$ **3**^[18] :

A une solution de méthanol (0.06 mL, 1.56 mmol) dans 4 mL de THF à $-65\text{ }^\circ\text{C}$ est ajouté lentement 0.96 mL (1.54 mmol) de *n*-BuLi en solution dans l'hexane (1.60 mol/L). Cette solution refroidie à $-40\text{ }^\circ\text{C}$, est ajoutée à une solution de **2** (0.43 g, 1.38 mmol) dans 4 mL de THF à $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Le mélange réactionnel est ramené progressivement à température ambiante puis laissé sous agitation magnétique durant 3 heures. Après concentration des solvants sous pression réduite et un traitement du résidu par 5 mL de toluène, la solution est filtrée. Le filtrat est concentré sous pression réduite pour donner 0.35 g d'un résidu visqueux. La recristallisation dans un mélange hexane/toluène conduit à des cristaux orange de germylène méthoxylé **3**.

Rdt : 81%.

P_f : $58\text{ }^\circ\text{C}$.

RMN ¹H (CDCl₃, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 1.42 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5\text{ Hz}$, 6H, (CH₃)₂CH); 1.46 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5\text{ Hz}$, 6H, (CH₃)₂CH); 3.20 (s, 3H, OCH₃); 4.05 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5\text{ Hz}$, 2H, (CH₃)₂CH); 6.38 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 9.3\text{ Hz}$, 1H, **H₅**); 6.55 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.6\text{ Hz}$, 2H, **H_{3,7}**); 7.05 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 11.5\text{ Hz}$, 2H, **H_{4,6}**).

RMN ¹H (C₆D₆, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 1.27 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6\text{ Hz}$, 6H, (CH₃)₂CH); 1.43 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6\text{ Hz}$, 6H, (CH₃)₂CH); 3.47 (s, 3H, OCH₃); 3.67 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.4\text{ Hz}$, 2H, (CH₃)₂CH); 6.20 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 9.3\text{ Hz}$, 1H, **H₅**); 6.25 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.5\text{ Hz}$, 2H, **H_{3,7}**); 6.73-6.80 (m, 2H, **H_{4,6}**).

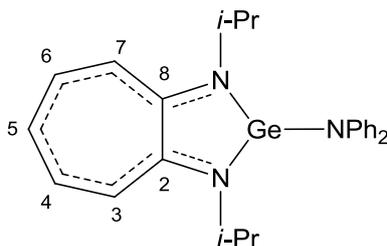
RMN ¹³C (CDCl₃, 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 23.36 ((CH₃)₂CH); 48.73 ((CH₃)₂CH); 50.57 (OCH₃); 112.82 (**C_{3,7}**); 119.83 (**C₅**); 136.37 (**C_{4,6}**); 160.09 (**C_{2,8}**).

Masse (IC : NH₃) m/z (%) : $[\text{M} + 1]^+ = 309$ (3%); $[\text{M} - \text{OCH}_3]^+ = 277$ (100%).

Analyse élémentaire (C₁₄H₂₂N₂OGe) :

% Théorique : C = 54.78; H = 7.22; N = 9.13.

% Expérimental : C = 54.19; H = 7.24; N = 9.30.

Synthèse de $[\text{C}_7\text{H}_5(\text{Ni-Pr})_2]\text{Ge}(\text{NPh}_2)$ **4** :

A une solution de Ph_2NH (0.29 g, 1.65 mmol) dans 5 mL de diéthyl éther à 0 °C sont ajoutés lentement 1.15 mL (1.82 mmol) de *n*-BuLi en solution dans l'hexane (1.60 mol/L) (10% excès). La solution jaune résultante est laissée sous agitation magnétique 45 minutes à température ambiante puis 20 minutes à 35 °C. Cette solution est ajoutée lentement à une solution de **2** (0.49 g, 1.57 mmol) dans 25 mL de diéthyl éther à -60 °C. Après 16 heures sous agitation magnétique, la solution rouge foncée est concentrée sous pression réduite puis traitée par 4 mL de toluène avant d'être filtrée. Le filtrat est concentré sous pression réduite pour donner une poudre orange qui, après trois lavages par 4 mL de pentane, donne 0.64 g d'une poudre jaune identifiée à **4**. La cristallisation du produit est effectuée par un mélange toluène/hexane/THF.

Rdt : 92%.

P_f : 67 °C.

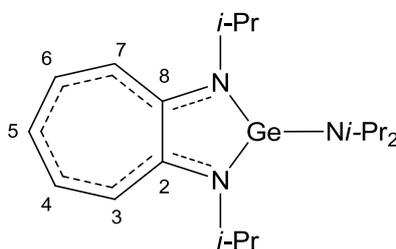
RMN ¹H (C_6D_6 , 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 1.08 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 1.35 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 3.45 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$ Hz, 2H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 5.99 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.7$ Hz, 2H, **H_{3,7}**); 6.07 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 9.3$ Hz, 1H, **H₅**); 6.59-6.66 (m, 2H, **H_{4,6}**); 6.77-6.86 (m, 4H, **C₆H₅**); 7.07-7.15 (m, 6H, **C₆H₅**).

RMN ¹³C (C_6D_6 , 75.47 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 22.38 et 22.75 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 48.59 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 114.04 (**C_{3,7}**); 118.05 (**C₅**); 119.51 (**C₆**); 120.97 (**C_p**); 129.06 (**C_m**); 136.35 (**C_{4,6}**); 143.52 (**C_i**); 160.82 (**C_{2,8}**).

Masse (IC : NH₃) m/z (%) : $[\text{M} + 1]^+ = 446$ (2%); $[\text{M} - \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2] = 277$ (26%).

Données cristallographiques :

| | | | |
|---------------------------------------|--|--|--------------------|
| Formule empirique | C ₂₅ H ₂₉ GeN ₃ | Coefficient d'absorption (mm ⁻¹) | 1.411 |
| Masse Molaire (g/mol) | 444.1 | F(000) | 928 |
| température (K) | 193(2) | Taille du cristal (mm) | 0.30 x 0.10 x 0.10 |
| λ (Mo Kα) (Å) | 0.71073 | Domaine θ (deg.) | 5.11 - 26.37 |
| Système cristallin | Orthorhombique | Domaines h k l | -23 ≤ h ≤ 26 |
| Groupe d'espace | <i>Pna</i> 2 ₁ | | -9 ≤ k ≤ 10 |
| a (Å) | 21.0992(11) | | -16 ≤ l ≤ 15 |
| b (Å) | 8.0550(4) | Réflexions mesurées / Uniques | 22008 / 4347 |
| c (Å) | 12.9164(7) | R(int) | 0.0320 |
| α (deg.) | 90 | Complétion à θ (%) | 99.1 |
| β (deg.) | 90 | Données / Restrictions / Paramètres | 4347 / 1 / 267 |
| γ (deg.) | 90 | Qualité de l'ajustement sur F ² | 1.043 |
| Volume (Å ³) | 2195.2(2) | R1, wR2 (<i>I</i> > 2(<i>σ</i>)) | 0.0244, 0.0563 |
| Z | 4 | R1, wR2 (toutes les données) | 0.0299, 0.0583 |
| Densité calculée (g/cm ³) | 1.344 | Δρ final (max / min) (eÅ ⁻³) | 0.302 / -0.228 |

Synthèse de [C₇H₅(Ni-Pr)₂][Ge[N(*i*-Pr)₂]₂] 5 :

Une solution de 4 mL de diéther contenant 0.27 mL (1.93 mmol) de diisopropylamine est refroidie à 0 °C. A cette solution sont ajoutés lentement 1.3 mL (2.12 mmol) de *n*-BuLi en solution dans l'hexane (1.60 mol/L). La solution est laissée sous agitation magnétique 1 heure à température ambiante puis ajoutée lentement à une solution de germylène chloré **2** (0.55 g, 1.75 mmol) dans 25 mL de diéther à -60 °C. La solution marron obtenue est laissée sous agitation magnétique durant 5h30 à température ambiante avant que le solvant ne soit évaporé sous pression réduite. Le résidu est traité par 15 mL de toluène puis la solution est filtrée. Le filtrat est concentré sous pression réduite pour donner 0.56 g d'un résidu visqueux rouge foncée identifié à **5**.

Rdt : 85%.

RMN ¹H (C₆D₆, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 1.15-1.40 (m, 12H, (CH₃)₂CH (N(*i*-Pr)₂)); 1.28 (d, ³J_{H-H} = 6.4 Hz, 6H, (CH₃)₂CH); 1.55 (d, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, 6H, (CH₃)₂CH);

3.05-3.35 (m, 2H, (CH₃)₂CH (N(*i*-Pr)₂)); 3.75 (sept, ³J_{H-H} = 6.4 Hz, 2H, (CH₃)₂CH); 6.12 (t, ³J_{H-H} = 9.2 Hz, 1H, H₅); 6.27 (d, ³J_{H-H} = 11.4 Hz, 2H, H_{3,7}); 6.63-6.73 (m, 2H, H_{4,6}).

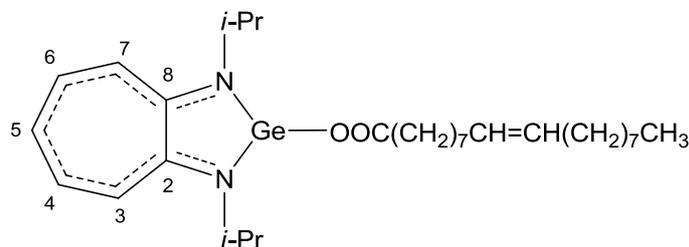
RMN ¹H (Toluène-D₈, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 1.20-1.45 (m, 12H, (CH₃)₂CH (N(*i*-Pr)₂)); 1.33 (d, ³J_{H-H} = 6.3 Hz, 6H, (CH₃)₂CH); 1.60 (d, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, 6H, (CH₃)₂CH); 3.00-3.40 (m, 2H, (CH₃)₂CH- (N(*i*-Pr)₂)); 3.80 (sept, ³J_{H-H} = 6.4 Hz, 2H, (CH₃)₂CH); 6.18 (t, ³J_{H-H} = 9.3 Hz, 1H, H₅); 6.32 (d, ³J_{H-H} = 11.3 Hz, 2H, H_{3,7}); 6.74-6.81 (m, 2H, H_{4,6}).

RMN ¹H (Toluène-D₈, 300.13 MHz) (223K) : δ (ppm) = 1.00 (d, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, 6H, (CH₃)₂CH (N(*i*-Pr)₂)); 1.30 (d, ³J_{H-H} = 6.2 Hz, 6H, (CH₃)₂CH); 1.62 (d, ³J_{H-H} = 6.3 Hz, 6H, (CH₃)₂CH); 1.70 (d, ³J_{H-H} = 6.4 Hz, 6H, (CH₃)₂CH (N(*i*-Pr)₂)); 2.92 (sept, ³J_{H-H} = 6.3 Hz, 1H, (CH₃)₂CH (N(*i*-Pr)₂)); 3.48 (sept, ³J_{H-H} = 6.4 Hz, 1H, (CH₃)₂CH (N(*i*-Pr)₂)); 3.60 (sept, ³J_{H-H} = 6.2 Hz, 2H, (CH₃)₂CH); 6.21-6.32 (m, 3H, H_{3,5,7}); 6.76-6.88 (m, 2H, H_{4,6}).

RMN ¹³C (C₆D₆, 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 22.10 et 22.25 ((CH₃)₂CH et (CH₃)₂CH (N(*i*-Pr)₂)); 48.21 ((CH₃)₂CH et (CH₃)₂CH (N(*i*-Pr)₂)); 112.17 (C_{3,7}); 116.74 (C₅); 134.68 (C_{4,6}); 159.50 (C_{2,8}).

Masse (IC : NH₃) m/z (%) : [M + 1]⁺ = 378 (2%); [M - N(CH(CH₃)₂)₂] = 277 (100%).

Synthèse de [C₇H₅(Ni-Pr)₂]Ge[OOC(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃] **6** :



Une solution d'acide oléique (0.45 g, 1.61 mmol) et de triéthylamine (0.27 mL, 1.93 mmol) dans 4 mL de toluène est ajoutée lentement à une solution de chlorogermylène **2** (0.50 g, 1.61 mmol) dans 8 mL de toluène à -20 °C. Après 15 minutes à -20 °C, le mélange est ramené à température ambiante puis laissé trois heures à 25 °C sous agitation magnétique. Après filtration (élimination de Et₃N, HCl), le filtrat est concentré sous pression réduite pour donner 0.90 g d'un liquide visqueux orange identifié au produit **6**.

Rdt : 100%.

RMN ¹H (CDCl₃, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.81 (*ps.t.*, 3H, CH₃CH₂); 1.20-1.28 (m, 20H, CH₃(CH₂)₆ et OC(CH₂)₂(CH₂)₄); 1.41 (d, ³J_{H-H} = 6.0 Hz, 6H, (CH₃)₂CH); 1.46-1.48 (m, 2H, CH₂CH₂CO); 1.54 (d, ³J_{H-H} = 6.0 Hz, 6H, (CH₃)₂CH); 1.85-1.98 (m, 4H, CH₂CH=);

2.08 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 2H, CH_2CO); 4.10 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz, 2H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 5.21-5.31 (m, 2H, $\text{CH}=\text{}$); 6.53 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 9.3$ Hz, 1H, H_5); 6.73 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.4$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,7}$); 7.13-7.20 (m, 2H, $\text{H}_{4,6}$).

RMN ^1H (C_6D_6 , 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.90 (*p.s.t.*, 3H, CH_3CH_2); 1.14-1.39 (m, 20H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$ et $\text{OC}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_4$); 1.43-1.52 (m, 12H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 1.65-1.80 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$); 1.86-2.13 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$); 2.33 (*p.s.t.*, 2H, CH_2CO); 3.69 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz, 2H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 5.41-5.52 (m, 2H, $\text{CH}=\text{}$); 6.23 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 9.3$ Hz, 1H, H_5); 6.33 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.3$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,7}$); 6.71-6.77 (m, 2H, $\text{H}_{4,6}$).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 14.11 (CH_3CH_2); 22.59 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 22.67 (CH_3CH_2); 23.75 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 25.74 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$); 27.20 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$); 29.20, 29.31, 29.37, 29.52, 29.73, 29.76, 31.90 ($(\text{CH}_2)_4$ et $(\text{CH}_2)_5$); 36.82 (CH_2CO); 48.94 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 114.27 ($\text{C}_{3,7}$); 121.48 (C_5); 129.84 ($\text{CH}=\text{}$); 136.63 ($\text{C}_{4,6}$); 160.63 ($\text{C}_{2,8}$); 178.53 (CO).

Masse (IE : 70 eV) m/z (%) : $[\text{M}]^{++} = 558$ (3%); $[\text{M} - \text{OCOC}_{17}\text{H}_{33}]^+ = 277$ (60%); $[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]^+ = 43$ (100%).

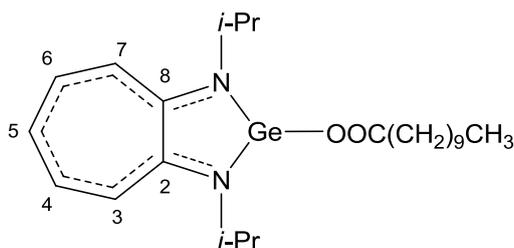
IR KBr : ν_{CO} (1727, 1645 cm^{-1}); $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (1593 cm^{-1}).

Analyse élémentaire ($\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ge}$) :

% Théorique : C = 66.80; H = 9.40; N = 5.03.

% Expérimental : C = 65.94; H = 9.54; N = 4.69.

Synthèse de $[\text{C}_7\text{H}_5(\text{Ni-Pr})_2]\text{Ge}[\text{OOC}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3]$ 7 :



Une solution d'acide undécanoïque (0.12 g, 0.66 mmol) et (0.11 mL, 0.79 mmol) de triéthylamine dans 2 mL de toluène est ajoutée lentement à une solution de chlorogermylène **2** (0.21 g, 0.66 mmol) dans 4 mL de toluène à -20 °C. Après 15 minutes à -20 °C, le mélange est ramené à température ambiante puis laissé trois heures à 25 °C sous agitation magnétique. Après filtration (élimination de Et_3N , HCl), le filtrat est concentré sous pression réduite pour donner 0.29 g d'un liquide visqueux orange identifié au produit **7**.

Rdt : 95%.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.79 (*ps.t.*, 3H, CH_3CH_2); 1.06-1.29 (m, 14H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$); 1.40 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 1.44-1.49 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$); 1.53 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 2.07 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 2H, CH_2CO); 4.09 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz, 2H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 6.53 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 9.2$ Hz, 1H, H_5); 6.70 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.3$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,7}$); 7.12-7.20 (m, 2H, $\text{H}_{4,6}$).

RMN ^1H (C_6D_6 , 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.90 (*ps.t.*, 3H, CH_3CH_2); 1.15-1.38 (m, 14H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$); 1.43-1.48 (m, 12H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 1.69-1.80 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$); 2.36 (*ps.t.*, 2H, CH_2CO); 3.69 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz, 2H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 6.23 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 9.2$ Hz, 1H, H_5); 6.32 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.2$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,7}$); 6.70-6.77 (m, 2H, $\text{H}_{4,6}$).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 14.11 (CH_3CH_2); 22.59 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 22.67 (CH_3CH_2); 23.75 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 25.73 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$); 29.31, 29.40, 29.54, 29.57, 31.89 (CH_2)₆; 36.84 (CH_2CO); 48.94 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 114.28 ($\text{C}_{3,7}$); 121.49 (C_5); 136.64 ($\text{C}_{4,6}$); 160.64 ($\text{C}_{2,8}$); 178.62 (CO).

Masse (IE : 70 eV) m/z (%) : $[\text{M}]^{+} = 462$ (4%); $[\text{M} - \text{OCO}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3]^{+} = 277$ (61%); $[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]^{+} = 43$ (100%).

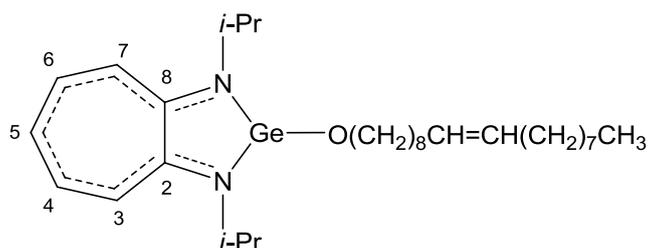
IR KBr : ν_{CO} (1729 cm^{-1} , 1644 cm^{-1}).

Analyse élémentaire ($\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ge}$) :

% Théorique : C = 62.50; H = 8.74; N = 6.07.

% Expérimental : C = 61.52; H = 8.32; N = 5.43.

Synthèse de $[\text{C}_7\text{H}_5(\text{Ni-Pr})_2]\text{Ge}[\text{O}(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]$ **8 :**



A une solution contenant 0.18 g (0.68 mmol) d'alcool oléique dans 3 mL de THF à $-65\text{ }^\circ\text{C}$ est ajouté goutte à goutte 0.47 mL (0.75 mmol) de *n*-BuLi à 1.6 mol/L dans l'hexane. Après 30 minutes d'agitation à $-40\text{ }^\circ\text{C}$, la solution obtenue est ajoutée lentement à une solution de chlorogermylène **2** (0.21 g, 0.68 mmol) dans 4 mL de THF à $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Après 3 heures sous agitation magnétique à $20\text{ }^\circ\text{C}$, le solvant est éliminé sous pression réduite et le

résidu rouge est traité par 8 mL de toluène avant d'être filtré. Le filtrat est concentré sous pression réduite pour donner 0.32 g d'un liquide visqueux rouge-orangé identifié à **8**.

Rdt : 85%.

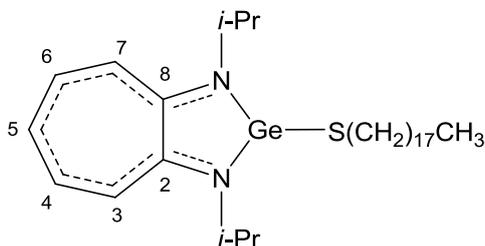
RMN ¹H (CDCl₃, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.81 (*ps.t.*, 3H, CH₃CH₂); 1.11-1.30 (m, 24H, CH₃(CH₂)₆ et OCH₂(CH₂)₆); 1.41 (d, ³J_{H-H} = 6.0 Hz, 6H, (CH₃)₂CH); 1.46 (d, ³J_{H-H} = 6.0 Hz, 6H, (CH₃)₂CH); 1.84-2.00 (m, 4H, CH₂CH=); 3.36 (t, ³J_{H-H} = 6.0 Hz, 2H, CH₂O); 4.03 (sept, ³J_{H-H} = 6.0 Hz, 2H, (CH₃)₂CH); 5.25-5.28 (m, 2H, CH=); 6.35 (t, ³J_{H-H} = 9.0 Hz, 1H, H₅); 6.52 (d, ³J_{H-H} = 12.0 Hz, 2H, H_{3,7}); 6.99-7.06 (m, 2H, H_{4,6}).

RMN ¹H (C₆D₆, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.90 (*ps.t.*, 3H, CH₃CH₂); 1.19-1.44 (m, 22H, CH₃(CH₂)₆ et CH=CH-CH₂(CH₂)₅); 1.30 (d, ³J_{H-H} = 6.0 Hz, 6H, (CH₃)₂CH); 1.49 (d, ³J_{H-H} = 6.0 Hz, 6H, (CH₃)₂CH); 1.70-1.79 (m, 2H, CH₂CH₂O); 1.96-2.19 (m, 4H, CH₂CH=); 3.65 (t, ³J_{H-H} = 9.0 Hz, 2H, CH₂O); 3.69 (sept, ³J_{H-H} = 6.0 Hz, 2H, (CH₃)₂CH); 5.45-5.52 (m, 2H, CH=); 6.19 (t, ³J_{H-H} = 9.0 Hz, 1H, H₅); 6.26 (d, ³J_{H-H} = 12.0 Hz, 2H, H_{3,7}); 6.72-6.79 (m, 2H, H_{4,6}).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 14.13 (CH₃CH₂); 22.34 ((CH₃)₂CH); 22.69 (CH₃CH₂); 23.75 ((CH₃)₂CH); 26.40 (CH₂CH₂CO); 27.22 (CH₂CH=); 29.33, 29.53, 29.63, 29.72, 29.79, 31.91 (CH₂)₅ et (CH₂)₅; 34.45 (CH₂CH₂O); 48.72 ((CH₃)₂CH); 63.27 (CH₂O); 112.83 (C_{3,7}); 119.68 (C₅); 129.90 (CH=); 136.31 (C_{4,6}); 160.03 (C_{2,8}).

Masse (IE : 70 eV) m/z (%) : [M]⁺ = 544 (1%); [M - O(CH₂)₈CH=CH(CH₂)₇CH₃]⁺ = 277 (25%); [CH(CH₃)₂]⁺ = 43 (100%).

Synthèse de [C₇H₅(Ni-Pr)₂]Ge[S(CH₂)₁₇CH₃] **9** :



Une solution d'octadécane-thiol (0.28 g, 0.96 mmol) et de triéthylamine (0.15 mL, 1.06 mmol) dans 3 mL de THF est ajoutée lentement à une solution de chlorogermylène à ligand aminotroponimate **2** (0.30 g, 0.97 mmol) dans 4 mL de THF à -25 °C. Après dix minutes à basse température, l'agitation est poursuivie à 25 °C durant quatre heures avant que le solvant ne soit éliminé sous pression réduite. Après traitement du précipité par 13 mL de

toluène, la solution est filtrée et le filtrat concentré sous pression réduite pour donner 0.59 g d'une poudre de couleur framboise identifiée à **9**.

Rdt quantitatif.

P_f : 46 °C

RMN ¹H (CDCl₃, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.82 (*ps.t.*, 3H, CH₃CH₂); 1.14-1.24 (m, 30H, CH₃(CH₂)₁₅); 1.47 (d, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, 6H, (CH₃)₂CH); 1.50 (d, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, 6H, (CH₃)₂CH); 1.53-1.58 (m, 2H, CH₂CH₂S); 2.47 (t, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 2H, CH₂S); 4.03 (sept, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 2H, (CH₃)₂CH); 6.29 (t, ³J_{H-H} = 9.3 Hz, 1H, H₅); 6.47 (d, ³J_{H-H} = 11.5 Hz, 2H, H_{3,7}); 6.93-7.00 (m, 2H, H_{4,6}).

RMN ¹H (C₆D₆, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.90 (*ps.t.*, 3H, CH₃CH₂); 1.23-1.37 (m, 30H, CH₃(CH₂)₁₅); 1.39 (d, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, 6H, (CH₃)₂CH); 1.51 (d, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, 6H, (CH₃)₂CH); 1.87 (quint, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 2H, CH₂CH₂S); 2.90 (t, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 2H, CH₂S); 3.66 (sept, ³J_{H-H} = 6.3 Hz, 2H, (CH₃)₂CH); 6.09 (t, ³J_{H-H} = 9.3 Hz, 1H, H₅); 6.13 (d, ³J_{H-H} = 10.8 Hz, 2H, H_{3,7}); 6.59-6.66 (m, 2H, H_{4,6}).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 14.15 (CH₃CH₂); 22.49 ((CH₃)₂CH); 22.73 (CH₃CH₂); 23.31 ((CH₃)₂CH); 28.57, 29.25, 29.40, 29.74 (CH₂)₁₄; 31.96 (CH₂CH₂S); 34.40 (CH₂S); 49.36 ((CH₃)₂CH); 114.27 (C_{3,7}); 119.76 (C₅); 136.75 (C_{4,6}); 160.38 (C_{2,8}).

RMN ¹³C (C₆D₆, 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 14.03 (CH₃CH₂); 22.14 ((CH₃)₂CH); 22.77 (CH₃CH₂); 22.95 ((CH₃)₂CH); 29.00, 29.33, 29.48, 29.55, 29.79, 29.86 (CH₂)₁₄; 31.99 (CH₂CH₂S); 34.75 (CH₂S); 49.21 ((CH₃)₂CH); 114.04 (C_{3,7}); 119.05 (C₅); 136.43 (C_{4,6}); 160.19 (C_{2,8}).

Masse (IE : 70 eV) m/z (%) : [M + 1]⁺ = 563 (1%); [M - S(CH₂)₁₇CH₃]⁺ = 277 (63%); [CH(CH₃)₂]⁺ = 43 (100%).

Analyse élémentaire (C₃₁H₅₇GeN₂S) :

% Théorique : C = 66.31; H = 10.05; N = 4.99.

% Expérimental : C = 65.24; H = 9.23; N = 4.70.

Synthèse des nanoparticules de germanium à partir du germylène 3 à 320 °C :

Dans un ballon tricol, muni d'un réfrigérant et d'une sonde thermique reliée à un régulateur de température sont introduits 15 mL d'octadécène. Cette solution, sous agitation magnétique, est portée à reflux sous pression réduite à 120 °C durant une heure afin de dégazer le solvant. Après une montée en température à 320 °C sous pression atmosphérique, une solution de germylène **3** (0.05 g, 0.16 mmol) et d'acide oléique (0.46 g, 1.61 mmol) dans 5 mL de mésitylène est injectée. Après élimination du mésitylène par distillation et remontée en température à 320 °C, la solution est laissée sous agitation magnétique une heure. La solution est ramenée à température ambiante et l'octadécène est éliminé par distillation sous pression réduite.

Les particules sont traitées par trois lavages successifs par dispersion dans 1 mL de chloroforme et précipitation dans 20 mL d'acétone puis centrifugées 20 minutes à 20.000 rotations par minutes. Le surnageant est éliminé et le résidu séché sous pression réduite (10^{-5} mbar) durant six heures à 150 °C. Les particules se présentent sous forme d'une pâte jaune solide à température ambiante.

Bibliographie

- [1] H. Gerung, T. J. Boyle, L. J. Tribby, S. D. Bunge, C. J. Brinker, S. M. Han, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5244-5250.
- [2] H. Gerung, S. D. Bunge, T. J. Boyle, C. J. Brinker, S. M. Han, *Chem. Commun.* **2005**, 1914-1916.
- [3] T. J. Boyle, L. J. Tribby, L. A. M. Ottley, S. M. Han, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5550-5560.
- [4] H. V. R. Dias, W. Jin, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6546-6551.
- [5] H. V. R. Dias, W. Jin, Z. Wang, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6074-6079.
- [6] H. V. R. Dias, W. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9123-9126.
- [7] H. V. R. Dias, Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4650-4655.
- [8] H. V. R. Dias, Z. Wang, W. Jin, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 67-86.
- [9] H. V. R. Dias, Z. Wang, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3890-3893.
- [10] A. E. Ayers, H. V. R. Dias, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3259-3268.
- [11] F. Delpech, I. A. Guzei, R. F. Jordan, *Organometallics* **2002**, *21*, 1167-1176.
- [12] J. Meiners, J.-S. Herrmann, P. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4599-4604.
- [13] H. P. Nayek, A. Luehl, S. Schulz, R. Koeppe, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1773-1777.
- [14] R. K. Siwatch, S. Kundu, D. Kumar, S. Nagendran, *Organometallics* **2011**, *30*, 1998-2005.
- [15] T. Nozoe, K. Imafuku, B.-Z. Yin, M. Honda, Y. Goto, Y. Hara, T. Andoh, H. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 2531-2539.
- [16] H. V. R. Dias, W. Jin, R. E. Ratcliff, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6100-6105.
- [17] V. F. Mironov, T. K. Gar, *Kh. Obshch. Khim.* **1975**, *45*, 103-108.
- [18] N. Katir, Thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse **2008**.
- [19] P. Rivière, M. Rivière-Baudet, J. Satgé, *Germanium in Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 2, part. 10*, **1982**.
- [20] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 90th Edition*, CRC Press, **2010**.
- [21] P. Frøyen, *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 959-968.
- [22] H. Friebolin, *Basic One and Two Dimensional NMR Spectroscopy*, VCH. New-York, **1991**.

- [23] J. Riand, M.-T. Chenon, N. Lumbroso-Bader, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 466–471.
- [24] W. R. Brasen, H. E. Holmquist, R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3125-3135.
- [25] D. R. Eaton, W. D. Phillips, D. J. Caldwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 397-406.
- [26] A. Zask, N. Gonnella, K. Nakanishi, C. J. Turner, S. Imajo, T. Nozoe, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3400-3407.
- [27] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479-3511.
- [28] K. Philippot, B. Chaudret, *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 1019-1034.
- [29] B. Chaudret, *Actual. Chim.* **2005**, *290-291*, 33-43.
- [30] M. L. Kahn, A. Glaria, C. Pages, M. Monge, M. L. Saint, A. Maisonnat, B. Chaudret, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4044-4060.
- [31] D. Ciuculescu, F. Dumestre, M. Comesana-Hermo, B. Chaudret, M. Spasova, M. Farle, C. Amiens, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3987-3995.
- [32] M. Tristany, K. Philippot, Y. Guari, V. Collière, P. Lecante, B. Chaudret, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9523-9530.
- [33] L. Erades, D. Grandjean, C. Nayral, K. Soulantica, B. Chaudret, P. Menini, F. Parret, A. Maisonnat, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1026-1035.
- [34] A. Rodriguez, C. Amiens, B. Chaudret, M.-J. Casanove, P. Lecante, J. S. Bradley, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1978-1986.
- [35] C. Desvaux, F. Dumestre, C. Amiens, M. Respaud, P. Lecante, E. Snoeck, P. Fejes, P. Renaud, B. Chaudret, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3268-3275.
- [36] N. Atamena, D. Ciuculescu, G. Alcaraz, A. Smekhova, F. Wilhelm, A. Rogalev, B. Chaudret, P. Lecante, R. E. Benfield, C. Amiens, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2453-2455.
- [37] M. Cokoja, H. Parala, A. Birkner, R. A. Fischer, O. Margeat, D. Ciuculescu, C. Amiens, B. Chaudret, A. Falqui, P. Lecante, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1599-1603.
- [38] C. B. Murray, S. Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T. A. Betley, C. R. Kagan, *IBM J. Res. & Dev.* **2001**, *45*, 47-56.
- [39] L.-M. Lacroix, S. Lachaize, A. Falqui, M. Respaud, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 549-557.
- [40] N. El Hawi, C. Nayral, F. Delpech, Y. Coppel, A. Cornejo, A. Castel, B. Chaudret, *Langmuir* **2009**, *25*, 7540-7546.
- [41] R. P. Tan, J. Carrey, C. Desvaux, L. M. Lacroix, P. Renaud, B. Chaudret, M. Respaud, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 174428.

- [42] A. M. Chockla, B. A. Korgel, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 996-1001.
- [43] K. Pelzer, O. Vidoni, K. Philippot, B. Chaudret, V. Collière, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 118-126.
- [44] J. P. Wilcoxon, P. P. Provencio, G. A. Samara, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 035417-035419.
- [45] B. R. Taylor, G. A. Fox, L. J. Hope-Weeks, R. S. Maxwell, S. M. Kauzlarich, H. W. H. Lee, *Mater. Sci. Eng.* **2002**, *B96*, 90-93.
- [46] R. S. Tanke, S. M. Kauzlarich, T. E. Patten, K. A. Pettigrew, D. L. Murphy, M. E. Thompson, H. W. H. Lee, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1682-1689.
- [47] Z. Jiang, T. Xie, G. Z. Wang, X. Y. Yuan, C. H. Ye, W. P. Cai, G. W. Meng, G. H. Li, L. D. Zhang, *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 416-419.
- [48] J. Wu, Y. Sun, R. Zou, G. Song, Z. Chen, C. Wang, J. Hu, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 3674-3677.
- [49] A. Cros-Gagneux, F. Delpech, C. Nayral, A. Cornejo, Y. Coppel, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18147-18157.

Chapitre III

**Germylènes à ligand amidinate :
synthèse, caractérisation et réactivité**

Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'utilisation du ligand aminotroponimate nous a permis d'accéder à une grande variété de germylènes fonctionnels. Cependant la température de décomposition en solution pour l'accès aux nano-objets reste encore trop élevée et cela exige l'utilisation de solvants à haut point d'ébullition comme l'octadécène assez difficile à éliminer par la suite.

Tout en restant dans le principe de stabilisation intramoléculaire par des ligands azotés, nous avons envisagé de réduire l'angle de chélation et ainsi augmenter la tension de cycle germanié ce qui devrait favoriser sa décomposition.

Pour cela, nous avons choisi le groupement amidinate. C'est un ligand bidenté présentant un système à trois atomes de formule générale $[RNC(R')NR]$. L'intérêt de ce motif est de pouvoir modifier ses propriétés stériques et électroniques en jouant sur les substituants portés par les atomes d'azote et l'atome de carbone^[1-20].

De plus, des travaux récents ont montré la labilité de ce ligand pour la formation de nano-objets aussi bien dans la série des éléments du groupe 14 que pour les métaux de transition^[21-22].

Nous nous sommes intéressés à deux ligands amidinate portant un groupement phényle sur le carbone et des groupements triméthylsilyle ou *tert*-butyle sur les atomes d'azote.

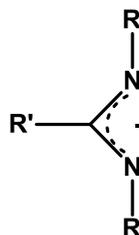
Ce chapitre sera donc consacré à la synthèse de nouveaux germylènes à ligand amidinate, leurs caractérisations et leur réactivité vis-à-vis d'*ortho*-quinone et de métaux de transition. Nous présenterons quelques résultats obtenus lors de la décomposition thermique en vue de l'obtention de nanoparticules de germanium.

III.1 Synthèse des germylènes à ligand amidinate :

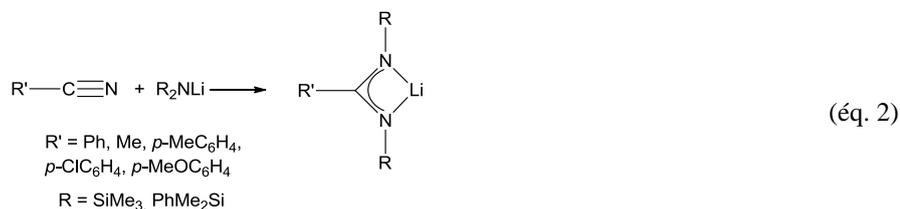
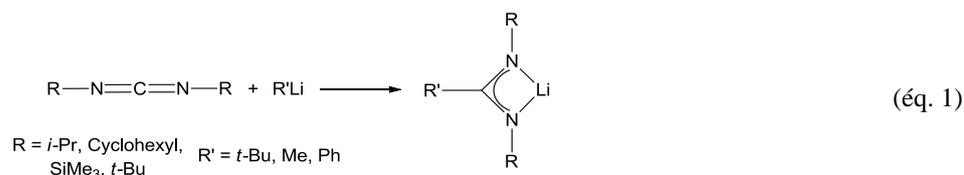
Cette étude implique la préparation du ligand dont la synthèse est présentée ci-après de façon détaillée car elle n'est que partiellement décrite dans la littérature.

III.1.1 Préparation du ligand :

III.1.1.1 Généralités de synthèse :



Les ligands amidinates sont très souvent utilisés *in-situ* et sont préparés selon deux voies : la première consiste en l'action d'un alkyllithien sur une carbodiimide^[5, 15, 23] (éq. 1) et la deuxième en l'action d'un aminolithien sur un nitrile (éq. 2). C'est cette dernière qui est la plus utilisée^[1, 3-4, 8, 11, 24-26].

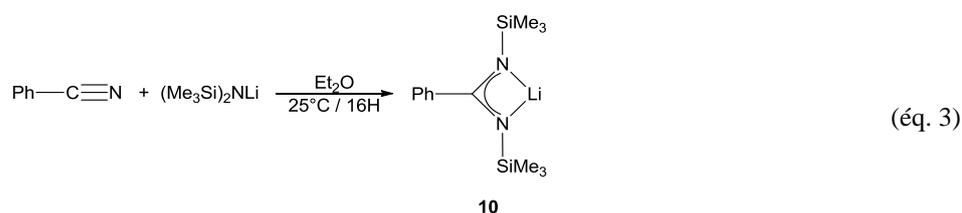


III.1.1.2 Synthèse du phényl-bis(triméthylsilyl)amidinate de lithium :

La synthèse de ce ligand a été effectuée selon le schéma de synthèse vu précédemment (éq. 2) en s'inspirant des méthodes décrites dans la littérature^[3, 11, 24] mais dont la description totale n'a jamais été donnée.

L'aminolithien $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}]$ est préparé par déprotonation de la bis(triméthylsilyl)amine par une base forte (*n*-butyllithium) au reflux du diéthyl éther car, du fait de l'encombrement stérique, l'amine est difficilement déprotonable. Après élimination de tous les solvants, l'action de l'aminolithien sur le benzonitrile permet de conduire à la formation du phényl-bis(triméthylsilyl)amidinate après 16 heures sous agitation magnétique (éq. 3).

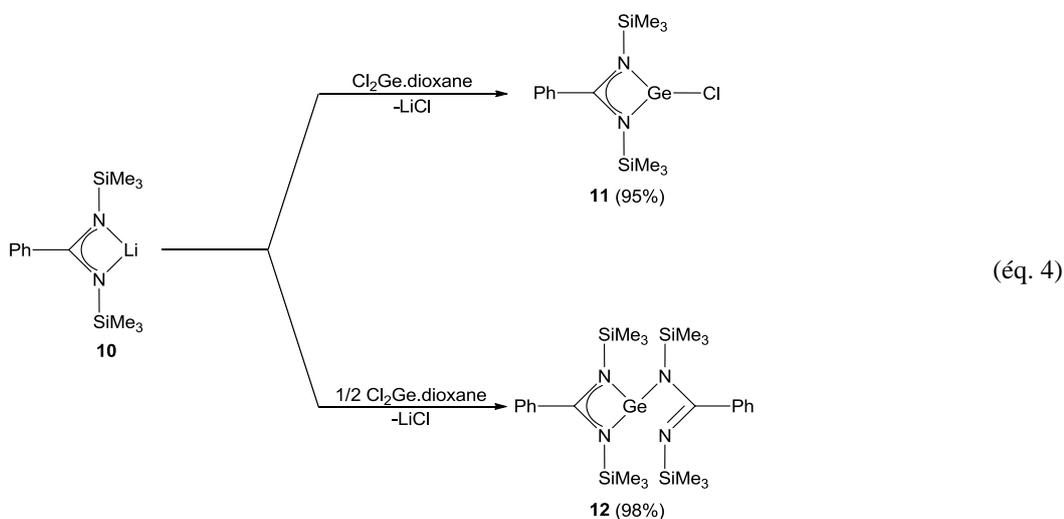
Il est intéressant de noter que la tentative de synthèse de ce ligand à partir de la bis(triméthylsilyl)carbodiimide par action du phényllithium (éq. 1) n'a pu être réalisée et a conduit à la formation d'un mélange de produits difficilement identifiables.



Cet aminolithien ne peut pas être isolé et est utilisé *in-situ*.

III.1.1.3 Synthèse des nouveaux germylènes à ligand amidinate :

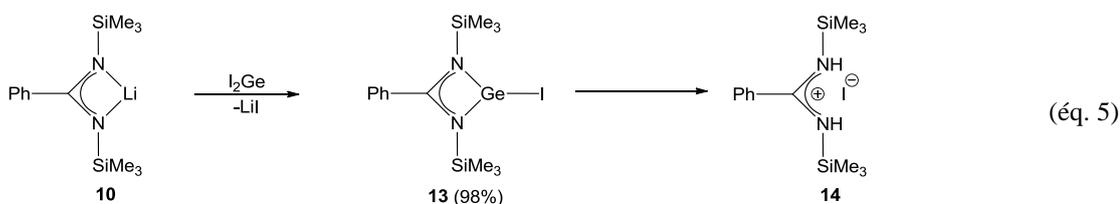
L'action du lithien **10** sur le $\text{Cl}_2\text{Ge}\cdot\text{dioxane}^{[27]}$ permet de conduire très sélectivement, en fonction de la stœchiométrie, au germylène chloré **11** ou au germylène disubstitué **12** (éq. 4) avec d'excellents rendements (95% et 98% respectivement).



Ceci est le premier exemple d'une telle sélectivité au sein du groupe 14. Il a été montré que le substituant sur le carbone central jouait un rôle important dans la stabilisation de ces espèces^[12]. Ainsi, en utilisant un méthyle à la place du phényle, un mélange de chloroamidinato $[\{\text{ArNC}(\text{Me})\text{NAr}\}\text{SnCl}]$ et de bis(amidinato) stannylène $[\{\text{ArNC}(\text{Me})\text{NAr}\}_2\text{Sn}]$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) a été obtenu alors qu'un ligand plus encombrant tel que le groupe *t*-Bu conduisait uniquement à la formation du stannylène monochloré $[\{\text{ArNC}(t\text{-Bu})\text{NAr}\}\text{SnCl}]$. Ainsi, dans notre cas, l'utilisation d'un groupement phényle sur le carbone central et d'un groupement SiMe_3 encombrant sur l'azote permet l'obtention sélective des germylènes **11** et **12**.

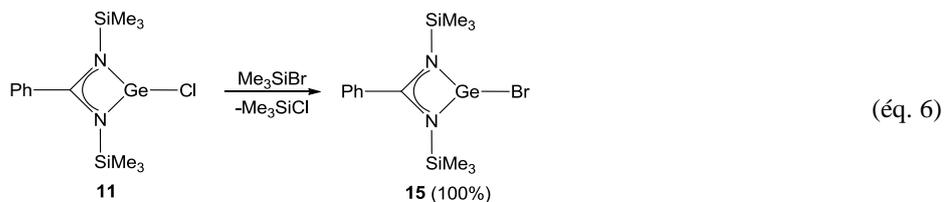
Ces deux germylènes sont stables à température ambiante et des cristaux ont pu être obtenus dans le toluène à $-24\text{ }^\circ\text{C}$. Ils sont très sensibles à l'hydrolyse mais peuvent être conservés plusieurs mois sous atmosphère inerte. Le germylène **12** possède les caractéristiques d'un précurseur potentiel de nano-objets car il est suffisamment stable pour être manipulé aisément et possède deux ligands labiles de par la formation de deux cycles tendus.

L'action de **10** sur le diiodogermylène I_2Ge ^[28] conduit, comme précédemment, à l'halogéno-germylène **13**, analogue iodé de **11** (éq. 5). Cet analogue est très instable en solution et conduit au sel correspondant **14** dont les caractéristiques physico-chimiques (RMN et diffraction des rayons X) seront présentées ultérieurement.



L'homologue bromé n'a pas été obtenu par action de **10** sur Br_2Ge de par la difficulté à isoler ce dernier. Le bromogermylène **15** a donc été synthétisé à partir du germylène chloré **11** par réaction d'échange d'halogène avec le bromotriméthylsilane et ce, quantitativement en 24 heures, à température ambiante (éq. 6).

Il faut signaler qu'il s'agit des premiers bromo et iodo-germylènes à ligand amidinate qui ont pu être isolés.



La stabilité de ces halogénergmylènes (**11** > **15** > **13**) décroît lorsque le rayon de covalence de l'halogène augmente. Ainsi, seuls les complexes halogénés **11** et **15** ont pu être cristallisés, le complexe **13** se décomposant en solution même à -24 °C. La stabilité du germylène bis(amidinate) se situe entre celle du bromogermylène et celle de l'iodogermylène.

A ce jour, il n'existe qu'un nombre restreint de chlorogermylènes à ligand amidinate ou guanidinate^[14] avec des substituants aryles ou alkyles sur l'atome d'azote^[15, 29-31].

Lorsque le substituant sur le carbone est un groupement *t*-Bu, la même réaction de substitution nucléophile (éq. 4) n'avait conduit qu'à la formation d'aminogermylène $[\{\text{Me}_3\text{SiNC}(t\text{-Bu})\text{NSiMe}_3\}\text{Ge}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ ^[26] due au réarrangement de l'aminolithien de départ en *t*-BuC≡N et $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ et de la réaction de ce dernier avec le chlorogermylène transitoirement formé.

Il faut également signaler que les analogues siliciés et stanniques n'ont pu être isolés. Le chlorosilylène évolue rapidement vers la formation de dichlorosilane $[\{\text{Me}_3\text{SiNC}(\text{Ph})\text{NSiMe}_3\}_2\text{SiCl}_2]$ ^[13]. Le chlorostannylène a été caractérisé par l'ajout *in-situ* de $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ à un mélange d'amidinolithien et de Cl_2Sn donnant l'amidinato amido stannylène $[\{\text{Me}_3\text{SiNC}(\text{Ph})\text{NSiMe}_3\}\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ ^[8].

III.1.2 Caractérisations physico-chimiques :

Ces nouveaux germylènes ont parfaitement été caractérisés par les méthodes de spectroscopie de RMN du proton et du carbone et par spectrométrie de masse. Les structures des germylènes **11**, **12** et **15** de même que celle du sel **14** ont été résolues par diffraction des rayons X. Des analyses thermogravimétriques complémentaires ont été effectuées sur les germylènes **11** et **12** dans le but de comparer leur stabilité thermique.

- *Spectroscopie de RMN du Proton :*

Les analyses ont toutes été réalisées dans le benzène deutéré et n'ont pas pu être effectuées dans un solvant chloré, ce dernier décomposant les produits.

Les principaux déplacements chimiques (exprimés en ppm) des produits **11-15** sont reportés dans le **Tableau 1**.

| | Si-CH ₃ | C _o H | C _m H | C _p H |
|-----------|--------------------|--|------------------|------------------|
| 11 | -0.06 | 6.90-7.03 | | |
| 12 | 0.15 | 7.20 ³ J _{H-H} = 7.6 Hz ⁴ J _{H-H} = 1.8 Hz | 6.98-7.03 | |
| 13 | -0.03 | 6.87-6.98 | | |
| 14 | -0.10 | 6.79-6.83 6.87-6.92 6.96-6.98 | | |
| 15 | -0.04 | 6.92-6.99 | | |

Tableau 1 : Principaux déplacements chimiques (ppm) en RMN du proton des germylènes à ligand amidinate et du sel (C₆D₆).

Dans tous les cas, nous observons un seul singulet entre -0.10 et 0.15 ppm pour le groupement triméthylsilyle, le signal le plus blindé étant celui du sel **14** et le plus déblindé étant celui du germylène bis(amidinate) **12**. Pour ce dernier complexe, aucun dédoublement du signal n'a pu être observé même en effectuant une RMN dynamique à basse température (-80 °C, +20 °C) ce qui confirme l'équivalence des deux groupements. Cependant, les déplacements chimiques de ces composés sont très proches les uns des autres montrant la faible influence des substituants sur le germanium notamment en série halogénée **11** (**Figure 1**), **13** et **15**.

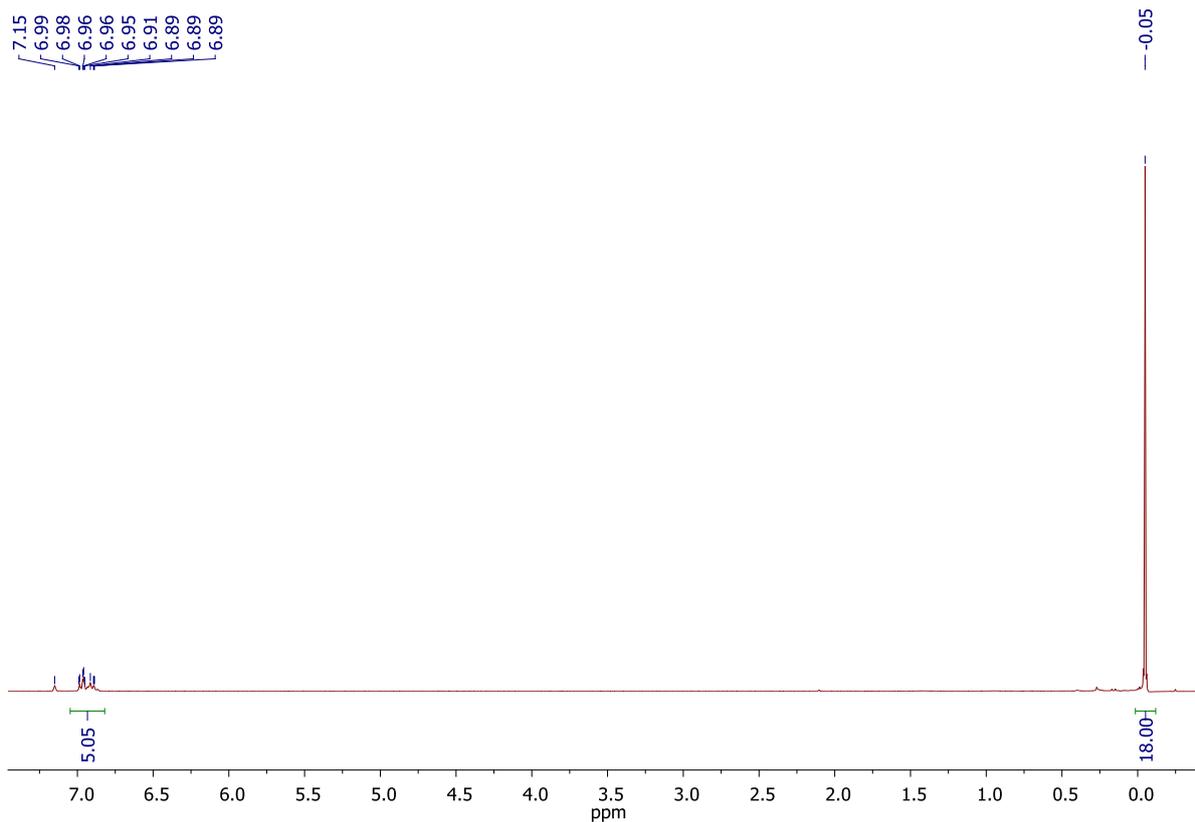


Figure 1 : Spectre de RMN du proton de **11** (C_6D_6).

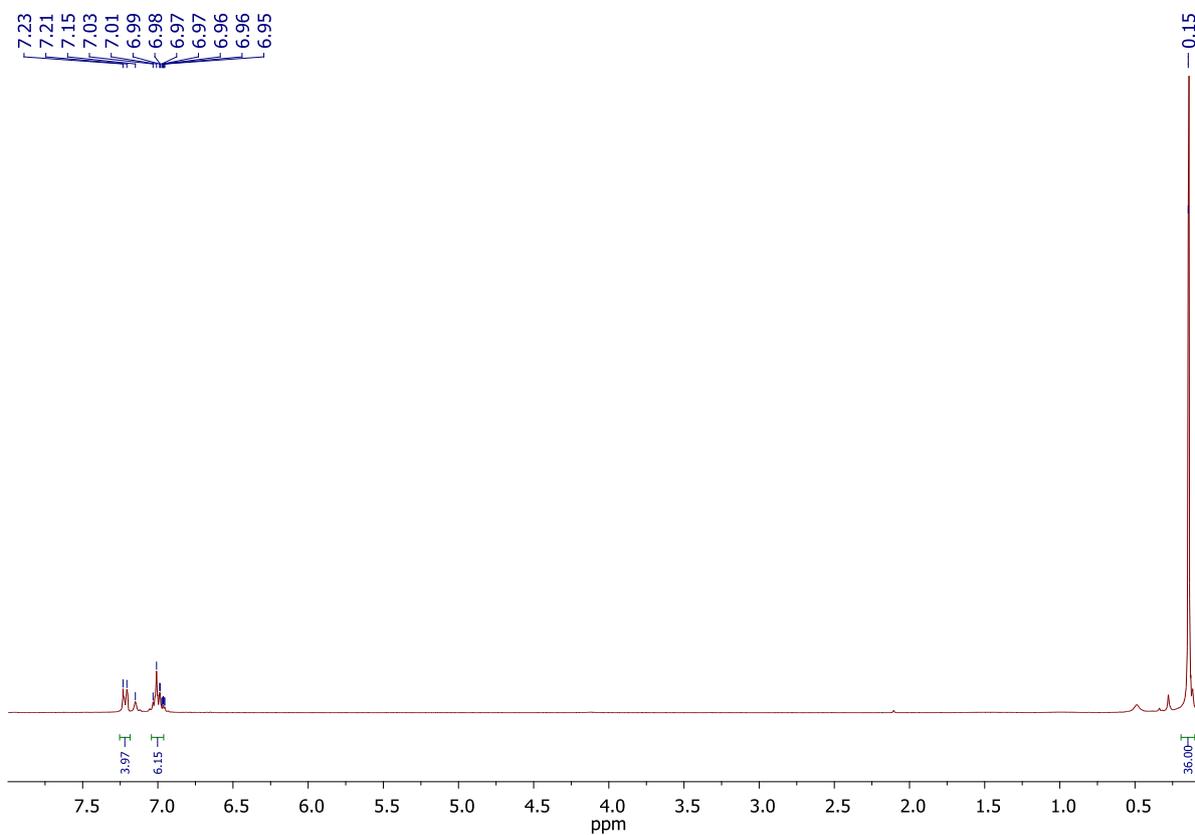


Figure 2 : Spectre de RMN du proton de **12** (C_6D_6).

Au niveau des phényles, l'influence de l'halogène (**11**, **13**, **15**) est un peu plus importante puisque le déplacement vers les champs faibles est d'autant plus grand que l'électronégativité de l'halogène est grande. Nous observons dans le cas du germylène **12** la séparation des signaux des protons en *ortho* et des protons en *méta/para* (**Figure 2**).

- **Spectroscopie de RMN du Carbone :**

Le **Tableau 2** regroupe les principaux signaux en RMN du carbone dans le C₆D₆. La même observation effectuée en RMN du proton peut être faite en RMN du carbone concernant les déplacements chimiques des groupes SiMe₃. Les signaux sont tous très proches et seul le germylène **12** se démarque par un déplacement vers les champs faibles du signal ($\Delta\delta \sim 1.5$ ppm). Concernant le phényle et le carbone central auquel il est lié, il n'y a pas de différence entre les halogénogermylènes. On notera cependant, un blindage du déplacement chimique du carbone central portant le phényle pour le germylène **12** et le sel **14** ($\Delta\delta \sim 5$ ppm) conséquence d'une plus grande densité électronique sur le système délocalisé par rapport aux germylènes halogénés, due à l'absence d'effet électro-attracteur. Au niveau du groupement phényle, ce même effet est observé essentiellement pour les carbones *ipso* avec des déplacements vers les champs forts ($\Delta\delta \sim 6$ ppm) pour le sel **14**, les signaux des autres carbones variant peu.

Il est intéressant de noter que nous observons aussi l'équivalence des deux ligands amidinates dans le cas de **12** car il n'est observé qu'un seul déplacement chimique par type de carbone.

| | Si-CH ₃ | Ph-C | C _o | C _m | C _p | C _i |
|-----------|--------------------|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 11 | 0.29 | 181.83 | 125.90 | 128.10 | 129.69 | 137.33 |
| 12 | 1.81 | 174.08 | 127.21 | 127.85 | 128.75 | 141.56 |
| 13 | 0.00 | 180.39 | 125.53 | 127.81 | 129.52 | 137.02 |
| 14 | 0.00 | 175.87 | 127.69 | 128.27 | 131.37 | 131.37 |
| 15 | 0.28 | 181.59 | 125.90 | 128.11 | 129.75 | 137.32 |

Tableau 2 : Principaux déplacements chimiques (ppm) en RMN du carbone des germylènes à ligand amidinate et du sel (C₆D₆).

- **Spectroscopie de RMN du Silicium :**

Les déplacements chimiques des groupements SiMe₃ sont voisins à l'exception de celui du germylène **12** qui est déplacé vers les champs forts ($\Delta\delta \sim 4-5$ ppm). Néanmoins, ces

différences ne sont pas très significatives en RMN du silicium de par la très grande plage de déplacements chimiques.

| | SiMe ₃ |
|-----------|-------------------|
| 11 | 3.01 |
| 12 | -1.01 |
| 13 | 4.04 |
| 15 | 3.47 |

Tableau 3 : Déplacements chimiques (ppm) en RMN du silicium des germylènes à ligand amidinate (C₆D₆).

- *Spectrométrie de masse* :

Les pics moléculaires [M]⁺ ont été observés pour tous les germylènes en impact électronique. La perte de l'halogène constitue la principale fragmentation pour les composés **11**, **13** et **15** suivi de la perte du motif GeX (X = Cl, Br, I). Dans le cas de **12**, seule la perte d'un méthyle a été observée suggérant une forte stabilité de la coordination du ligand sur le métal.

- *Diffraction des rayons X* :

La cristallisation des germylènes **11**, **12** et **15** dans le toluène à -24 °C a permis l'analyse de ces produits par diffraction des rayons X. La tentative de cristallisation de **13** dans les mêmes conditions a conduit à la décomposition de ce dernier et à la formation de cristaux du sel **14**.

Dans tous les cas, nous observons que les SiMe₃ adoptent une conformation décalée. Le groupement phényle forme un angle de l'ordre de 67° avec le plan du ligand N(1)-C(1)-N(2) mais ne fait pas partie du plan défini par C(1)-Ge(1)-X(1) (X = Cl, Br). Les angles de chélation N-Ge-N (~ 65°) sont plus petits que ceux observés dans le cas de l'aminotroponimate (~ 80°) confirmant la présence d'un cycle plus tendu.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux halogermylènes **11** et **15** (**Figures 3** et **4**) qui sont iso-structuraux et dont les structures sont très proches de celle déjà décrite pour le chloroamidinato germylène^[15]. Ils cristallisent tous les deux dans un système monoclinique de groupe d'espace *P2₁/c*.

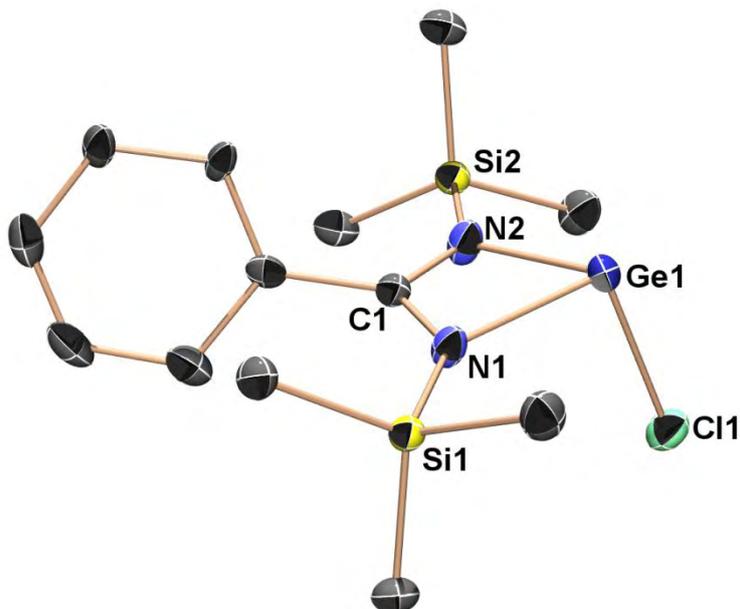


Figure 3 : Structure par diffraction des rayons X de **11** (ellipsoïdes à 50% de probabilité). Les atomes d'hydrogène et le désordre n'ont pas été indiqués pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques : Ge(1)–Cl(1) 2.2632(18); Ge(1)–N(1) 2.031(4); Ge(1)–N(2) 2.059(4); C(1)–N(1) 1.337(6); C(1)–N(2) 1.326(6); N(1)–Ge(1)–N(2) 65.56(16); N(1)–Ge(1)–Cl(1) 95.69(13); N(2)–Ge(1)–Cl(1) 97.27(15); N(1)–C(1)–N(2) 112.6(4).

Dans les deux cas, nous observons que le ligand amidinate se coordonne sur le germanium en formant un cycle à quatre chaînons. Cependant, l'atome de germanium est légèrement hors du plan de chélation défini par les trois atomes N(1), C(1) et N(2) (0.38 Å et 0.39 Å pour **11** et **15** respectivement). Il présente une géométrie pyramidale trigonale légèrement déformée ; la somme des angles autour du métal (258° et 259° pour **11** et **15** respectivement) est proche de 270°. L'halogène est presque orthogonal au cycle impliquant la localisation du doublet électronique dans l'orbitale s du germanium. La longueur de liaison Ge(1)–Cl(1) (2.2632(18) Å) est du même ordre de grandeur que celle observée dans le germylène décrit dans la littérature [*t*-BuNC(Ph)N*t*-Bu}GeCl] (2.2572(13) Å)^[15]. La longueur de liaison Ge–Br(1) (2.4239(12) Å) est tout à fait comparable à celle des bromgermylènes déjà décrits^[32].

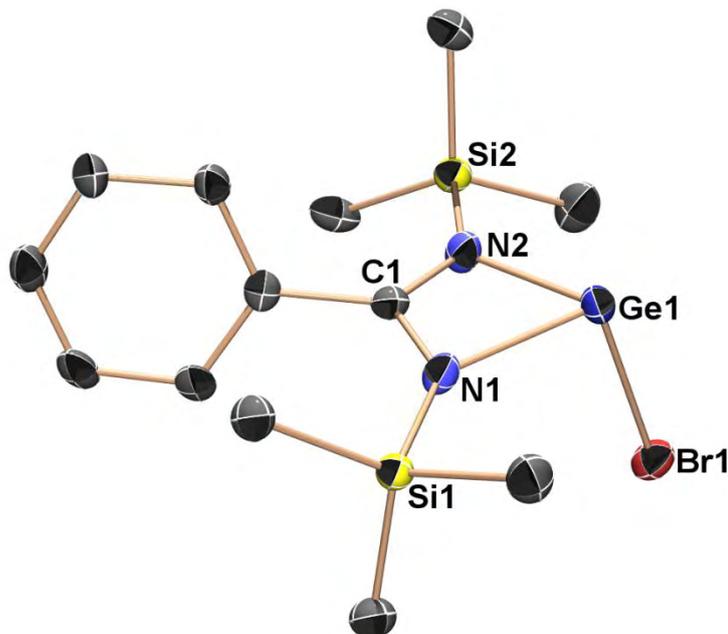


Figure 4 : Structure par diffraction des rayons X de **15** (ellipsoïdes à 50% de probabilité). Les atomes d'hydrogène et le désordre n'ont pas été indiqués pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques : Ge(1)–Br(1) 2.4239(12); Ge(1)–N(1) 2.049(6); Ge(1)–N(2) 2.037(5); C(1)–N(1) 1.316(8); C(1)–N(2) 1.351(8); N(1)–Ge(1)–N(2) 66.0(2); N(1)–Ge(1)–Br(1) 97.55(17); N(2)–Ge(1)–Br(1) 95.81(16); N(1)–C(1)–N(2) 113.1(6).

Concernant le germylène bis(amidinate) **12** (**Figure 5**) qui cristallise dans un système orthorhombique de groupe d'espace $P2_12_12_1$, nous observons la présence de deux systèmes amidinates, l'un étant parfaitement coordonné sur l'atome de germanium avec des liaisons Ge–N (Ge(1)–N(1) 2.0106(18) et Ge(1)–N(2) 2.1948(19) Å) du même ordre de grandeur que celles précédemment observées pour nos complexes et dans la littérature^[14]. Le deuxième ligand présente un mode de coordination plus complexe avec des distances Ge–N très différentes : l'une de 2.0121(18) Å, voisine de celle obtenue précédemment et l'autre plus longue (2.3397(18) Å) comprise entre les valeurs observées dans le cas d'un germylène tétracoordonné [$\{i\text{-PrNC(Me)}i\text{-Pr}\}_2\text{Ge}$]^[6] (2.300(2) Å) et celles du germylène tricoordonné [$\{\text{CyNC(Me)NCy}\}_2\text{Ge}$]^[5] (2.474 Å) suggérant la présence d'un ligand "pendant" avec cependant une interaction entre l'atome d'azote N(3) et le germanium. L'existence de ce dernier type de coordination est confirmée par d'une part la somme des angles autour du germanium qui est de 261°, proche de 270°, ce qui correspond bien à un germanium tricoordonné avec un ligand bidentate et un autre monodentate et d'autre part par les longueurs de liaison C–N (1.346(3) et 1.322(3) Å) du ligand chélaté. Celles-ci se situent entre

une liaison simple (1.46 \AA)^[33] et une liaison double (1.21 \AA)^[33] confirmant la délocalisation électronique sur ce premier cycle alors que la longueur de liaison N(3)–C(14) (1.308 \AA) est plus courte dans le cas du ligand libre. Bien que les deux ligands et en particulier les groupements SiMe₃ semblent différents à l'état solide, ce n'est plus le cas en solution où probablement des échanges de ligand ont lieu et sont trop rapides pour être détectés en RMN. Notons tout de même que les groupements SiMe₃ du ligand chélatant sont légèrement hors du plan N(1)-C(1)-N(2) (-0.408 et $+0.461 \text{ \AA}$) et adoptent une conformation parfaitement décalée.

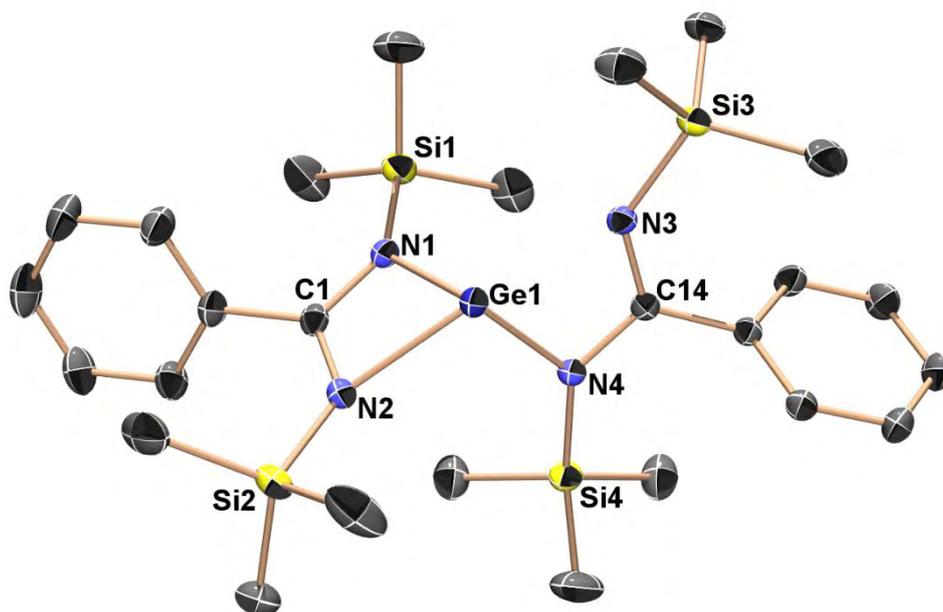


Figure 5 : Structure par diffraction des rayons X de **12** (ellipsoïdes à 50% de probabilité). Les atomes d'hydrogène n'ont pas été indiqués pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (\AA) et angles ($^\circ$) caractéristiques : Ge(1)–N(1) 2.0106(18); Ge(1)–N(2) 2.1948(19); Ge(1)⋯N(3) 2.3397(18); Ge(1)–N(4) 2.0121(18); C(1)–N(1) 1.346(3); C(1)–N(2) 1.322(3); C(14)–N(3) 1.308(3); C(14)–N(4) 1.348(3); N(1)-Ge(1)-N(2) 64.21(7); N(1)-Ge(1)-N(3) 100.68(7); N(1)-Ge(1)-N(4) 98.22(8); N(2)-Ge(1)-N(3) 155.07(7); N(2)-Ge(1)-N(4) 99.04(7); N(1)-C(1)-N(2) 114.18(19); N(3)-C(14)-N(4) 116.51(19).

La structure du sel obtenu lors de la décomposition du complexe **13** a été résolue par diffraction des rayons X (**Figure 6**). Ce produit a cristallisé dans le même système que les complexes **11** et **15**. Nous observons la présence du ligand protoné avec des distances H–I de 2.710 \AA et 2.773 \AA impliquant des interactions faibles. Le système N(1)-C(1)-N(2) est plan avec l'atome de carbone C(1) hybridé sp^2 (angles de l'ordre de 120°). L'angle N(1)-C(1)-N(2)

est de $121.7(3)^\circ$, plus ouvert que ceux constatés dans le cas des complexes précédents ($112.6(4)$, $114.18(19)$, $113.1(6)^\circ$ pour **11**, **12** et **15** respectivement) et du même ordre que celui observé dans le cas d'un autre sel de ce même ligand ($122.4(6)^\circ$) pour $(\text{PhC}(\text{NHSiMe}_3)_2\text{FeCl}_4)^{[34]}$. Le phényle est presque perpendiculaire au plan N(1)-C(1)-N(2) (87.24°). Ceci montre qu'il n'y a pas d'extension de la délocalisation électronique sur le phényle.

Comme observé dans les cas précédents, les SiMe_3 adoptent une conformation décalée et les atomes de silicium sont légèrement en dehors du plan formé par N(1)-C(1)-N(2) ($+0.177$ et -0.177 \AA).

Les longueurs des liaisons C–N sont identiques et situées comme observées dans le cas du germylène **12** entre une liaison covalente et une double.

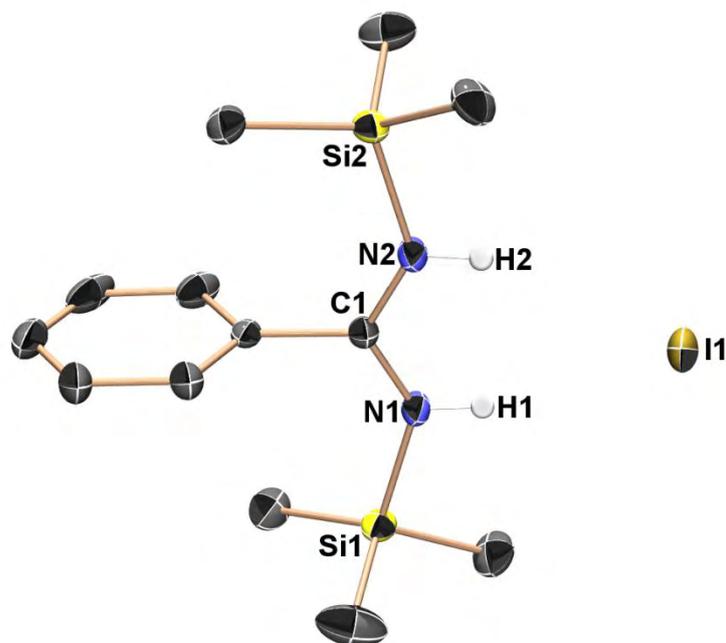


Figure 6 : Structure par diffraction des rayons X de **14** (ellipsoïdes à 50% de probabilité). Seuls les atomes d'hydrogène portés par les azotes ont été indiqués pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (\AA) et angles ($^\circ$) caractéristiques : C(1)–N(1) $1.308(4)$; C(1)–N(2) $1.308(4)$; N(1)–H(1) $0.850(5)$; N(2)–H(2) $0.850(5)$; N(1)–C(1)–N(2) $121.7(3)$.

- *Analyses thermogravimétriques :*

Afin de déterminer les stabilités thermiques des germylènes **11** et **12**, nous avons réalisé des analyses thermogravimétriques (**Figure 7**).

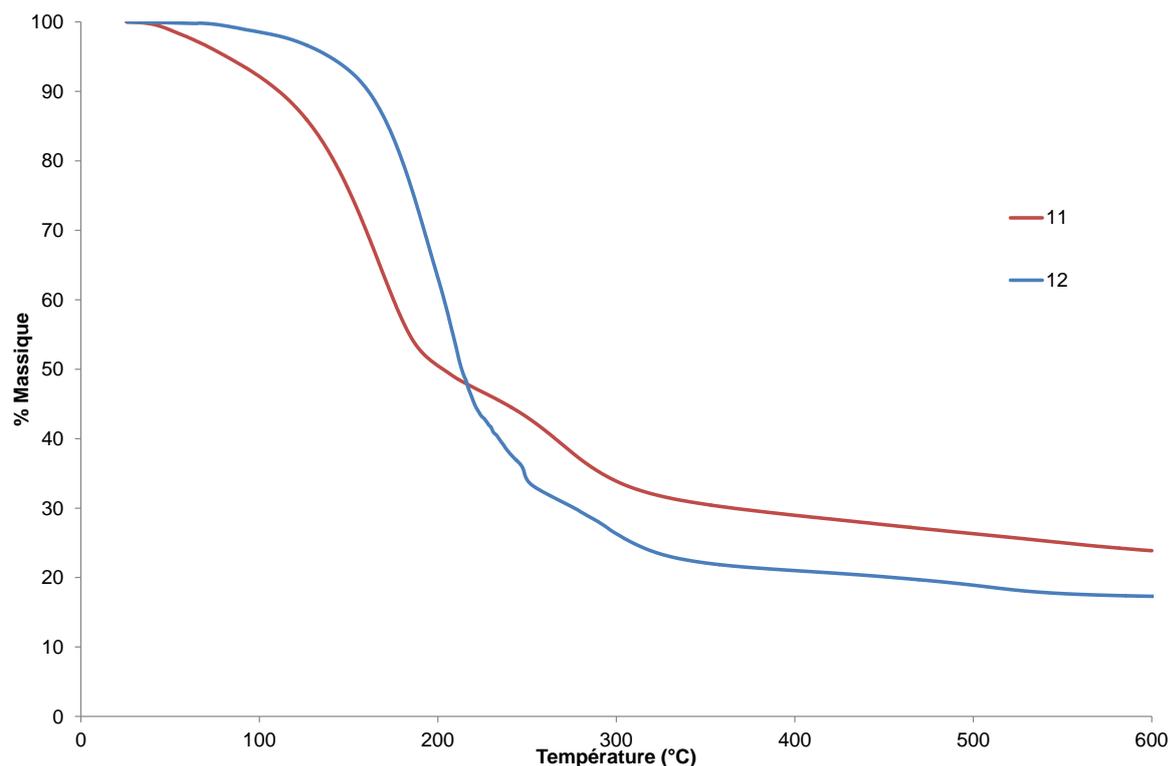


Figure 7 : Analyses thermogravimétriques des germylènes **11** et **12** (N₂).

Ces analyses montrent des températures de décomposition à partir de 150 °C bien inférieures à celles obtenues dans le cas des germylènes à ligand aminotroponimate ce qui fait du germylène **12** un bon candidat pour la synthèse de nano-objets.

La valeur des résidus obtenus en fin de pyrolyse (24.1 et 17.3% pour **11** et **12** respectivement) correspondent à un résidu composé de germanium avec la présence résiduelle de chlore (**11**), de silicium et de carbone (**11** : 19.5, 29% calculés pour Ge et GeCl ; **12** : 12.1% calculé pour Ge).

Ainsi, l'utilisation de ligand chélatant à trois atomes (NCN) semble être un bon compromis entre stabilisation des espèces divalentes et labilité des complexes.

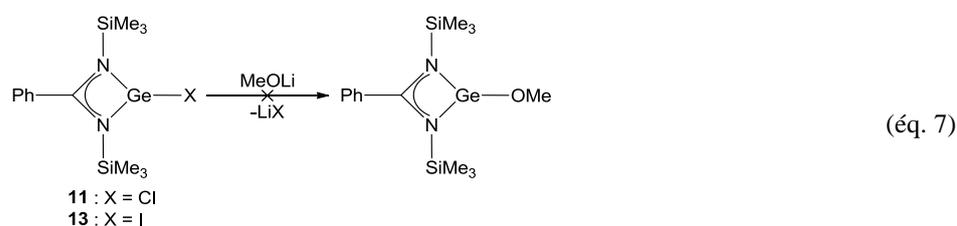
III.2 Réactivité des germylènes à ligand amidinate vis-à-vis de molécules organiques et des chalcogènes :

Nous avons décidé d'étudier la réactivité de ces germylènes et tout particulièrement celles des halogénergmylènes **11** et **13** ainsi que celle du germylène bis(amidinate) **12**.

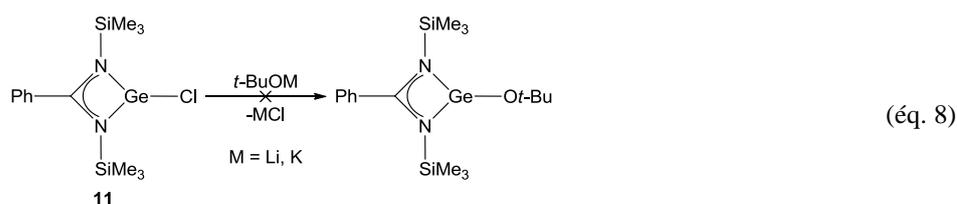
III.2.1 Réactions de substitution nucléophile :

Comme nous l'avons déjà signalé, il est important que les précurseurs de nanoparticules ne possèdent pas d'halogène. Les premiers tests de réactivité ont donc porté sur les réactions de substitution des halogènes par des groupements méthoxyle, amino et alkyle.

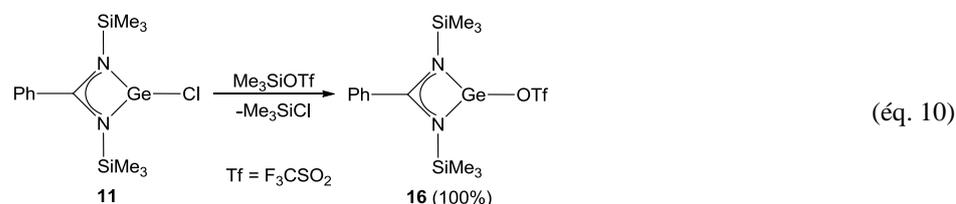
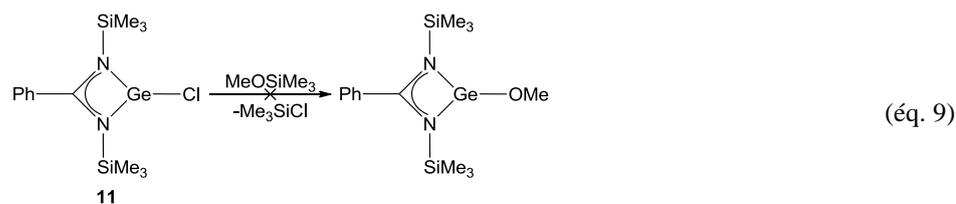
Contrairement au cas du chlorogermylène à ligand aminotroponimate, l'action de MeOLi sur les halogénogermylènes **11** et **13** (éq. 7) conduit à un mélange de produits difficilement identifiables ce qui pourrait s'expliquer par un clivage des liaisons N–Si par le dérivé lithié.



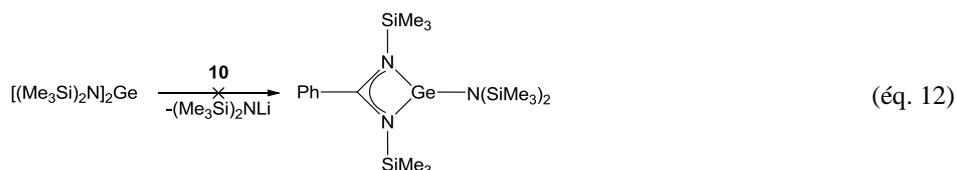
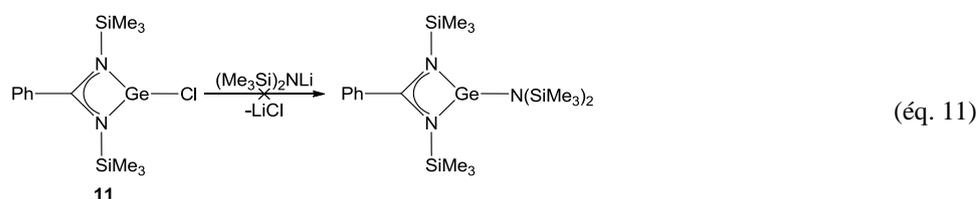
L'utilisation d'un groupement *t*-Bu plus encombrant que Me ou le changement de métal alcalin (Li, K) n'a pas non plus permis l'obtention des dérivés correspondants (éq. 8).



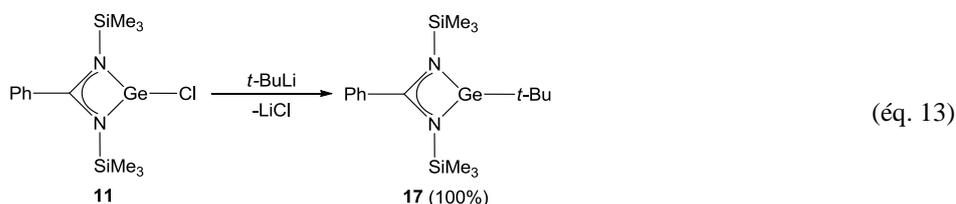
Des réactions d'échange avec Me₃SiOR ont ensuite été réalisées. Alors que la réaction avec Me₃SiOMe (éq. 9) est difficile (5 heures à 50 °C), le triméthylsilyltriflate conduit à température ambiante au triflate germanié **16** avec un rendement quantitatif (éq. 10).



La substitution de l'atome de chlore par un groupement bis(triméthylsilyl)amino a été envisagé selon deux voies. La première à partir du chlorogermylène **11** par action de l'aminolithien correspondant (éq. 11) et la deuxième voie à partir du germylène $[(\text{SiMe}_3)_2\text{N}]_2\text{Ge}$ ^[35] par action de l'amidinolithien **10** (éq. 12). Dans ce deuxième cas, le produit attendu a pu être observé en spectrométrie de masse mais n'a pas pu être isolé ni caractérisé par les techniques de RMN. Il semblerait que l'aminogermylène ainsi formé soit très instable et se décompose rapidement en solution le rendant difficilement analysable.

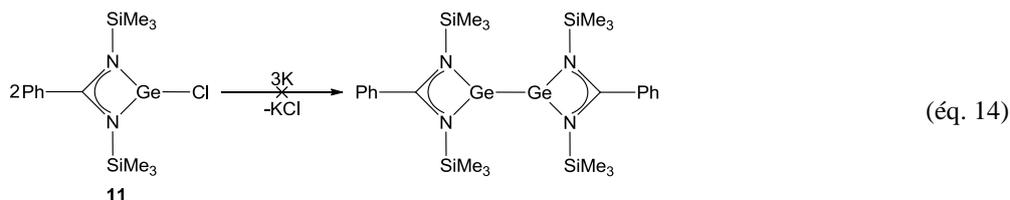


En série alkyle, seule l'action du *t*-butyllithium sur le chlorogermylène donne rapidement et sélectivement le produit de substitution **17** (éq. 13).



Une tentative de synthèse du bis(germylène) par action du potassium (éq. 14) n'a pu conduire à la formation du produit désiré. L'analyse par diffraction des rayons X et par RMN ont permis de montrer la présence d'un sel de potassium.

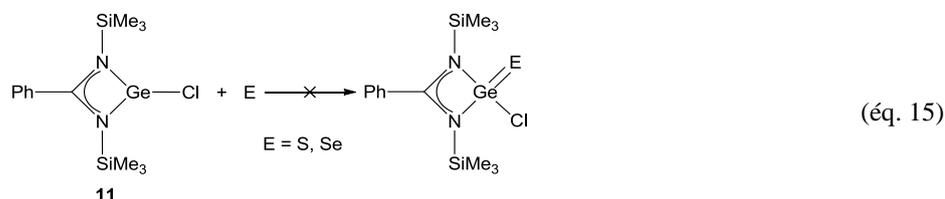
Ceci confirme une fois de plus le rôle important joué par les substituants sur l'azote puisqu'un tel bis(germylène) a pu être synthétisé dans les mêmes conditions à partir du chlorogermylène [*t*-BuN C(Ph)N*t*-Bu}GeCl]^[15].



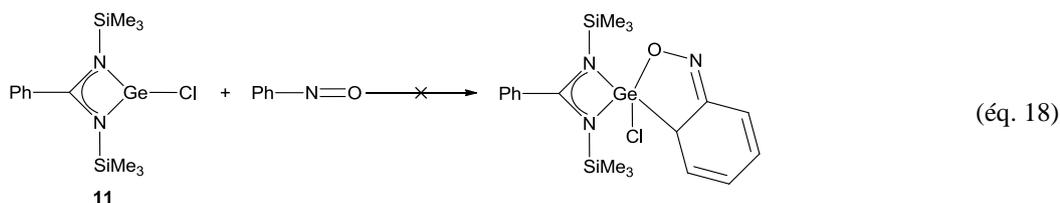
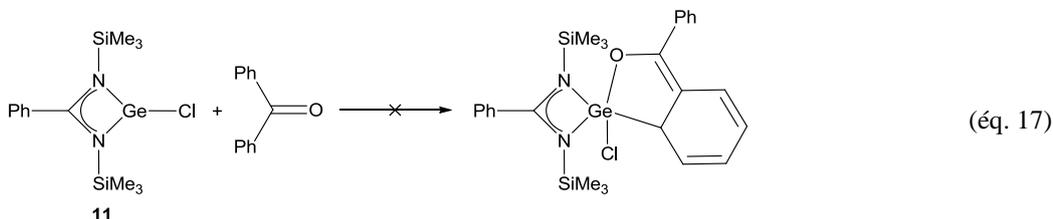
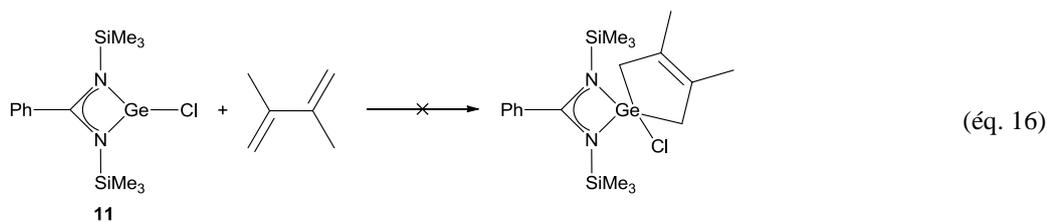
III.2.2 Additions oxydantes :

Les additions oxydantes sur les germylènes sont des réactions bien connues^[36] et sont souvent un moyen de confirmer la présence de ces espèces divalentes. Ainsi, lors de la mise en présence d'un diène, d'une cétone, d'une *ortho*-quinone ou de chalcogènes (S, Se), il est possible de former les adduits par oxydation du centre métallique et ainsi obtenir le germane correspondant, avec le métal au degré d'oxydation IV.

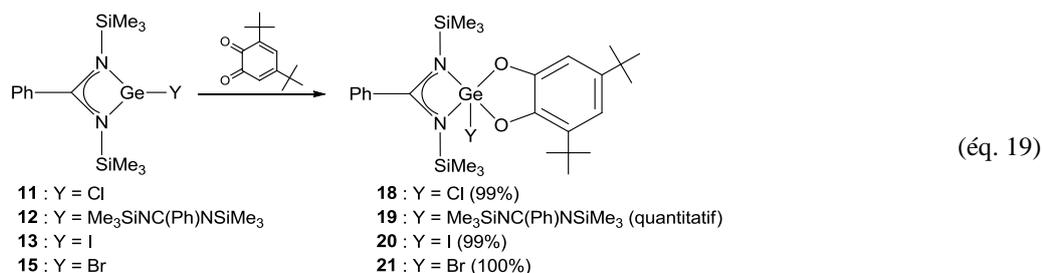
Dans un premier temps, nous avons tenté de faire réagir le soufre ou le sélénium sur le chlorogermylène **11**. Ces réactions sont souvent très rapides et conduisent au produit d'oxydation (éq. 15) où le germanium est doublement lié au chalcogène^[5, 37-40]. Dans notre cas, l'addition oxydante n'a jamais été observée quelles que soient les conditions opératoires utilisées.



De même, ces germylènes se sont révélés peu réactifs vis-à-vis du diméthylbutadiène^[41] (éq. 16), de la benzophénone^[42-43] (éq. 17) ou du nitrosobenzène (éq. 18).



Par contre, la 3,5-di-*t*-Bu-*o*-quinone^[44-45] réagit très facilement à température ambiante dans le toluène ou le diéthyl éther (pour le composé **12**) en donnant quantitativement les cycloadduits **18-21** (éq. 19). Ces composés sont obtenus sous forme de poudre après évaporation du solvant puis cristallisés dans le toluène (pour **18**) ou le diéthyl éther (pour **19**) à -24 °C. Ils présentent une plus grande stabilité que les produits de départ.



III.2.3 Caractérisations physico-chimiques :

- Spectroscopie de RMN du Proton :

Dans le cas des germylènes **16** et **17**, les déplacements chimiques diffèrent très peu de ceux du chlorogermylène **11**.

Les groupements SiMe₃ sont tous équivalents pour tous les germylènes **16-17** et les cycloadduits **18, 20** et **21**, sauf pour le produit **19** (quatre signaux distincts à δ -0.10, 0.00, 0.14 et 0.19 ppm) (**Tableau 4**). Ceci est probablement dû à un blocage partiel de la rotation autour des liaisons N-SiMe₃. La vitesse de rotation devient lente comparativement à l'échelle de temps de la RMN ce qui implique l'inéquivalence des quatre groupements SiMe₃. Nous observons également un léger déplacement vers les champs faibles de l'ensemble des signaux par rapport aux germylènes de départ ($\Delta\delta \sim 0.1$ ppm) avec l'apparition de plusieurs multiplets. Cet effet est légèrement accentué pour le complexe **19**.

| | Si-CH ₃ | C _o H | C _m H | C _p H |
|-----------|-------------------------------|-------------------------------------|------------------|------------------|
| 16 | 0.00 | 7.02-7.05 | 6.98-7.03 | |
| 17 | -0.07 | 6.90-7.01 7.07-7.11 | | |
| 18 | 0.07 | 6.77 | 6.88 | 6.93-7.00 |
| 19 | -0.10 0.00 0.14 0.19 | 6.95-6.99 7.26-7.32 7.43-7.45 | | |
| 20 | 0.10 | 6.79-6.80 | 6.85-6.94 | 6.99-7.03 |
| 21 | 0.10 | 6.74-6.84 | | 6.88-6.94 |

Tableau 4 : Principaux déplacements chimiques (ppm) en RMN du proton des produits de réactivité des germylènes à ligand amidinate et des cycloadduits (C₆D₆).

- **Spectroscopie de RMN du Carbone** :

Le même constat que précédemment peut être effectué en RMN du carbone. Dans la série des germylènes substitués, nous observons que seul le carbone central subit un déplacement vers les champs forts ($\Delta\delta \sim 7$ ppm) par rapport au produit **11** dont ils sont issus.

Au niveau des cycloadduits, nous observons la non équivalence des groupements SiMe₃ dans le cas du produit **19**. Une RMN 2D (COSY, HSQC, HMBC) a été réalisée afin d'attribuer tous les signaux.

Nous observons aussi que seul le carbone central et le carbone *ipso* subissent une modification significative des déplacements chimiques par rapport aux germylènes de départ. Ainsi, les signaux sont déplacés vers les champs forts pour **18-21** pour le C_i ($\Delta\delta \sim 5$ ppm) et pour le carbone central ($\Delta\delta \sim 3$ ppm) ; par contre ce dernier est déblindé ($\Delta\delta \sim 3$ ppm) dans le produit **19**. Ces observations montrent bien le caractère électronique particulier de ce dernier complexe.

| | Si-CH ₃ | Ph-C | C _o | C _m | C _p | C _i | |
|-----------|--------------------|------------------|---|----------------|----------------|------------------|--|
| 16 | 0.00 | 175.31 | 125.88 | 128.32 | 130.46 | 136.46 | |
| 17 | 0.95 | 174.52 | 126.98 | 127.86 | 128.93 | 138.85 | |
| 18 | 0.48 | 178.81 | 126.31 | 128.20 | 130.06 | 131.94 | |
| 19 | 0.97 | 176.57 178.14 | 126.24, 126.60, 126.75, 126.81, 127.94, 128.14, 128.34, 128.40, 128.93, 129.14 | | | 136.15 136.30 | |
| | 1.45 | | | | | | |
| | 1.50 | | | | | | |
| | 1.68 | | | | | | |
| 20 | 0.66 | 177.68 | 126.34 | 128.16 | 129.95 | 132.09 | |
| 21 | 0.49 | 178.25 | 126.36 | 128.10 | 129.88 | 132.08 | |

Tableau 5 : Principaux déplacements chimiques (ppm) en RMN du carbone des produits de réactivité des germylènes à ligand amidinate (C₆D₆).

- *Spectroscopie de RMN du Silicium* :

Dans le cas de la RMN du silicium (**Tableau 6**), nous observons un déplacement vers les champs faibles, indiquant une perte de densité électronique sur le ligand amidinate. Par ailleurs, la même observation est effectuée sur le complexe **19** à savoir l'apparition de quatre signaux pour les groupements SiMe₃ (**Figure 8**).

| | Si-CH ₃ |
|-----------|--------------------|
| 18 | 6.16 |
| 19 | 0.42 |
| | 0.54 |
| | 1.10 |
| | 2.95 |
| 20 | 6.41 |
| 21 | 6.20 |

Tableau 6 : Principaux déplacements chimiques (ppm) en RMN du silicium des produits de cycloaddition des germylènes à ligand amidinate (C₆D₆).

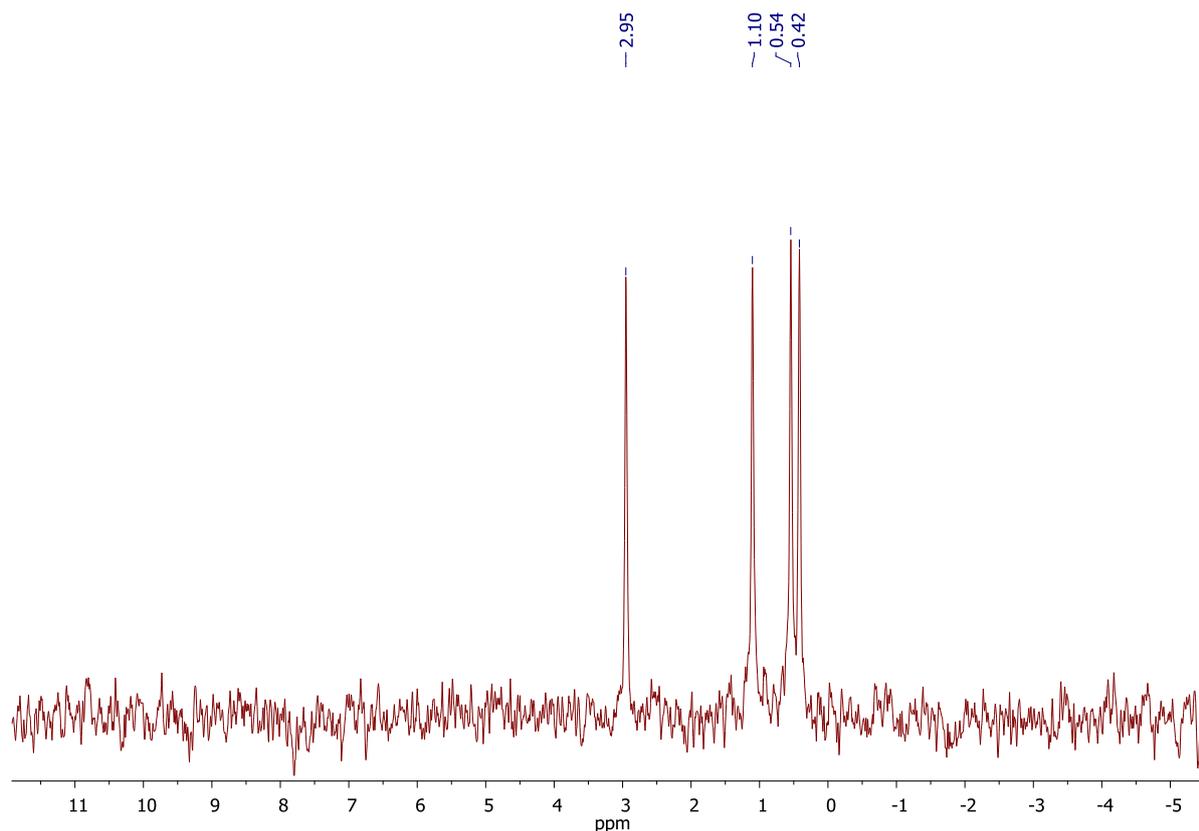


Figure 8 : Spectre de RMN du silicium du complexe **19** (C₆D₆).

- *Spectrométrie de masse* :

Les pics moléculaires [M]⁺⁺ ont été observés en impact électronique pour tous les germylènes et cycloadduits. Les principales fragmentations sont la perte d'un méthyle ou d'un isopropyle ou la perte de l'iode dans le cas du dérivé **20** le moins stable.

- *Diffraction des rayons X* :

Les complexes **18** et **19** ont été analysés par diffraction des rayons X (**Figures 10** et **11**).

Dans le cas du complexe **18** (**Figure 10**), cristallisant dans un système orthorhombique de groupe d'espace *Pna*2₁, le caractère chélatant de l'amidinate est bien conservé avec un centre métallique pentacoordonné. La géométrie de ce dernier se situe entre une bipyramide trigonale déformée avec les atomes N(2) et O(1) en position axiale comme précédemment reporté dans la littérature^[36] et une pyramide à base carré déformée avec l'atome de chlore au sommet. L'index structural τ ^[46-48], défini pour des complexes métalliques pentacoordonnés,

permet de déterminer la géométrie du métal. Il est calculé à partir de la formule $(\beta - \alpha)/60$ (avec $\beta > \alpha$), (**Figure 9**) et est compris entre 0 et 1.

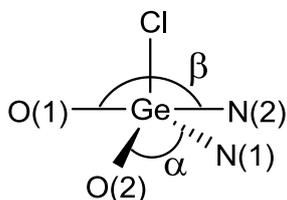


Figure 9 : Schéma récapitulatif du calcul de l'index structural τ dans le cas du germanium.

Dans le cas d'une structure parfaitement pyramidale tétragonale, τ est égal à 0. Par contre, cet indice est égal à 1 dans le cas d'une bipyramide trigonale parfaite. Dans notre cas, cet indice a été calculé en utilisant les angles β [O(1)-Ge(1)-N(2) 153.74°] et α [O(2)-Ge(1)-N(1) 143.15°]. La valeur de l'index structural τ obtenu est de 0.18 ce qui semble indiquer une géométrie pyramidale à base carrée préférentielle pour le germanium avec la base constituée des atomes O(1)-N(1)-N(2)-O(2) et le sommet occupé par l'atome Cl(1). Le même type de structure a déjà décrit dans le cas d'un silane à ligand amidinate^[49]. L'atome de germanium est légèrement hors du plan moyen défini par la base (0.48 Å).

Les longueurs de liaisons Ge-N (1.963(3) et 1.978(3) Å) sont plus courtes que celles observées dans le chlorogermylène **11** et de l'ordre d'une liaison σ simple (1.85-1.90 Å)^[50] indiquant une perte de la délocalisation électronique sur ces liaisons^[5, 36]. Les liaisons N-C restent du même ordre de grandeur lors du passage du Ge(II) au Ge(IV).

Le complexe **19** (**Figure 11**), cristallisant dans le même système que **18**, présente un atome de germanium hexacoordonné possédant une géométrie octaédrique déformée. Nous observons cette fois-ci que les deux ligands coordonnent parfaitement le germanium avec cependant des longueurs Ge-N légèrement différentes : 2.023(4) et 2.025(4) Å pour Ge(1)-N(1) et Ge(1)-N(2), pour un motif parfaitement symétrique et 2.004(4) et 2.065(3) Å pour Ge(1)-N(3) et Ge(1)-N(4), pour le deuxième motif, légèrement dissymétrique. La distance C(14)-N(4) augmente lors du passage du Ge(II) au Ge(IV) dans le complexe **19** par rapport au germylène **12** ne possédant pas de chélation des deux ligands impliquant une délocalisation électronique sur chaque ligand amidinate N(1)-C(1)-N(2) et N(3)-C(14)-N(4).

Les angles N-C-N sont aussi du même ordre de grandeur (113.0(3) et 114.5(4)°) contrairement à ceux observés dans le complexe de départ **12**. Les longueurs de liaisons Ge-N ainsi que les liaisons Ge-O sont légèrement plus grandes que dans le cas du germane **18**

probablement en raison de l'encombrement stérique mais restent dans la gamme des liaisons σ ^[36].

Notons que dans le cas du complexe **19**, les groupements triméthylsilyles adoptent une conformation légèrement décalée et que deux groupements SiMe₃ sont hors du plan défini par les ligands amidinates (0.314 Å pour Si(1) et 0.561 Å pour Si(3)) montrant une plus grande gêne stérique ce qui n'est pas observé dans le cas de **18**.

Les observations à l'état solide sont en bonne adéquation avec les résultats obtenus en solution par RMN, qui montrent l'existence de groupements SiMe₃ non équivalents.

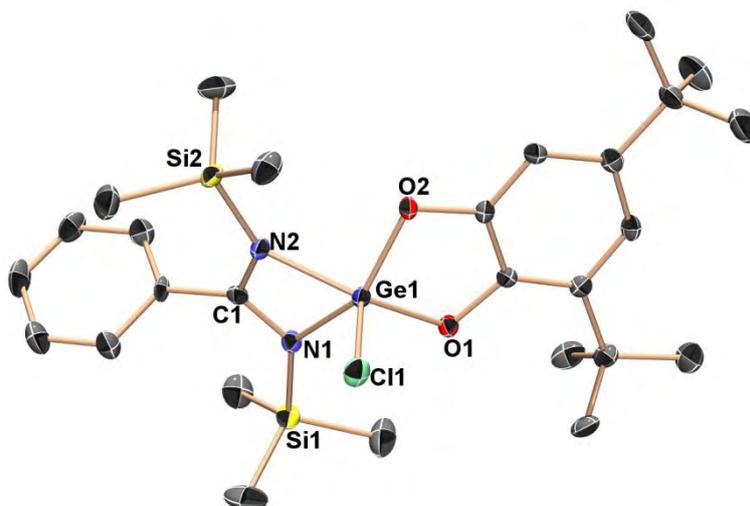


Figure 10 : Structure par diffraction des rayons X de **18** (ellipsoïdes à 50% de probabilité). Les atomes d'hydrogène n'ont pas été indiqués pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques : Ge(1)–Cl(1) 2.1556(8); Ge(1)–N(1) 1.978 (3); Ge(1)–N(2) 1.969(3); C(1)–N(1) 1.342(4); C(1)–N(2) 1.319(4); Ge(1)–O(1) 1.8326(19); Ge(1)–O(2) 1.823(2); N(1)–Ge(1)–N(2) 68.04(10); N(1)–Ge(1)–Cl(1) 105.44(8); N(2)–Ge(1)–Cl(1) 101.69(8); N(1)–C(1)–N(2) 112.2(3); O(1)–Ge(1)–Cl(1) 103.17(7); O(2)–Ge(1)–Cl(1) 108.50(7); O(1)–Ge(1)–N(1) 97.05(10); O(1)–Ge(1)–N(2) 153.74(10); O(2)–Ge(1)–N(1) 143.15(10); O(2)–Ge(1)–N(2) 91.18(10); O(1)–Ge(1)–O(2) 88.92(9).

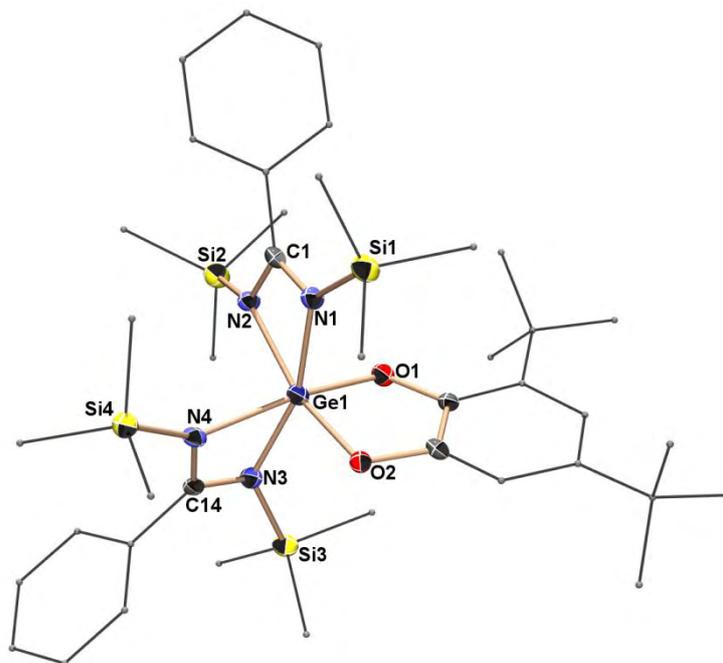


Figure 11 : Structure par diffraction des rayons X de **19** (ellipsoïdes à 50% de probabilité). Les atomes d'hydrogène et le désordre n'ont pas été indiqués et les groupements isopropyles/méthyles/benzyles sont simplifiés pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques : Ge(1)–N(1) 2.023(4); Ge(1)–N(2) 2.025(4); Ge(1)–N(3) 2.004(4); Ge(1)–N(4) 2.065(3); C(1)–N(1) 1.332(5); C(1)–N(2) 1.342(5); C(14)–N(3) 1.332(5); C(14)–N(4) 1.338(5); Ge(1)–O(1) 1.860(3); Ge(1)–O(2) 1.868(3); N(1)–Ge(1)–N(2) 66.85(13); N(1)–Ge(1)–N(3) 162.67(14); N(1)–Ge(1)–N(4) 99.37(14); N(2)–Ge(1)–N(3) 102.46(14); N(2)–Ge(1)–N(4) 94.57(14); N(3)–Ge(1)–N(4) 66.96(14); N(1)–C(1)–N(2) 113.0(3); N(3)–C(14)–N(4) 114.5(4); O(1)–Ge(1)–N(1) 93.73(14); O(1)–Ge(1)–N(2) 88.10(13); O(1)–Ge(1)–N(3) 99.67(14); O(1)–Ge(1)–N(4) 166.63(13); O(2)–Ge(1)–N(1) 96.73(14); O(2)–Ge(1)–N(2) 162.91(14); O(2)–Ge(1)–N(3) 94.62(12); O(2)–Ge(1)–N(4) 92.77(12); O(1)–Ge(1)–O(2) 88.31(12).

III.3 Réactivité du germylène chloré à ligand amidinate vis-à-vis des métaux de transition :

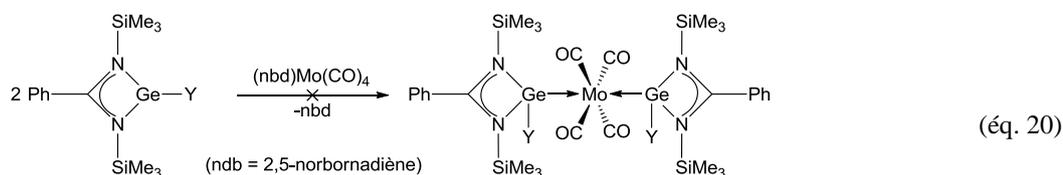
Tout comme les carbènes, les germylènes possèdent un doublet électronique libre les rendant de bons σ -donneurs et leur permettant de se complexer sur un métal de transition ^[51-53]. Avec ces ligands bidentés, on peut cependant supposer que le retour du doublet

électronique de l'azote du ligand amidinate dans l'orbitale p vacante du germanium devrait augmenter son caractère donneur.

III.3.1 Complexation sur des métaux du groupe 6 (Mo et W) :

III.3.1.1 Synthèse de complexes de coordination :

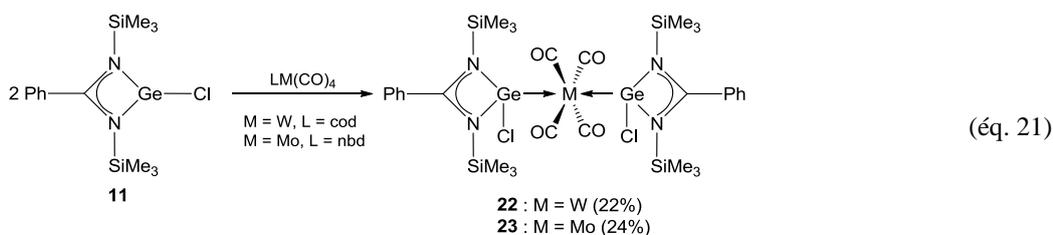
Les premiers tests (éq. 20) ont été réalisés avec le germylène bis(amidinate) **12** et le complexe (nbd)Mo(CO)₄ (nbd = 2,5-norbornadiène). Aucune réaction d'échange du ligand nbd par l'espèce divalente n'a pu être observée. Après 4 heures à 59 °C, il n'a été obtenu qu'un mélange de produits de dégradation.



12 : Y = Me₃SiNC(Ph)NSiMe₃

Cette absence de réactivité peut être due d'une part à l'encombrement stérique important autour du centre germanié et d'autre part à la faible stabilité thermique de ce composé.

Afin de pallier ce problème, nous nous sommes intéressés au complexe chloré **11** plus stable et présentant un doublet plus accessible. L'action de deux équivalents de germylène sur un équivalent de complexe (nbd)Mo(CO)₄ donne facilement, après 4 heures à 59 °C dans le THF, le complexe **22** (éq. 21). De la même façon, le complexe **23** a pu être isolé par réaction avec le (cod)W(CO)₄ (cod = 1,5-cyclooctadiène).



Ces composés ont été isolés sous forme de poudres très sensibles à l'hydrolyse et à l'oxydation avec des rendements de 22-24%. Ils ont cependant pu être cristallisés et complètement analysés par méthodes physico-chimiques.

III.3.1.2 Caractérisations physico-chimiques :

- Spectroscopies de RMN :

Les analyses proton (**Tableau 7**) et carbone (**Tableau 8**) ne présentent pas de différence significative entre le produit de départ et les produits d'arrivée. La RMN du proton révèle la présence de trois multiplets pour les phényles impliquant une modification importante de l'environnement de ce dernier.

| | Si-CH ₃ | C _o H | C _m H | C _p H |
|-----------|--------------------|------------------|-------------------------------------|------------------|
| 22 | 0.14 | | 6.82-6.86 6.88-6.91 6.95-6.99 | |
| 23 | 0.13 | | 6.81-6.87 6.89-6.92 6.96-6.99 | |

Tableau 7 : Principaux déplacements chimiques (ppm) en RMN du proton des complexes **22** et **23** (C₆D₆).

Les spectres de RMN du carbone n'ont pas pu être réalisés dans le C₆D₆ en raison d'une dégradation des complexes trop importante. Nous avons utilisé le THF_{ds} permettant une plus grande stabilisation de par la nature coordonnante de ce solvant. Il en est de même pour la RMN du silicium qui demande un temps d'analyse plus important que le carbone ou le proton.

| | Si-CH ₃ | Ph-C | C _o | C _m | C _p | C _i | CO |
|-----------|--------------------|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------|
| 22 | -0.54 | 182.09 | 126.74 | 128.52 | 130.58 | 134.89 | 210.37 |
| 23 | -0.48 | 181.74 | 126.69 | 128.50 | 130.52 | 134.93 | 210.22 |

Tableau 8 : Principaux déplacements chimiques (ppm) en RMN du carbone des complexes **22** et **23** (THF_{ds}).

Il faut noter la présence d'un seul signal pour les carbonyles en RMN du carbone vers 210 ppm suggérant que ces groupes sont équivalents et donc probablement en position équatoriale.

Ces analyses de RMN montrent essentiellement la présence de molécules parfaitement symétriques avec l'équivalence des deux germylènes sur le métal de transition.

Les spectres de RMN du silicium indiquent un déplacement vers les champs faibles ($\Delta\delta \sim 2.6$ ppm) pour les groupements SiMe_3 (δ 5.70 et 5.61 ppm pour **22** et **23** respectivement) probablement dû à l'effet électro-attracteur du métal et des carbonyles porté par le métal.

- **Spectroscopie IR :**

Les analyses par IR indiquent la présence d'une seule bande carbonyle de forte intensité (1894 cm^{-1} pour **22**, et 1903 cm^{-1} pour **23**) caractéristique d'une géométrie octaédrique *trans* pour le métal (W, Mo)^[54].

- **Spectrométrie de masse :**

L'analyse par spectrométrie de masse en impact électronique du complexe **23** a permis de confirmer sa présence par l'observation du pic moléculaire $[\text{M}]^{+}$ et la fragmentation conduisant à la perte successive des carbonyles.

- **Diffraction des rayons X :**

Les structures des complexes **22** et **23** ont été résolues par diffraction des rayons X (**Figures 12** et **13**) et présentent une molécule symétrique comme attendu d'après les analyses de RMN. Ces deux produits cristallisent dans un système monoclinique de groupe d'espace $C2/c$ et possèdent quasiment les mêmes paramètres de maille. Ces analyses confirment l'orientation *trans* des deux germylènes dans les deux cas. Comme dans le cas de **19**, les groupements triméthylsilyles adoptent une conformation éclipsée. Ces deux composés sont les tous premiers di(amidinatogermylènes) liés au tungstène ou au molybdène à pouvoir être caractérisés par diffraction des rayons X.

Le ligand amidinate coordonne le germanium et l'atome de chlore est presque orthogonal au plan de chélation Ge-N-C-N (de l'ordre de 99°). Le germanium adopte une

géométrie tétraédrique et le métal de transition une géométrie octaédrique avec un angle Ge-M-Ge (M = W, Mo) de 174°. Les angles de chélation du ligand amidinate (67.77(10)° et 67.63(6)° pour **22** et **23**) sont plus ouverts que dans le chlorogermylène de départ **11** (65.56(16)°).

La longueur de liaison Ge–W (2.4984(3) Å) dans **22** (**Figure 12**) est du même ordre de grandeur que celle observée dans le complexe pentacarbonylé [$\{\text{ArNC}(t\text{-Bu})\text{NAr}\}\text{Ge}(\text{Cl})\text{W}(\text{CO})_5$] (2.5564(6) Å) (avec Ar = C₆H₃*i*-Pr₂-2,6)^[14] et dans le cas des complexes de germylènes à ligand β -diketiminates^[54].

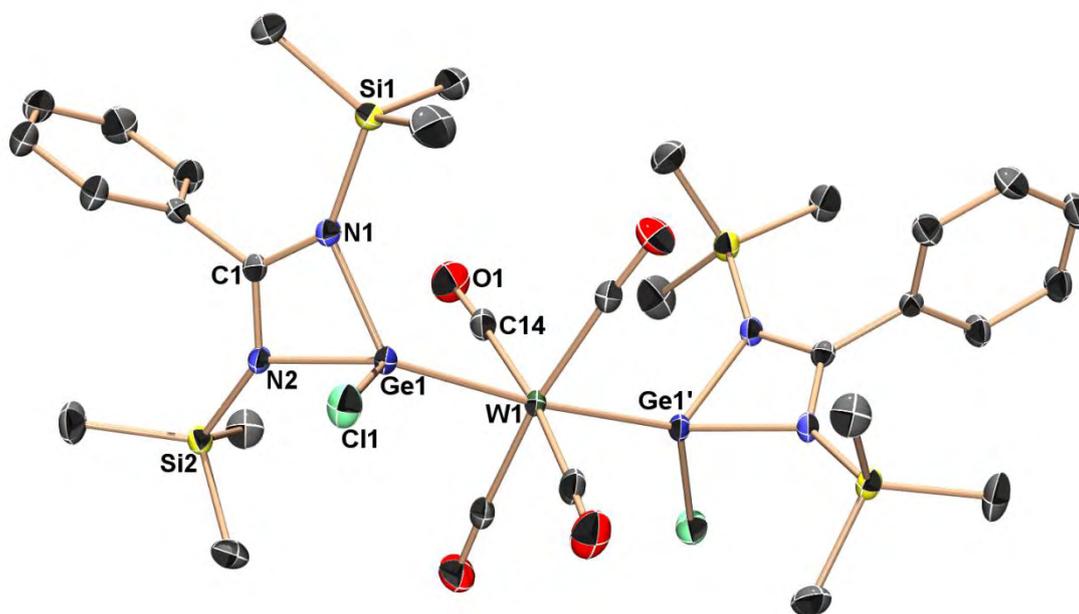


Figure 12 : Structure par diffraction des rayons X de **22** (ellipsoïdes à 50% de probabilité). Les atomes d'hydrogène n'ont pas été indiqués pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques : Ge(1)–Cl(1) 2.2124(10); Ge(1)–N(1) 1.988(2); Ge(1)–N(2) 1.979(2); C(1)–N(1) 1.335(4); C(1)–N(2) 1.330(4); Ge(1)–W(1) 2.4984(3); N(1)-Ge(1)-N(2) 67.77(10); N(1)-Ge(1)-Cl(1) 99.67(8); N(2)-Ge(1)-Cl(1) 99.58(8); N(1)-Ge(1)-W(1) 124.61(8); N(2)-Ge(1)-W(1) 126.34(8); Cl(1)-Ge(1)-W(1) 124.01(3); N(1)-C(1)-N(2) 112.2(3).

Concernant le complexe **23** (**Figure 13**), la longueur de liaison Ge–Mo (2.49901(19) Å) est légèrement plus courte que celle observée pour un germylène complexé au molybdène : [$(\text{C}_2\text{H}_2[\text{N}(\text{CH}_2t\text{-Bu})]_2\text{Ge})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$] (2.5285(2), 2.5445(2), 2.5452(3) Å)^[53] ; et bien plus courte que dans le cas d'une liaison covalente Ge–Mo décrite pour

[CpMo(CO)₃]₂GeCl₂ (2.6668(6) et 2.6536(7) Å)^[55] ou pour un trichlorogermane [CpMo(CO)₃]₂GeCl₃ (2.5455(1) Å)^[56] (avec Cp = C₅H₅). Les liaisons Mo–C sont du même ordre de grandeur (~ 1.98-2.04 Å).

Notons que dans ces deux cas-là, les longueurs de liaison Ge–N sont légèrement plus courtes que dans le chlorogermylène de départ **11** ($\Delta \sim 0.044\text{-}0.081$ Å).

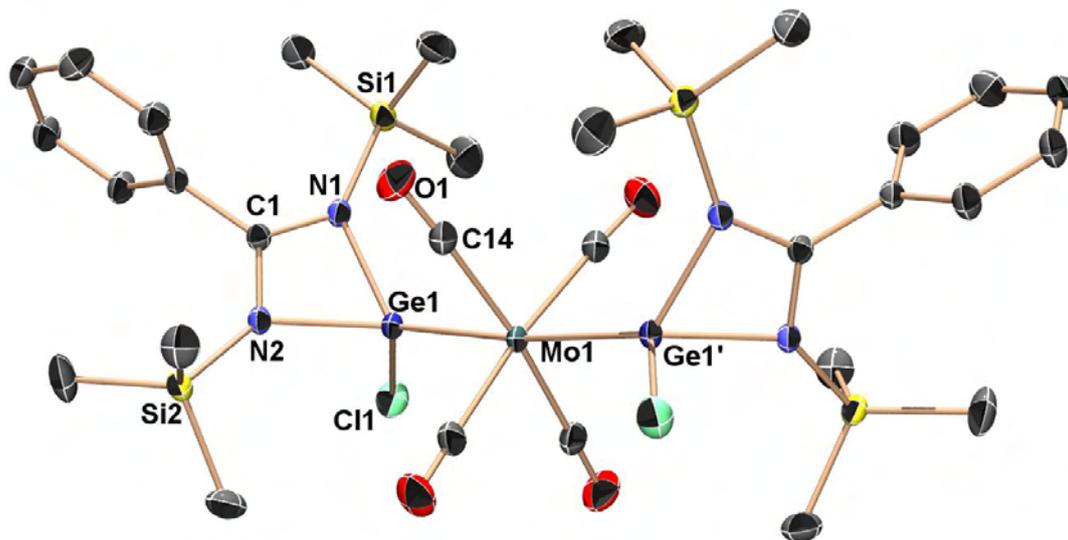


Figure 13 : Structure par diffraction des rayons X de **23** (ellipsoïdes à 50% de probabilité). Les atomes d'hydrogène n'ont pas été indiqués pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques : Ge(1)–Cl(1) 2.2156(6); Ge(1)–N(1) 1.9886(15); Ge(1)–N(2) 1.9810(17); C(1)–N(1) 1.327(2); C(1)–N(2) 1.338(2); Ge(1)–Mo(1) 2.49901(19); N(1)-Ge(1)-N(2) 67.63(6); N(1)-Ge(1)-Cl(1) 99.34(5); N(2)-Ge(1)-Cl(1) 99.31(5); N(1)-Ge(1)-Mo(1) 124.89(5); N(2)-Ge(1)-Mo(1) 126.47(5); Cl(1)-Ge(1)-Mo(1) 124.146(18); N(1)-C(1)-N(2) 111.97(17).

III.3.2 Complexation sur un complexe de rhodium :

Les carbènes sont très utilisés en chimie organométallique^[57-71] lorsqu'ils sont associés à des métaux de transition. Il est bien connu que la plupart des carbènes sont des espèces fortement σ -donneur ce qui leur permet de se coordonner facilement aux métaux de transition. Cette complexation permet d'améliorer de façon importante leurs propriétés catalytiques^[72-91]. Afin de comprendre et de contrôler ces propriétés, il est important d'étudier la nature de la liaison Carbène–Métal. Une étude approfondie des complexes de carbènes type NHC avec le

nickel, le rhodium et l'iridium a permis d'évaluer le pouvoir σ -donneur de ces carbènes et d'établir des échelles de donation.

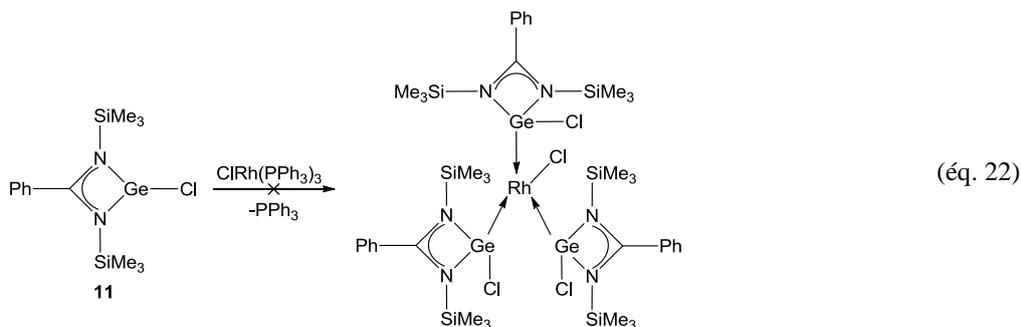
Alors que la chimie des complexes NHC-Rh a été très largement développée, la chimie des analogues NHGe n'est quasiment pas explorée. A ce jour, il n'existe que de rares exemples de tels dérivés. En série du silicium, seul un complexe cationique tétravalent du rhodium où quatre NHSi sont coordonnés au métal $(\text{NHSi})_4[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BAR}_F$ ($\text{cod} = 1,5$ -cyclooctadiène, $\text{BAR}_F =$ tétrakis[3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]borate)^[92] a été décrit. Dans le cas du germanium, un produit similaire a été obtenu avec un bis(amino)germylène^[93]. Dans les deux cas, le remplacement de tous les ligands (cod ou PPh_3) a eu lieu, suggérant un fort pouvoir σ -donneur du germylène. La coordination d'un seul NHGe sur le métal n'a jamais été observée.

La synthèse d'analogues NHGe-RhL_x est-elle possible et permettrait elle de conduire à de nouveaux complexes aux propriétés électroniques uniques ?

III.3.2.1 Synthèses :

Dans le paragraphe précédent, nous avons mis en évidence le caractère σ -donneur du chlorogermylène **11** dans des réactions de complexation avec le tungstène et le molybdène.

Nous avons ensuite étendu ces réactions aux complexes de rhodium. Un premier essai a été effectué avec le catalyseur de Wilkinson $[\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3]$ et a conduit à la libération de triphénylphosphine indiquant une possible coordination du germylène sur le rhodium (éq. 22). Le suivi de cette réaction en spectroscopie de RMN du phosphore montre la formation de complexes transitoires avec l'apparition d'un signal à -5.31 ppm attribué à PPh_3 (**Figure 14**) et la présence résiduelle du complexe de départ qui disparaît après addition de trois équivalents de germylène.



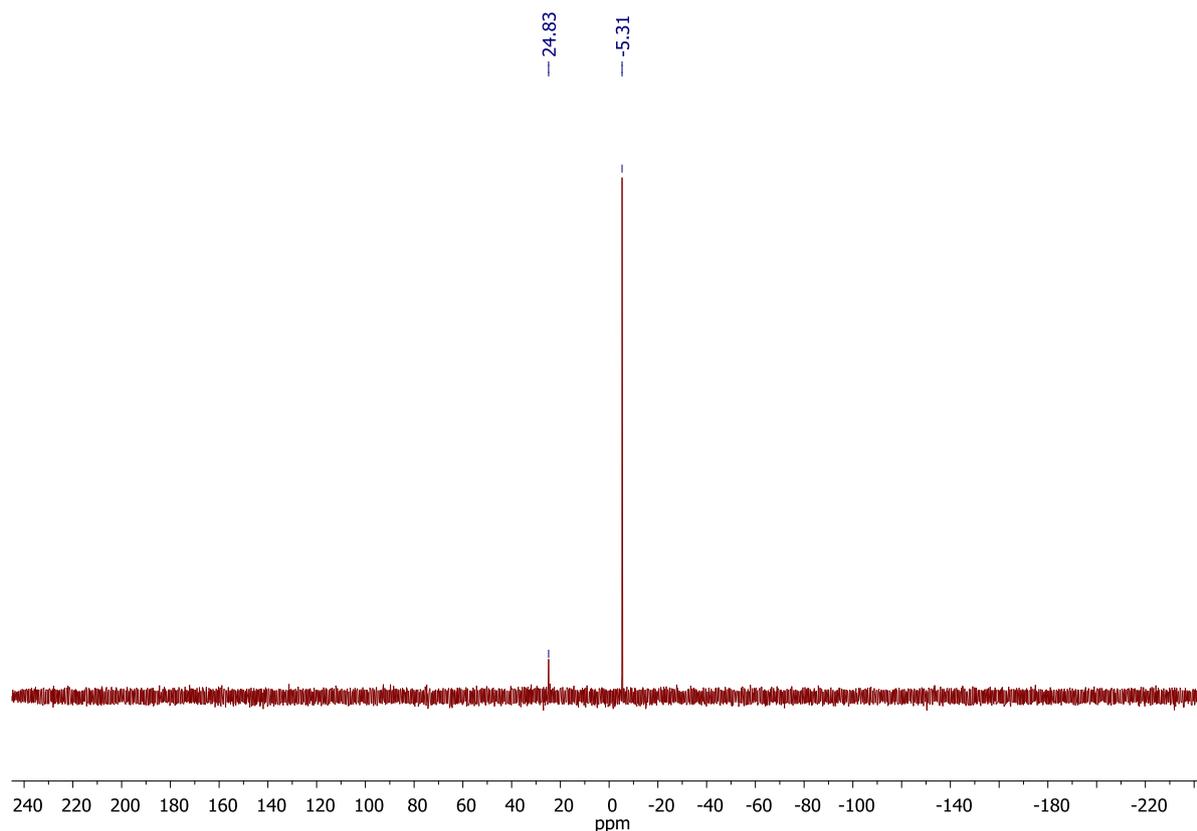
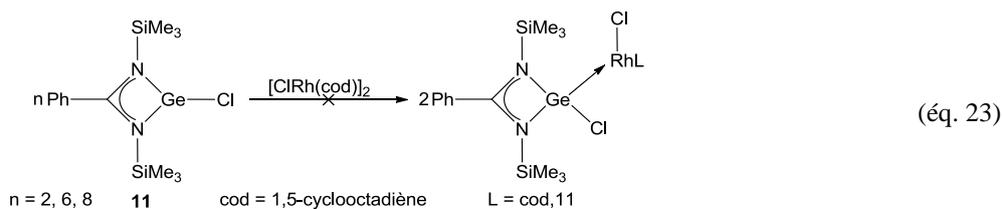


Figure 14 : Spectre de RMN du phosphore pour le produit de réaction du germylène **11** avec le catalyseur de Wilkinson $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$ (C_6D_6).

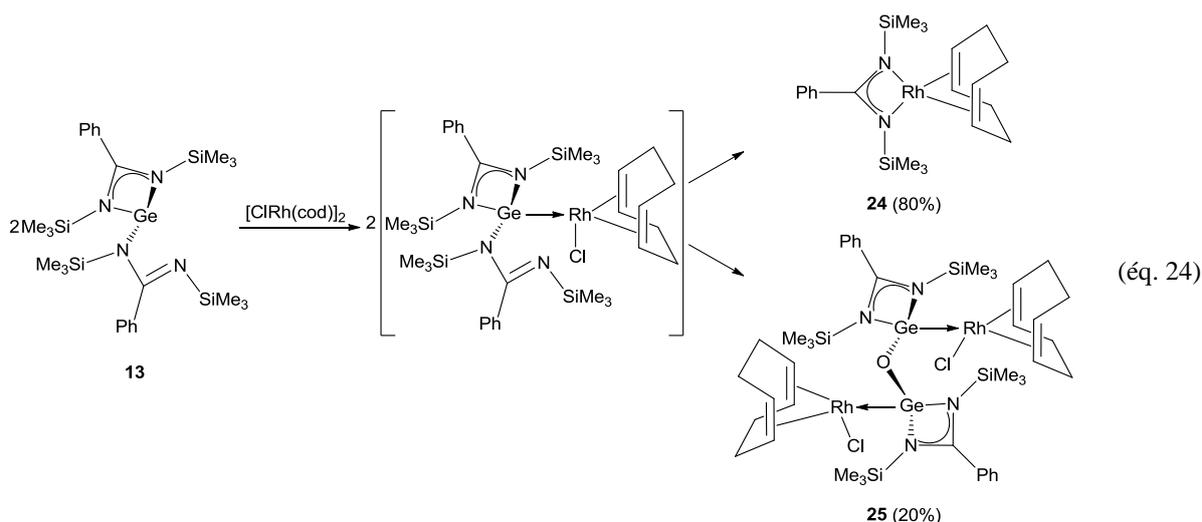
Néanmoins, le spectre de RMN du proton montrait la formation d'un mélange complexe de sous-produits difficilement identifiables. Plusieurs tentatives de cristallisation n'ont pas permis de séparer ces produits.

Un second complexe de rhodium a été choisi pour ses nombreuses utilisations en chimie des carbènes : le dimère de rhodium $[\text{ClRh}(\text{cod})]_2$ (cod = 1,5-cyclooctadiène). Notre premier objectif était de coordonner un seul germylène et ainsi d'obtenir, comme dans le cas du tungstène et du molybdène, l'adduit correspondant. En fait, l'action de deux équivalents de germylène **11** sur ce dimère de rhodium a conduit à la libération partielle de cod avec une décomposition du germylène (éq. 23). L'augmentation de la stœchiométrie du germylène induit une réaction d'échange du cod et aucun produit n'a pu être caractérisé ou isolé.

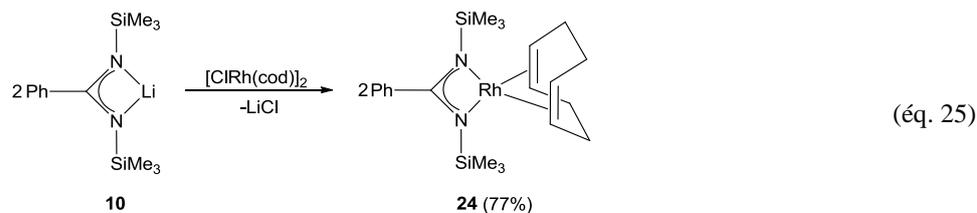


Le même constat a été réalisé lors de tests effectués avec le complexe dicarbonylé de rhodium $[\text{ClRh}(\text{CO})_2]_2$.

Nous avons supposé que le chlore pourrait être à l'origine de l'instabilité des complexes. Nous avons alors envisagé l'utilisation du bis(amidinato)germylène **12** plus encombrant pour tenter de limiter les réactions d'échange de ligand. En fait, nous n'avons pas obtenu le complexe germylène/rhodium attendu (éq. 24) mais son produit d'hydrolyse **25** en faible proportion (20%) et le complexe amidinotorhodium **24** majoritairement (80%).

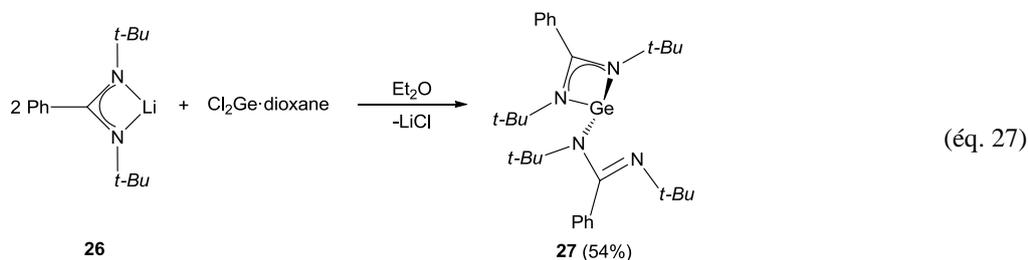
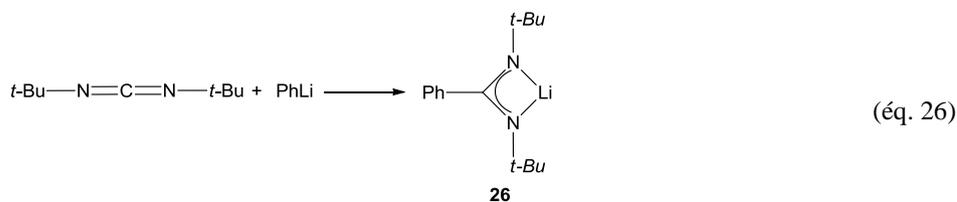


Ce dernier peut être obtenu facilement par l'action de l'amidinatosilicien **10** sur un demi équivalent de dimère de rhodium^[94-95] (éq. 25). Sa formation peut s'expliquer par un transfert du substituant amidinate du germanium sur le rhodium. De tels transferts ont déjà été observés lors de la réaction entre un complexe de molybdène $[\text{THF}\cdot\text{Mo}(\text{CO})_5]$ et un bis(germavinylidène) $[(\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ge}\rightarrow\text{Ge}=\text{C}(\text{PPh}_2=\text{NSiMe}_3)_2]$ ^[96].



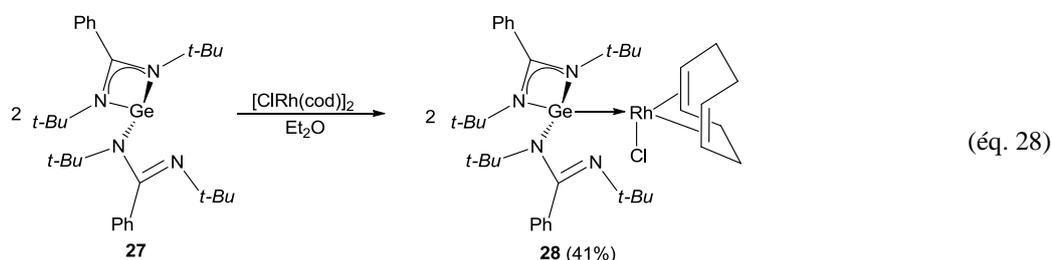
Le complexe transitoire germylène/rhodium semble très sensible à l'hydrolyse et n'a pu être isolé quelles que soient les conditions expérimentales utilisées (solvants distillés, basse température, cristallisation en boîte à gants). Par contre, cette réaction est parfaitement reproductible donnant les mêmes proportions de produit. Les deux complexes **24** et **25** ont été parfaitement caractérisés par RMN et leurs structures déterminées par diffraction des rayons X.

Au vu de ces résultats encourageants et en tenant compte du fait que l'effet d'encombrement stérique du germylène dépend essentiellement des substituants portés par les azotes, un nouveau germylène bis(amidinate) a été synthétisé en changeant les groupements SiMe₃ par des *t*-Bu. Ainsi, l'action du phényllithium sur la di(*tert*-butyl)carbodiimide dans le diéthyl éther conduit à l'amidinatolithien **26**^[15] (éq. 26) qui est utilisé *in-situ*. L'addition d'un demi équivalent de Cl₂Ge·dioxane à basse température (-78 °C) donne le germylène attendu avec un rendement convenable de 54% (éq. 27).



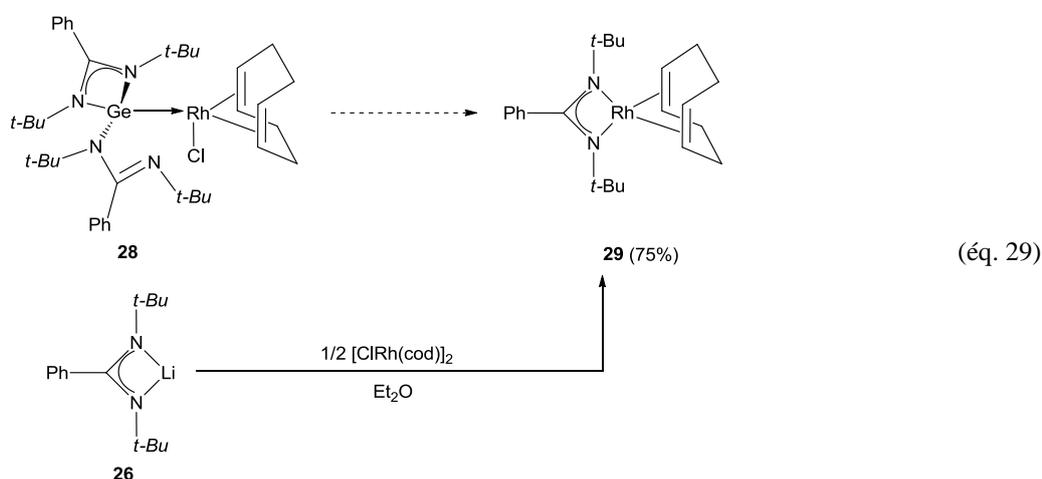
L'action de ce nouveau germylène sur le dimère de rhodium conduit rapidement au complexe désiré **28** (éq. 28) avec un rendement correct (41%).

C'est le premier complexe du rhodium(I) coordonné par un seul motif germylène qui agit ici comme un ligand de type L d'haptacité η^2 .



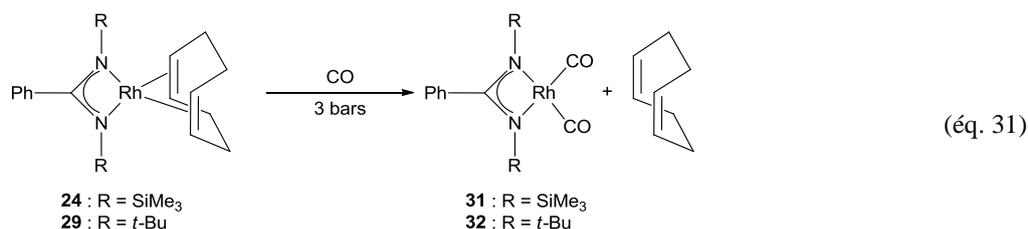
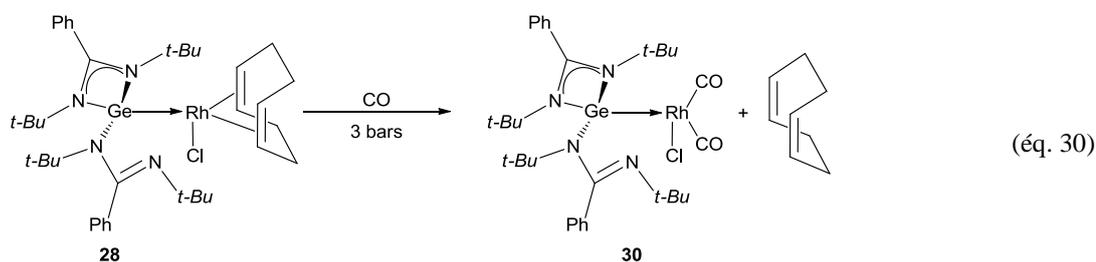
Ce complexe se décompose rapidement en solution formant le produit d'échange de ligand **29** (éq. 29) mais peut être conservé à l'état solide sous atmosphère inerte à $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ durant plusieurs mois sans constater de décomposition. Le produit d'échange a été lui aussi synthétisé (éq. 29) par action de l'amidinolithien sur le complexe de rhodium dans le diéther.

A noter qu'il n'existe que très peu de complexes de rhodium à ligand amidinate dans la littérature^[94-95] et les produits **24** et **29** font partie des nouveaux exemples parfaitement décrits.



Dans la série des carbènes N-hétérocycliques, l'évaluation du pouvoir σ -donneur du centre carbénique est effectuée à partir de complexes carbonylés et des variations des bandes d'absorption ν_{CO} . La voie de synthèse couramment utilisée est l'échange du ligand cod sous pression de monoxyde de carbone. Ces expériences ont été effectuées sur le complexe germylène/rhodium **28** et sur les deux produits d'échange de ligand **24** et **29**. Elles ont été réalisées dans des tubes de RMN à valve de J. Young permettant d'appliquer une pression de

CO (3 bars) et de suivre la réaction (éq. 30 et 31) en spectroscopie de RMN. Elles ont conduit aux produits de carbonylation **30-32** de façon quantitative.



Ces réactions sont très rapides et s'accompagnent d'un changement de couleur. Le complexe **30** formé se dégrade très rapidement et les analyses de RMN ont dû être réalisées à basse température dans le THF_{d8}.

III.3.2.2 Caractérisations physico-chimiques :

- Spectroscopies de RMN :

Les spectres de RMN (¹H et ¹³C) du germylène **27** (Tableaux 9 et 10), analogue de **12** ne présentent pas de différence significative au niveau des protons mais un léger blindage des carbones les plus influencés dans notre étude (C_i : Δδ ~ 2 ppm ; Ph-C : Δδ ~ 11 ppm). Ceci semble montrer une plus forte densité électronique sur le ligand amidinato due à l'effet inductif donneur du groupe *t*-Bu. Il faut également signaler l'influence du solvant utilisé (C₆D₆ ou THF_{d8}) sur les déplacements chimiques et leurs multiplicités du germylène **27**.

| | RMN ¹ H | | RMN ¹³ C | | | | | | |
|-----------|--------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | C-CH ₃ | C ₆ H ₅ | C-CH ₃ | C-CH ₃ | Ph-C | C _o | C _m | C _p | C _i |
| 27 | 1.33 | 7.01-7.03 7.23-7.26 | 32.87 | 54.57 | 163.55 | 127.14 | 128.06 | 129.82 | 139.79 |

Tableau 9 : Déplacements chimiques (ppm) en RMN du proton et du carbone pour le germylène **27** (C₆D₆).

| | RMN ¹ H | | RMN ¹³ C | | | | | | |
|-----------|--------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | C-CH ₃ | C ₆ H ₅ | C-CH ₃ | C-CH ₃ | Ph-C | C _o | C _m | C _p | C _i |
| 27 | 1.17 | 7.33 | 33.10 | 55.11 | 164.33 | 127.91 | 130.55 | 129.14 | 140.35 |

Tableau 10 : Déplacements chimiques (ppm) en RMN du proton et du carbone pour le germylène **27** (THF_{d8}).

Les principaux déplacements chimiques du complexe germylène/rhodium **28** en spectroscopie de RMN du proton (**Tableau 11**) et du carbone (**Tableau 12**) sont reportés ci-après à 298 K et 193 K. Etant donnée la faible stabilité en solution de ce produit, les analyses ont été réalisées dans le THF_{d8}.

La complexation conduit à un léger déplacement vers les champs faibles des signaux des *t*-Bu ($\Delta\delta \sim 0.1-0.3$ ppm). L'effet le plus important est leur inéquivalence ce qui se traduit par deux signaux à 298 K, les quatre *t*-Bu devenant tous inéquivalents à plus basse température (193 K) (**Tableau 11**). Il faut également souligner l'inéquivalence des quatre protons éthyléniques du ligand cod traduisant un fort encombrement stérique et un blocage partiel de la rotation autour de la liaison Ge–Rh à basse température. La même constatation a été faite en RMN du carbone (**Tableau 12**).

| | | C-CH ₃ | CH ₂ | CH= | C ₆ H ₅ |
|-------|-----------|-------------------|-----------------|------|-------------------------------|
| 298 K | 28 | 1.26 | 1.76-1.88 | 4.20 | 7.21-7.45 |
| | | 1.44 | 2.25-2.48 | 4.95 | |
| 193 K | 28 | 1.22 | 1.74-1.89 | 3.58 | 7.33-7.40 |
| | | 1.24 | | 4.15 | |
| | | 1.42 | 2.30-2.46 | 4.86 | 7.45-7.48 |
| | | 1.45 | | 4.94 | |

Tableau 11 : Principaux déplacements chimiques (ppm) en RMN du proton du complexe germylène/rhodium (THF_{d8}) à 298 K et 193 K.

| | C-CH ₃ | C-CH ₃ | CH ₂ | CH= | Ph-C | C _o | C _m | C _p | C _i |
|-----------|-------------------|-------------------|-----------------|-------|--------|---------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| 28 | 32.80 | 54.63 | | | | | | | |
| | 32.88 | 55.04 | 29.44 | 93.73 | 166.29 | 127.22, 128.17, 128.44, 128.92, | | | 136.07 |
| | 33.65 | 55.26 | 29.55 | 94.02 | 166.86 | 129.01, 129.49, 129.87, 130.56, | | | 139.53 |
| | 33.89 | 57.34 | | | | 130.66, 130.77 | | | |

Tableau 12 : Principaux déplacements chimiques (ppm) en RMN du carbone du complexe germylène/rhodium (THF)_{d8} à 193K.

Concernant le complexe digermanié **25**, nous observons un seul signal en RMN du proton (**Tableau 13**) pour les groupements SiMe₃ et un léger blindage de ce signal ($\Delta\delta \sim 0.3$ ppm) par rapport à celui du produit de départ **12**. Ce déplacement vers les champs forts est bien plus marqué en RMN du carbone (**Tableau 14**) sur les C_i et le carbone portant le phényle ($\Delta\delta \sim 2-11$ ppm). Une fois de plus les carbones les plus influencés en RMN sont ces deux derniers, les autres ne présentant que de faibles modifications ($\Delta\delta < 0.9$ ppm).

| | Si-CH ₃ | CH ₂ | CH= | C ₆ H ₅ |
|-----------|--------------------|-------------------|------|-------------------------------|
| 25 | -0.15 | 1.35 2.19-2.21 | 5.51 | 6.88-7.07 |

Tableau 13 : Principaux déplacements chimiques (ppm) en RMN du proton du complexe germyloxyde/rhodium **25** (C₆D₆).

| | Si-CH ₃ | CH ₂ | CH= | Ph-C | C _o | C _m | C _p | C _i |
|-----------|--------------------|-----------------|-------|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 25 | 2.45 | 33.61 | 96.03 | 163.42 | 126.43 | 128.14 | 128.62 | 139.03 |

Tableau 14 : Principaux déplacements chimiques (ppm) en RMN du carbone du complexe germyloxyde/rhodium **25** (C₆D₆).

Concernant les complexes amidinatorhodium(I) **24** et **29**, les déplacements chimiques en RMN du proton sont relativement similaires entre eux et seule la RMN du carbone montre une légère modification de l'environnement électronique de l'amidinate (**Tableaux 15 et 16**). Ainsi, un léger déplacement vers les champs forts est observé lors de la substitution du groupement SiMe₃ par *t*-Bu (C_i : $\Delta\delta \sim 3$ ppm ; Ph-C : $\Delta\delta \sim 8$ ppm). Notons l'apparition de constantes de couplage ¹J_{C-Rh} pour les carbones éthyléniques de 12.4-12.6 Hz et des constantes de couplages ²J_{C-Rh} plus faibles pour le carbone pontant et le carbone C_i (1-5 Hz).

L'action du monoxyde de carbone sur les complexes **24** et **29** conduit à la libération du cod, observé en RMN du proton et à l'apparition de nouveaux signaux pour les CO en RMN du carbone avec une forte constante de couplage ¹J_{C-Rh} de 68.6 Hz et 68.0 Hz pour **31** et **32** respectivement. Les signaux en RMN du proton ne diffèrent que très peu. Des différences

significatives apparaissent en RMN du carbone sur le carbone portant le phényle. Un déplacement vers les champs faibles se produit lors du passage de **24** à **31** ($\Delta\delta \sim 3$ ppm) et de **29** à **32** ($\Delta\delta \sim 11$ ppm). Ces différences peuvent s'expliquer par le meilleur caractère accepteur du CO comparativement au cod.

| | | R-CH ₃ | CH ₂ | CH= | C ₆ H ₅ |
|--------|----|--|------------------------|-------------------|-------------------------------|
| R = Si | 24 | -0.15 ² J _{H-Si} = 6.6 Hz | 1.50-1.57 2.27-2.31 | 4.42 | 6.85-6.94 7.03-7.06 |
| | 31 | -0.10 ² J _{H-Si} = 6.5 Hz | 2.20 cod libre | 5.56 cod libre | 6.88-6.97 |
| R = C | 29 | 0.92 | 1.56-1.64 2.30-2.35 | | 4.66 |
| | 32 | 0.95 | 2.21 cod libre | 5.56 cod libre | 6.86-6.94 7.21-7.25 |

Tableau 15 : Déplacements chimiques (ppm) en RMN du proton des complexes amidinorhodium (C₆D₆).

| | | R-CH ₃ | C-CH ₃ | CH ₂ | CH= |
|--------|----|--|--|--------------------|---|
| R = Si | 24 | 2.45 ¹ J _{C-Si} = 56.6 Hz | | 31.11 | 76.46 ¹ J _{C-Rh} = 12.6 Hz |
| | 31 | 1.62 | | 28.24 cod libre | 128.66 cod libre |
| R = C | 29 | 33.17 | 55.34 ² J _{C-Rh} = 1.8 Hz | 31.11 | 75.35 ¹ J _{C-Rh} = 12.4 Hz |
| | 32 | 32.99 | 52.82 | 28.25 cod libre | 128.66 cod libre |

| | | Ph-C | C _o | C _m | C _p | C _i | CO |
|--------|----|---|----------------|----------------|----------------|---|--|
| R = Si | 24 | 187.84 ² J _{C-Rh} = 5.0 Hz | 126.34 | 128.02 | 128.32 | 142.68 ³ J _{C-Rh} = 2.5 Hz | |
| | 31 | 190.83 ² J _{C-Rh} = 5.1 Hz | 126.13 | 128.14 | 129.30 | 141.57 ³ J _{C-Rh} = 2.5 Hz | 186.95 ¹ J _{C-Rh} = 68.6 Hz |
| R = C | 29 | 179.76 ² J _{C-Rh} = 1.0 Hz | 126.74 | 128.05 | 130.37 | 139.67 ³ J _{C-Rh} = 2.0 Hz | |
| | 32 | 191.83 | 127.39 | 128.85 | 129.82 | 138.71 | 187.81 ¹ J _{C-Rh} = 68.0 Hz |

Tableau 16 : Déplacements chimiques (ppm) en RMN du carbone des complexes amidinorhodium (C₆D₆).

Concernant le complexe carbonylé germylène/rhodium **30**, nous observons tout d'abord le même profil en RMN que celui de **28** avec quatre signaux pour les *t*-Bu en RMN du proton et du carbone (**Tableaux 17** et **18**). Les déplacements chimiques des deux produits ne diffèrent pas de façon significative. L'inéquivalence des CO est elle aussi observée avec la présence de deux déplacements chimiques avec des constantes de couplage C-Rh

(δ 185.55 ppm, $^1J_{C-Rh} = 62.4$ Hz ; δ 188.50 ppm, $^1J_{C-Rh} = 72.1$ Hz) correspondant à une géométrie *cis* du complexe^[61].

| | C-CH ₃ | CH ₂ | CH= | C ₆ H ₅ |
|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------------------|
| 30 | 1.27 | 2.33 cod libre | 5.50 cod libre | 7.31-7.54 |
| | 1.31 | | | |
| | 1.35 | | | |
| | 1.37 | | | |

Tableau 17 : Principaux déplacements chimiques (ppm) en RMN du proton du produit de complexation avec le rhodium carbonylé (THF_{d8}) à 193K.

| | C-CH ₃ | C-CH ₃ | CH ₂ | CH= | Ph-C | C _o | C _m | C _p | C _i | CO |
|-----------|-------------------|-------------------|--------------------|---------------------|------------------|---|----------------|----------------|------------------|------------------------|
| 30 | 32.63 | 55.04 | 28.68 cod libre | 129.08 cod libre | 166.97 168.92 | 127.77, 128.42, 128.53, 128.83 129.94, 130.46, 130.89, 130.96, 131.55 | | | 135.80 136.37 | 185.55 |
| | 32.74 | 55.19 | | | | | | | | $^1J_{C-Rh} = 62.4$ |
| | 33.46 | 56.32 | | | | | | | | 188.50 |
| | 33.98 | 56.97 | | | | | | | | $^1J_{C-Rh} = 72.1$ Hz |

Tableau 18 : Principaux déplacements chimiques (ppm) en RMN du carbone des produits de complexation avec le rhodium (THF_{d8}) à 193K.

- **Spectroscopie IR** :

Nous observons la présence de deux bandes d'absorption CO d'intensité équivalente dans le cas du complexe **30** correspondant à une géométrie *cis* (1971, 2058 cm⁻¹)^[61]. Ceci est bien en accord avec l'observation de deux déplacements chimiques δ_{CO} en RMN du carbone.

Une méthode couramment utilisée pour évaluer le caractère σ -donneur d'un ligand L est la préparation de complexes LNi(CO)₃ (où L est un ligand monodentate de type phosphine ou NHC)^[97]. Elle est basée sur le fait que la densité électronique n'est pas localisée uniquement sur le métal mais également au-delà, dans l'orbitale π^* du ligand CO^[61, 97-99] fragilisant la liaison C–O. Donc la fréquence de la vibration ν_{CO} peut être considérée comme un bon moyen pour caractériser le pouvoir σ -donneur du ligand. Plus la rétrodonation sur le carbonyle augmente, plus la fréquence est basse. Tolman a été le premier à établir des échelles de corrélation entre ν_{CO} et le caractère σ -donneur des ligands et cette fréquence A1 est généralement appelée le paramètre électronique de Tolman (TEP)^[100]. Du fait de la toxicité de ces complexes de nickel, des complexes de rhodium ou d'iridium *cis*-[LMCl(CO)₂] (M = Rh, Ir) ont de plus en plus été utilisés. Cependant, ce modèle ne tient pas compte de la présence de la deuxième vibration (symétrique) qui en fait, semble subir les variations les plus importantes^[101]. Dès lors, une moyenne des deux fréquences (symétrique et antisymétrique)

semble être le meilleur moyen de comparaison pour ces systèmes-là^[70]. Crabtree *et al.* ont montré qu'il était possible d'étendre cette méthode aux complexes d'iridium et qu'il existait une bonne corrélation entre la moyenne des ν_{CO} et le TEP^[61]. Par ailleurs, l'utilisation de complexes de rhodium donne aussi une très bonne corrélation^[98-99].

Kühl *et al.* ont calculé le TEP de complexes germaniés du molybdène [NHGeMo(CO)₃], et de phosphines coordonnées sur divers métaux de transition (Mo, V, Cr, Rh, Fe, ...) à partir de ν_{CO} A1 et en appliquant le même principe d'origine que celui utilisé pour les complexes phosphine-nickel^[53, 102-103]. Il en ressort que les germylènes NHGe sont de mauvais σ -donneurs. Néanmoins, dans notre cas, la complexation intramoléculaire du germanium par l'azote devrait augmenter la densité électronique sur le germanium et donc son pouvoir σ -donneur.

Dans le cadre de notre étude, nous avons décidé de comparer les deux fréquences ν_{CO} et leur moyenne à celles obtenues pour les complexes *cis*-[(NHC)RhCl(CO)₂]^[98-99, 104-110]. Nous avons observé pour le complexe **30** deux bandes de vibration $\nu_{\text{CO}}^{\text{sym}}$ (2058 cm⁻¹) et $\nu_{\text{CO}}^{\text{antisym}}$ (1971 cm⁻¹) avec une moyenne $\nu_{\text{CO}}^{\text{moy}}$ (2015 cm⁻¹). Puis nous avons essayé d'intercaler notre complexe sur l'échelle des NHC complexés avec le rhodium (**Figure 15**).

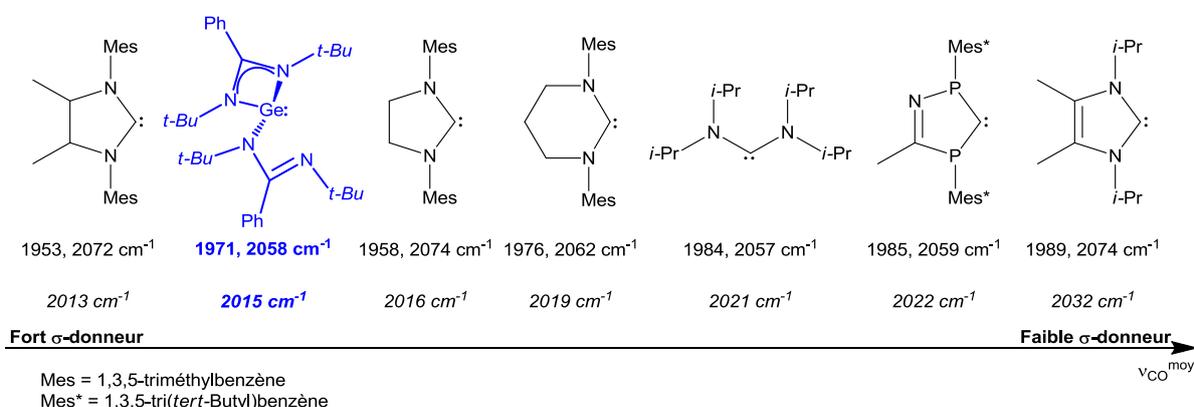


Figure 15 : Echelle des ν_{CO} moyens constatés dans la littérature^[105-107, 111] en comparaison avec le germylène **30**.

Compte tenu de ces résultats, le germylène **30** serait considéré comme un bon σ -donneur, du même type que les meilleurs NHC et meilleur que les PHC^[70].

- *Diffraction des rayons X :*

Tous les composés non carbonylés ont été cristallisés dans le diéthyl éther et leurs structures déterminées par diffraction des rayons X.

Le nouveau germylène **27**, cristallisant dans un système monoclinique $P2_1/c$ (**Figure 16**), est analogue au germylène **12**. En effet, ici aussi, nous observons la chélation d'un seul ligand amidinate sur le germanium, le deuxième restant "pendant". Le germanium adopte aussi une géométrie pyramidale (somme des angles de 271.76°). Les longueurs de liaison Ge–N, C–N et l'angle de chélation sont du même ordre de grandeur. La différence la plus marquée entre ces deux germylènes bis(amidinate) est la distance entre le germanium et l'azote non coordonné de 2.528 \AA qui est bien plus grande que dans le complexe **12** ($2.3397(18) \text{ \AA}$).

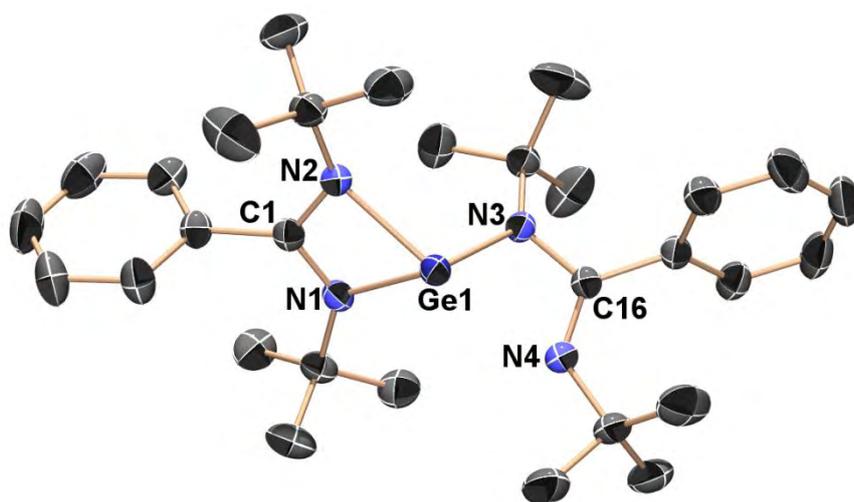


Figure 16 : Structure par diffraction des rayons X de **27** (ellipsoïdes à 50% de probabilité). Les atomes d'hydrogène n'ont pas été indiqués pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (\AA) et angles ($^\circ$) caractéristiques : Ge(1)–N(1) $2.0191(15)$; Ge(1)–N(2) $2.1084(14)$; Ge(1)–N(3) $1.9496(14)$; N(1)–C(1) $1.334(2)$; N(2)–C(1) $1.333(2)$; N(3)–C(16) $1.390(2)$; N(4)–C(16) $1.295(2)$; N(1)–Ge(1)–N(2) $63.53(6)$; N(1)–Ge(1)–N(3) $103.45(6)$; N(2)–Ge(1)–N(3) $104.78(6)$; N(1)–C(1)–N(2) $109.21(15)$; N(3)–C(16)–N(4) $113.12(15)$.

Le germoxyde de rhodium(I) **25** cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $P2_1/n$ (**Figure 17**) et le produit de complexation du germylène sur le rhodium **28** cristallise dans un système triclinique (**Figure 18**). Dans les deux cas, nous constatons la coordination d'un seul germylène sur le fragment ClRh(cod).

Le germanium adopte une géométrie tétraédrique relativement proche de celle des complexes **22** et **23** et le rhodium conserve sa géométrie plan carré (somme des angles égale à 359.61° et 359.71° pour **25** et **28** respectivement) mais est un peu plus déformée que dans le cas des complexes amidinates **24** et **28**. Les longueurs de liaison Rh–[centroïde cod] (1.986 et 2.102 Å pour **25** ; 2.068 et 1.998 Å pour **28**) sont du même ordre de grandeur que celles constatées dans des complexes NHC analogues^[65, 112]. La coordination du germylène ne modifie que très peu sa structure.

Un élément important est la longueur de la liaison germanium–rhodium. Les longueurs de liaison Ge–Rh (2.3505(4) et 2.4454(3) Å pour **25** et **28** respectivement) se situent entre une liaison covalente simple observée dans le cas d'un complexe germane/rhodium tétracarbonyle [(Rh(CO)₄(GePh₃)] (2.5061(4) Å)^[113] et une liaison de coordination observées dans le cluster de germylène/rhodium [Me₂Si(N*t*-Bu)₂Ge]₄RhCl (2.3366(9) et 2.3368(7) Å)^[93].

Le ligand amidinate reste coordonné au germanium avec un angle de chélation légèrement plus ouvert que dans le cas des autres germylènes pour **25** (68.02(11)°) et du même ordre pour **28** (65.11(7)°). Les groupements triméthylsilyles adoptent une conformation éclipsée indiquant une gêne stérique importante dans la molécule.

Les longueurs de liaison Ge–N sont légèrement plus courtes dans le cas de l'oxyde **25** (~ 0.1 Å) que dans le cas des germylènes mono ou bis(amidinate) **11** et **12** mais restent inchangées dans le cas de **28**. Les longueurs de liaison N–C du ligand chélaté sur le germanium (1.330(4), 1.328(4) Å pour **25** et 1.335(3), 1.320(3) Å pour **28**) se situent entre une liaison simple et double impliquant une forte délocalisation électronique sur le cycle^[94-95]. Il est aussi intéressant de noter que le plan de chélation (N-Ge-N) et le plan de coordination (Ge-Rh-Cl) sont presque perpendiculaires l'un à l'autre avec un angle de 79.68° pour **28** et est plus marqué dans le cas de **25** avec un angle entre ces deux plans de 89.28°, comme souvent observé dans les complexes de rhodium impliquant des NHC^[68, 112].

La longueur de liaison Ge–O (1.7337(3) Å) se situe entre une liaison Ge–O simple (1.790 (2) et 1.785 (2) Å) observé dans le cas de germanoxydes^[114] et une double liaison pour une germanone (1.646(2) Å)^[115].

Il s'agit ici des premiers complexes de rhodium(I) comportant un seul ligand germylène. La structure obtenue est en accord avec la configuration électronique d⁸ du rhodium et un complexe stable à 16 électrons de valence.

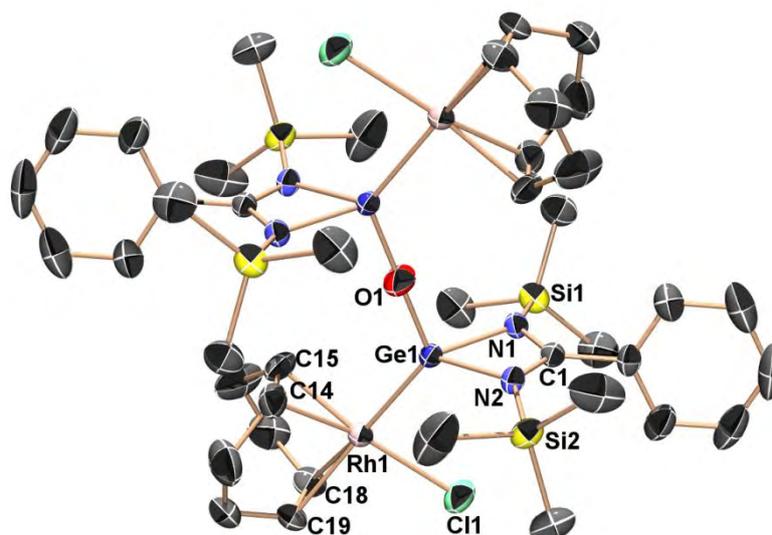


Figure 17 : Structure par diffraction des rayons X de **25** (ellipsoïdes à 50% de probabilité). Les atomes d'hydrogène n'ont pas été indiqués pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques : Ge(1)–N(1) 1.971(3); Ge(1)–N(2) 1.979(3); O(1)–Ge(1) 1.7337(3); Rh(1)–Ge(1) 2.3505(4); N(1)–C(1) 1.330(4); N(2)–C(1) 1.328(4); Rh(1)–Cl(1) 2.3566(10); Rh(1)–[centroïde C(14)–C(15)] 1.986; Rh(1)–[centroïde C(18)–C(19)] 2.102; C(14)–C(15) 1.384(6); C(18)–C(19) 1.362(6); N(1)–Ge(1)–N(2); 68.02(11); N(1)–Ge(1)–Rh(1) 121.71(8); N(2)–Ge(1)–Rh(1) 124.23(8); O(1)–Ge(1)–N(1) 102.13(8); O(1)–Ge(1)–N(2) 103.80(8); O(1)–Ge(1)–Rh(1) 123.154(18); N(1)–C(1)–N(2) 112.4(3); Ge(1)–Cl(1)–[centroïde C(18)–C(19)] 86.80; Ge(1)–[centroïde C(14)–C(15)]–[centroïde C(18)–C(19)] 96.11; Cl(1)–Ge(1)–[centroïde C(14)–C(15)] 86.00; Cl(1)–[centroïde C(18)–C(19)]–[centroïde C(14)–C(15)] 90.70.

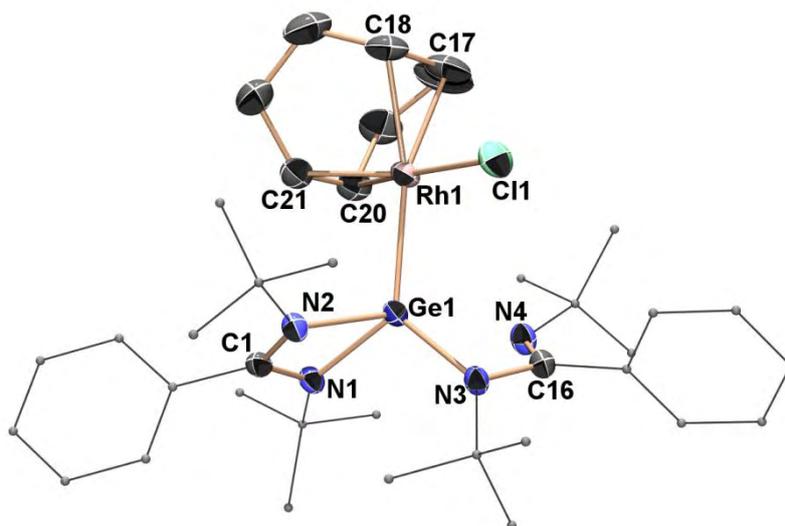


Figure 18 : Structure par diffraction des rayons X de **28** (ellipsoïdes à 50% de probabilité). Les atomes d'hydrogène et le solvant de cristallisation (diéthyl éther) n'ont pas été indiqués et les groupements phényles / *t*-butyles simplifiés pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques : Ge(1)–N(1) 1.9912(16); Ge(1)–N(2) 2.0436(17); Ge(1)–N(3) 1.8973(17); Ge(1)⋯N(4) 2.5680(18); N(1)–C(1) 1.335(3); N(2)–C(1) 1.320(3); N(3)–C(16) 1.396(3); N(4)–C(16) 1.278(3); Ge(1)–Rh(1) 2.4454(3); Cl(1)–Rh(1) 2.3547(6); Rh(1)–[centroïde C(17)–C(18)] 2.068; Rh(1)–[centroïde C(20)–C(21)] 1.998; C(17)–C(18) 1.376(4); C(20)–C(21) 1.393(4); N(1)–C(1)–N(2) 109.75(17); N(3)–C(16)–N(4) 114.16(18); N(1)–Ge(1)–N(2) 65.11(7); N(1)–Ge(1)–Rh(1) 121.81(5); N(2)–Ge(1)–Rh(1) 106.75(5); N(3)–Ge(1)–Rh(1) 127.56(5); Ge(1)–Cl(1)–[centroïde C(17)–C(18)] 88.90; Ge(1)–[centroïde C(20)–C(21)]–[centroïde C(17)–C(18)] 94.79; Cl(1)–Ge(1)–[centroïde C(20)–C(21)] 82.32; Cl(1)–[centroïde C(17)–C(18)]–[centroïde C(20)–C(21)] 93.70.

Le complexe **24**, cristallisant dans un système monoclinique de groupe d'espace Pn (**Figure 19**), présente une grande similitude structurale par rapport à son homologue **29** cristallisant dans un système triclinique $P2_1/m$ (**Figure 20**). Nous observons une parfaite coordination du ligand sur le rhodium qui présente une géométrie plan carré (somme des angles égale à 360°) légèrement déformée, le rhodium étant légèrement hors du plan moyen formé par les centroïdes des deux C=C du cod et les deux atomes d'azote (0.0297 et 0.0371 Å pour **24** et **29** respectivement). Les longueurs de liaison Rh–N sont du même ordre de grandeur (~ 2.1 Å) que celles observées dans la littérature^[94-95]. Les longueurs de liaison C–N de 1.341(5) et 1.318(4) Å pour **24** et 1.336(2) Å pour **29** sont plus petites que celles déjà décrites (1.351(2), 1.332(3) Å pour [ArNC(*t*-Bu)NAr]Rh(cod) ; 1.337(3), 1.353(3) Å pour

[ArNC(Ni-Pr₂)NAr]Rh(cod) ; 1.346(2), 1.350(2) Å pour [ArNC(NCy₂)NAr]Rh(cod) ; 1.536(9), 1.331(9) Å pour [PhNC(Ph)NPh]Rh(cod) avec Ar : 2,6-diisopropylphényle et Cy : cyclohexyle)^[94-95]. En ce qui concerne le ligand cod, les longueurs de liaison Rh–[centroïdes alcène] (2.003, 2.005 Å pour **24** et 2.011 Å pour **29**) sont elles aussi du même ordre que celles généralement observées^[94-95]. L'angle de chélation, de l'ordre de 63-64° reste dans la gamme des angles de chélation existants pour ces complexes (62.98(7)°, 63.54(8)°, 63.46° et 63.2(2)°, angles constatés pour les composés précédemment cités)^[94-95].

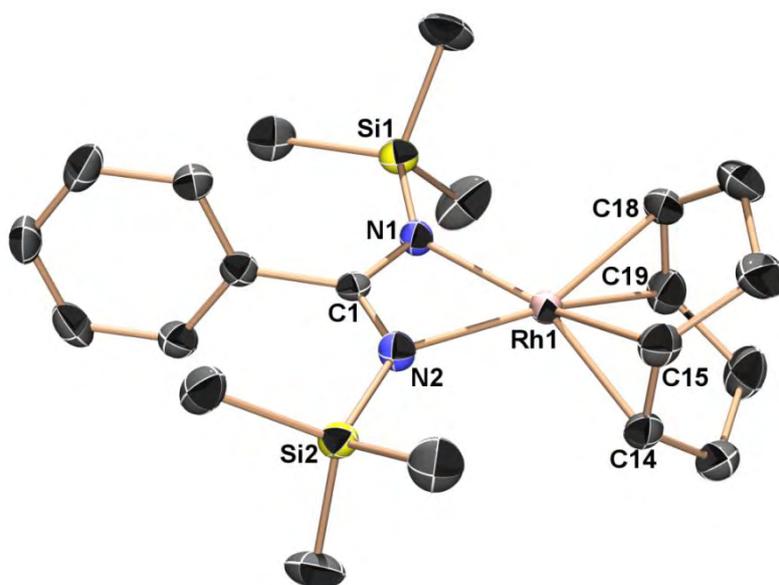


Figure 19 : Structure par diffraction des rayons X de **24** (ellipsoïdes à 50% de probabilité). Les atomes d'hydrogène n'ont pas été indiqués pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques : N(1)–C(1) 1.341(5); N(2)–C(1) 1.318(4); Rh(1)–N(1) 2.110(3); Rh(1)–N(2) 2.108(3); Rh(1)–[centroïde C(14)–C(15)] 2.003; Rh(1)–[centroïde C(18)–C(19)] 2.005; C(14)–C(15) 1.383(5); C(18)–C(19) 1.403(6); N(1)–C(1)–N(2) 114.4(3); N(1)–Rh(1)–N(2) 63.98(11); N(1)–[centroïde C(18)–C(19)]–[centroïde C(14)–C(15)] 85.32; N(2)–[centroïde C(14)–C(15)]–[centroïde C(18)–C(19)] 85.36; N(1)–N(2)–[centroïde C(14)–C(15)] 94.72; N(2)–N(1)–[centroïde C(18)–C(19)] 94.59.

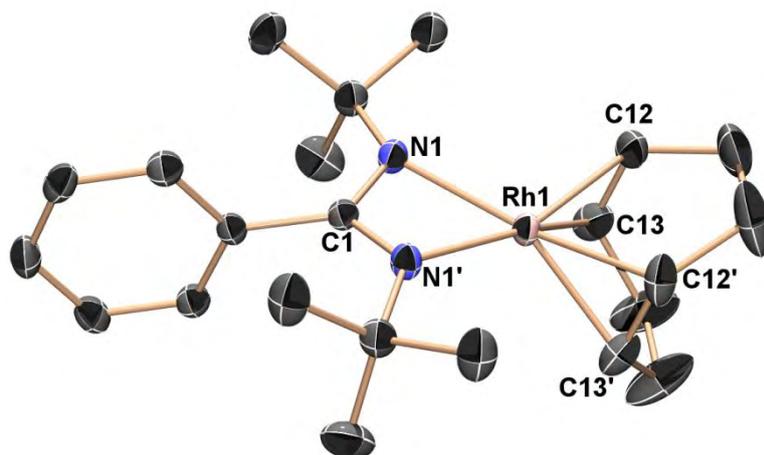


Figure 20 : Structure par diffraction des rayons X de **29** (ellipsoïdes à 50% de probabilité). Les atomes d'hydrogène n'ont pas été indiqués pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques : Rh(1)–N(1) 2.1030(16); N(1)–C(1) 1.336(2); Rh(1)–[centroïde C(12)–C(13)] 2.011; C(12)–C(13) 1.391(3); N(1)–C(1)–N(1)' 111.0(2); N(1)–Rh(1)–N(1)' 63.14(9); N(1)–[centroïde C(12)–C(13)]–[centroïde C(12)'–C(13)'] 85.02; N(1)'–N(1)–[centroïde C(12)–C(13)] 94.98.

III.4 Premiers résultats en synthèse de nano-objets :

III.4.1 Procédure générale :

Le but de la synthèse du germylène **12** s'est clairement inscrit dans une logique de baisse de température de décomposition (**Figure 7**). Ces expériences sont effectuées dans le mésitylène (5 mL), solvant ne pouvant pas interagir avec les ligands à la surface des particules, dans un réacteur (bouteille de Fisher-Porter) permettant de monter en pression. Nous avons effectué quatre expériences de décomposition avec deux conditions opératoires :

- ❖ La décomposition est réalisée durant six heures à 200 °C et la concentration en précurseur est de 0.017 mol/L.
 - Sans agent stabilisant,
 - En présence d'hexadécylamine (HDA),
 - En présence d'un polymère très utilisé : le polyvinylpyrrolidone (PVP).
- ❖ La décomposition est réalisée durant 26 heures à 160 °C.
 - En présence d'un mélange acide oléique / oleylamine.

III.4.2 En absence d'agent stabilisant :

En l'absence d'agent extérieur/stabilisant, aucune particule n'a été obtenue. Seules des structures mésoporeuses de très grandes tailles bien contrastées ont été obtenues (**Figure 21**). Il pourrait s'agir de structures constituées de germanium métallique.

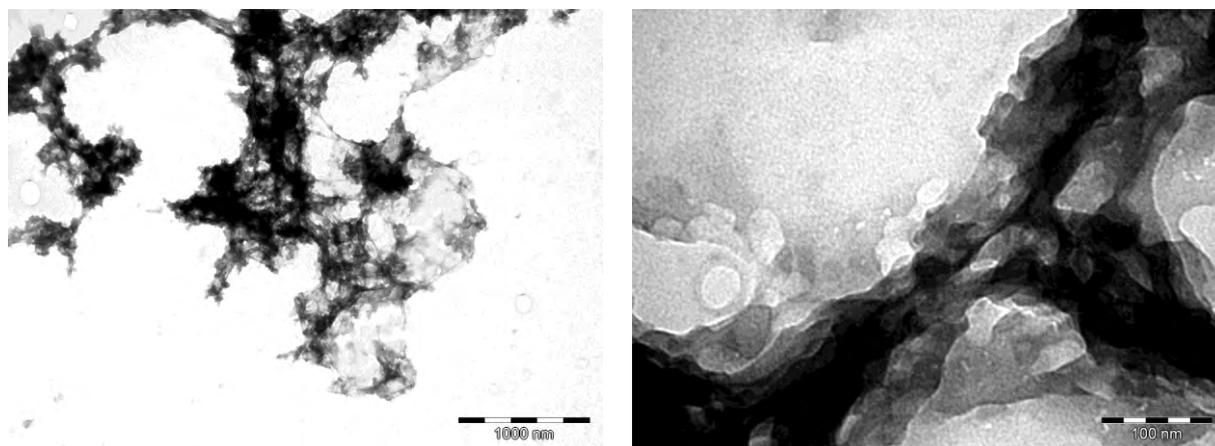


Figure 21 : Structures obtenues par décomposition thermique du germylène **12** à 200 °C en absence de stabilisant.

III.4.3 En présence d'hexadécylamine :

Compte tenu de la très grande taille des objets précédemment obtenus, nous avons décidé de travailler en ajoutant de l'hexadécylamine (HDA) en tant qu'agent stabilisant. Cette fois-ci, en présence d'un équivalent en HDA, nous avons obtenu des structures plus petites que précédemment (**Figure 22**). L'ajout de plusieurs équivalents en HDA ne conduit toutefois pas à des nanoparticules.

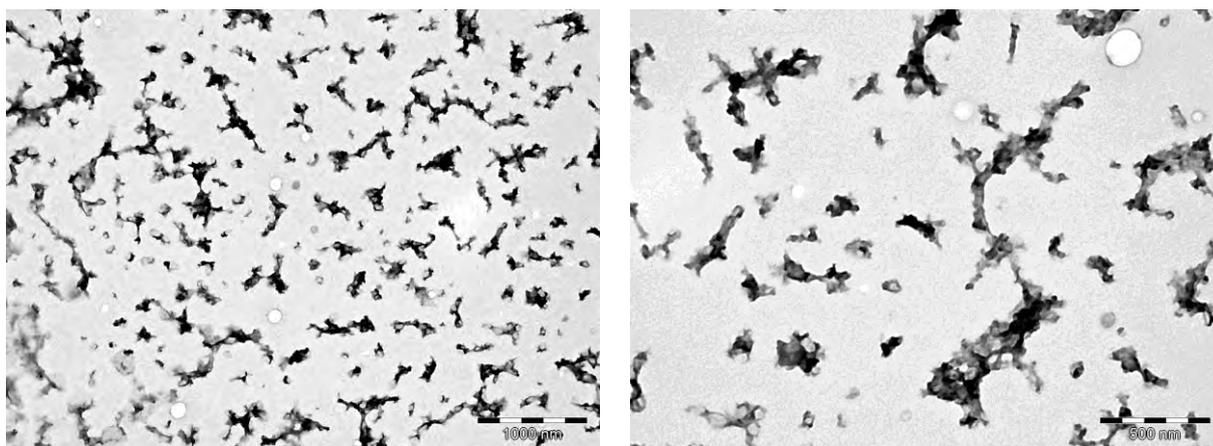


Figure 22 : Structures obtenues par décomposition thermique du germylène **12** à 200 °C en présence d'hexadécylamine.

Ainsi, en présence d'un agent à longue chaîne carbonée, il a été possible d'obtenir des structures plus petites. Ceci montre l'importance de l'ajout d'agent à longue chaîne carbonée dans le milieu.

III.4.4 En présence de polyvinylpyrrolidone (PVP) :

Dans la stratégie de stabilisation des nanoparticules, l'utilisation de polymères tels que le PVP^[116-120] permet d'obtenir des nanoparticules confinées dans des pores et stabilisées par coordination des hétéroatomes (O et N) à la surface des objets. En utilisant 20 mg de PVP (M ~ 360 000 g/mol), nous avons obtenu des objets bien contrastés pouvant être assimilés à de la matière inorganique, agglomérés sur ce qui pourrait être de la matière organique (**Figure 23**). Il est souvent utilisé des PVP de très hautes masses (M > 1 000 000 g/mol) pour stabiliser les particules. Néanmoins, nous n'avons pas pu nous procurer de telles masses et la plus

élevée accessible a conduit à des tailles élevées de l'ordre de 60-100 nm et des morphologies peu contrôlées.

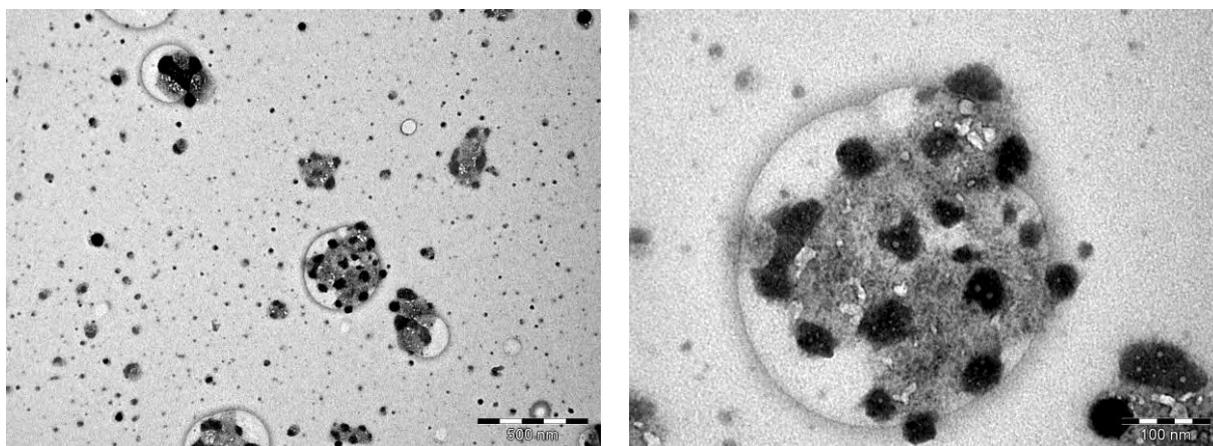


Figure 23 : Particules obtenues par décomposition de **12** à 200 °C en présence de PVP.

III.4.5 Utilisation d'un mélange surfactants :

L'utilisation d'un mélange 15:1 d'oleylamine (7.5 mmol) et d'acide oléique (0.5 mmol) dans le mésitylène en présence du germylène **12** (0.2 mmol) conduit, après 26 heures à 160 °C, à des particules sphériques de petite taille (2-5 nm de diamètre). Les analyses MET-HR (**Figure 24**) montrent que ces objets sont amorphes.

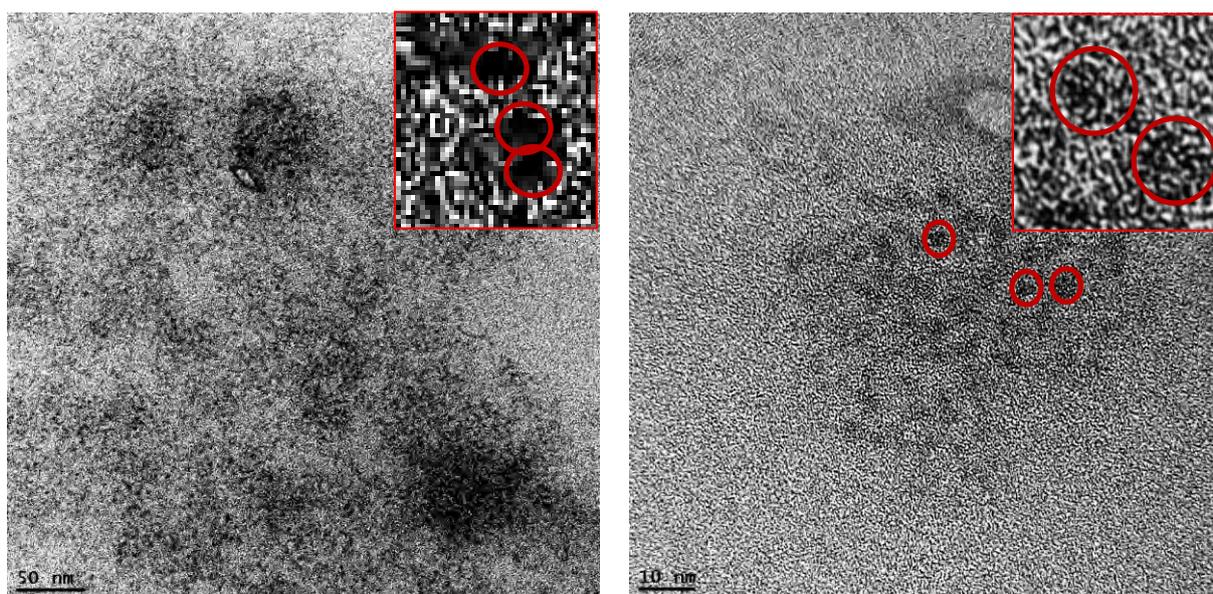


Figure 24 : MET-HR des particules obtenues par décomposition de **12** à 160 °C en présence d'un mélange acide oléique/oleylamine.

Conclusion

Nous avons présenté, dans ce chapitre, la synthèse de nouveaux germylènes à ligand amidinate. Nous avons obtenu de façon très sélective le chlorogermylène ou le germylène bis(amidinate) en modifiant uniquement la stœchiométrie de la réaction. C'est la première fois qu'une telle sélectivité est décrite. Nous avons également synthétisé et caractérisé les tous premiers bromo- et iodo-germylènes à ligand amidinate.

Leurs réactions vis-à-vis de l'oxydation par une *ortho*-quinone ont été étudiées et les cycloadduits parfaitement caractérisés. Le pouvoir σ -donneur du chlorogermylène a permis sa coordination sur des métaux de transition (W et Mo) ; les complexes correspondants ont été caractérisés par voie physico-chimique et les structures ont été parfaitement déterminées par diffraction des rayons X.

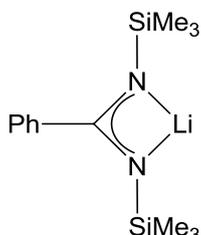
La réactivité de ces germylènes nous a amené à les tester dans les mêmes conditions que leurs homologues carbéniques (NHC). Néanmoins, l'action du chlorogermylène ou du germylène bis(amidinate) (SiMe_3) sur le dimère de rhodium $[\text{ClRh}(\text{cod})]_2$ n'a conduit, dans le meilleur des cas, qu'à un oxyde de germylène coordonné sur le rhodium.

La synthèse d'un nouveau germylène (*t*-Bu) a permis d'obtenir le produit de coordination désiré. Néanmoins, dans tous les cas, l'instabilité de ces adduits a entraîné un échange du ligand amidinate du germylène sur le rhodium. Ces produits ont tous été caractérisés par diffraction des rayons X et par les méthodes spectroscopiques usuelles.

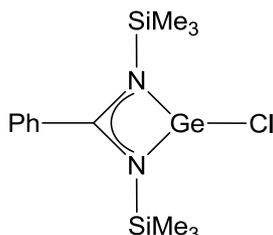
Le pouvoir σ -donneur du nouveau germylène a été évalué en utilisant la même méthodologie que celle utilisée pour les NHC, à partir des bandes d'absorption ν_{CO} du complexe de rhodium dicarbonylé obtenues par déplacement du ligand cod sous une pression de monoxyde de carbone. Il a ainsi été montré que les germylènes possèdent un pouvoir donneur équivalent voire supérieur à la majeure partie des carbènes connus à ce jour.

Par ailleurs, des premiers essais ont montré que le germylène bis(amidinate) peut former des nano-structures dans des conditions plus douces que les précurseurs aminotroponimines. L'utilisation d'un mélange acide oléique/oleylamine permet de conduire à des particules amorphes de petite tailles de morphologie sphérique. La suite de l'étude de décomposition en utilisant d'autres agents stabilisants est en cours au Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (Toulouse).

Partie expérimentale

Synthèse du phényl-bis(triméthylsilyl)amidinate de lithium **10** :

A une solution de bis(triméthylsilyl)amine (1.00 g, 6.20 mmol) dans 5 mL de diéthyl éther à 0 °C sont ajoutés 4.1 mL (6.50 mmol) de *n*-BuLi en solution dans l'hexane (1.60 mol/L). Après 2 heures à reflux, les solvants sont éliminés sous pression réduite et le solide blanc est mis en suspension dans 5 mL de diéthyl éther. A cette solution refroidie à -10 °C est ajoutée une solution de benzonitrile (0.64 g, 6.20 mmol) dans 7 mL de diéthyl éther. La solution est ramenée à température ambiante et laissée sous agitation magnétique durant 16 heures. Le lithien **10** est ensuite utilisé *in-situ*.

Synthèse du chlorogermylène à ligand amidinate **11** :

Une solution de lithien **10** (6.20 mmol) est ajoutée lentement à une solution de Cl₂Ge-dioxane (1.44 g, 6.20 mmol) dans 5 mL de diéthyl éther à -78 °C. Après 2h30 sous agitation magnétique à température ambiante, la solution est portée à reflux 4 heures avant que le solvant ne soit éliminé sous pression réduite. Le résidu obtenu est traité par 50 mL de toluène. Après filtration sur célite, la concentration du filtrat donne 2.20 g de chlorogermylène **11** sous forme d'un solide jaune. Des cristaux ont été obtenus dans un mélange toluène/THF à -190 °C puis -24 °C.

Rdt : 95%.

P_f = 60 °C.

RMN ¹H (C₆D₆, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -0.06 (s, 18H, Si-CH₃); 6.90-7.03 (m, 5H, C₆H₅).

RMN ¹³C (C₆D₆, 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.29 (Si-CH₃); 125.90 (C_o); 128.10 (C_m); 129.69 (C_p); 137.33 (C_i); 181.83 (C₆H₅-C).

RMN ²⁹Si (C₆D₆, 59.63 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 3.01 (NSi).

Masse (IE : 70 eV) m/z (%) : [M]⁺ = 372 (13%); [M - Cl]⁺ = 337 (6%); [M - GeCl]⁺ = 263 (13%); [Si(CH₃)₃]⁺ = 73 (100%).

Analyse élémentaire (C₁₃H₂₃ClGeN₂Si₂) :

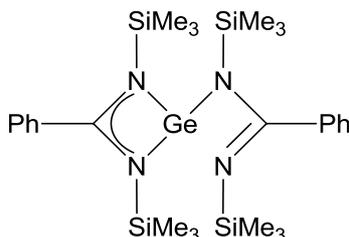
% Théorique : C = 42.02; H = 6.24; N = 7.54.

% Expérimental : C = 41.52; H = 6.19; N = 7.07.

Données cristallographiques :

| | | | |
|---------------------------------------|--|--|--------------------|
| Formule empirique | C ₁₃ H ₂₃ ClGeN ₂ Si ₂ | Coefficient d'absorption (mm ⁻¹) | 1.903 |
| Masse Molaire (g/mol) | 371.55 | F(000) | 768 |
| Température (K) | 193(2) | Taille du cristal (mm) | 0.60 x 0.15 x 0.15 |
| λ (Mo Kα) (Å) | 0.71073 | Domaine θ (deg.) | 5.16 - 28.28 |
| Système cristallin | Monoclinique | Domaines h k l | -16 ≤ h ≤ 16 |
| Groupe d'espace | P2 ₁ /c | | -14 ≤ k ≤ 14 |
| a (Å) | 12.4571(3) | | -19 ≤ l ≤ 19 |
| b (Å) | 10.7366(2) | Réflexions mesurées / Uniques | 34119 / 4602 |
| c (Å) | 14.8710(3) | R(int) | 0.0551 |
| α (deg.) | 90 | Complétion à θ (%) | 99.4 |
| β (deg.) | 110.1900(10) | Données / Restrictions / Paramètres | 4602 / 207 / 252 |
| γ (deg.) | 90 | Qualité de l'ajustement sur F ² | 1.221 |
| Volume (Å ³) | 1866.73(7) | R1, wR2 (I > 2(σ)I) | 0.0631, 0.1478 |
| Z | 4 | R1, wR2 (toutes les données) | 0.0825, 0.1538 |
| Densité calculée (g/cm ³) | 1.322 | Δρ final (max / min) (eÅ ⁻³) | 0.401 / -0.860 |

Synthèse du germylène bis(amidinate) **12 :**



0.45 g (2.07 mmol) de $\text{Cl}_2\text{Ge.dioxane}$ est ajouté à une solution de lithien **10** (4.10 mmol) dans 10 mL de diéthyl éther à $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Après 20 heures sous agitation magnétique à température ambiante, la solution est portée à reflux durant huit heures avant que le solvant ne soit éliminé sous pression réduite. Le résidu est traité par 30 mL de toluène. Après filtration sur célite, la solution jaune est concentrée sous pression réduite pour donner 1.22 g d'un solide collant identifié à **12**. Des cristaux ont été obtenus à $4\text{ }^\circ\text{C}$ dans le toluène.

Rdt : 98%.

RMN ^1H (C_6D_6 , 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.16 (s, 36H, Si- CH_3); 6.98-7.03 (m, 6H, C_mH et C_pH); 7.20 (dd, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.6\text{ Hz}$, $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 1.8\text{ Hz}$, 4H, C_oH).

RMN ^{13}C (C_6D_6 , 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 1.81 (Si- CH_3); 127.21 (C_o); 127.85 (C_m); 128.75 (C_p); 141.56 (C_i); 174.08 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}$).

RMN ^{29}Si (C_6D_6 , 59.63 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -1.01 (NSi).

Masse (IE : 70 eV) m/z (%) : $[\text{M}]^{++} = 600$ (12%); $[\text{M} - \text{CH}_3]^+ = 585$ (6%); $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+ = 73$ (100%).

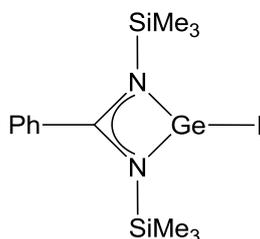
Analyse élémentaire ($\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{GeN}_4\text{Si}_4$) :

% Théorique : C = 52.08; H = 7.73; N = 9.34.

% Expérimental : C = 51.86; H = 8.42; N = 8.94.

Données cristallographiques :

| | | | |
|---------------------------------------|--|--|--|
| Formule empirique | C ₂₆ H ₄₆ GeN ₄ Si ₄ | Coefficient d'absorption (mm ⁻¹) | 1.043 |
| Masse Molaire (g/mol) | 599.62 | F(000) | 1272 |
| Température (K) | 193(2) | Taille du cristal (mm) | 0.30 x 0.18 x 0.08 |
| λ (Mo Kα) (Å) | 0.71073 | Domaine θ (deg.) | 5.17 - 28.28 |
| Système cristallin | Orthorhombique | Domaines h k l | -15 ≤ h ≤ 15 -16 ≤ k ≤ 17 -31 ≤ l ≤ 31 |
| Groupe d'espace | P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | Réflexions mesurées / Uniques | 56792 / 8489 R(int) = 0.0608 |
| a (Å) | 11.4651(2) | Complétion à θ (%) | 98.7 |
| b (Å) | 12.8058(2) | Données / Restrictions / Paramètres | 8489 / 0 / 328 |
| c (Å) | 23.5802(4) | Qualité de l'ajustement sur F ² | 0.991 |
| α (deg.) | 90 | R1, wR2 (I > 2(σ)I) | 0.0333, 0.0678 |
| β (deg.) | 90 | R1, wR2 (toutes les données) | 0.0484, 0.0727 |
| γ (deg.) | 90 | Δρ final (max / min) (eÅ ⁻³) | 0.331 / -0.193 |
| Volume (Å ³) | 3462.04(10) | | |
| Z | 4 | | |
| Densité calculée (g/cm ³) | 1.150 | | |

Synthèse du iodogermylène à ligand amidinate **13** :

Une solution de lithien **10** (6.20 mmol) est ajoutée lentement à une solution de I₂Ge (2.05 g, 6.25 mmol) dans 15 mL de diéthyl éther à -78 °C. Après 2h30 sous agitation magnétique à température ambiante, la solution est portée à reflux 4 heures avant que le solvant ne soit éliminé sous pression réduite. Le résidu est traité par 50 mL de toluène. La filtration sur célite puis la concentration du filtrat sous pression réduite donne 2.83 g d'un solide jaune identifié à **13**.

Rdt : 98%.

P_f : 82 °C.

RMN ¹H (C₆D₆, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -0.03 (s, 18H, Si-CH₃); 6.87-6.98 (m, 5H, C₆H₅).

RMN ^{13}C (C_6D_6 , 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.00 (Si- CH_3); 125.53 (C_o); 127.81 (C_m); 129.52 (C_p); 137.02 (C_i); 180.39 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}$).

RMN ^{29}Si (C_6D_6 , 59.63 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 4.04 (NSi).

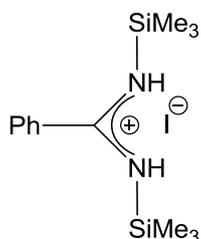
Masse (IE : 70 eV) m/z (%) : $[\text{M}]^+ = 464$ (1%); $[\text{M} - \text{I}]^+ = 337$ (25%); $[\text{M} - \text{GeI}]^+ = 263$ (17%); $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+ = 73$ (100%).

Analyse élémentaire ($\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{GeIN}_2\text{Si}_2$) :

% Théorique : C = 33.72; H = 5.01; N = 6.05.

% Expérimental : C = 33.93; H = 5.19; N = 5.45.

Les cristaux du produit de dégradation **14** ont pu être obtenus dans le toluène à température ambiante et à $-24\text{ }^\circ\text{C}$.



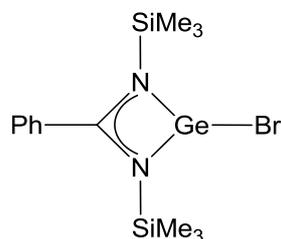
RMN ^1H (C_6D_6 , 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -0.10 (s, 18H, Si- CH_3); 6.79-6.83 (m, 2H, C_6H_5); 6.87-6.92 (m, 1H, C_6H_5); 6.96-6.98 (m, 2H, C_6H_5); 10.70 (s, 2H, NH).

RMN ^{13}C (C_6D_6 , 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.00 (Si- CH_3); 127.69 (C_o); 128.27 (C_m); 131.42 (C_p); 131.37 (C_i); 175.87 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}$).

Données cristallographiques :

| | | | |
|---------------------------------------|--|--|-------------------|
| Formule empirique | C ₁₃ H ₂₅ N ₂ Si ₂ , I | Coefficient d'absorption (mm ⁻¹) | 1.831 |
| Masse Molaire (g/mol) | 392.43 | F(000) | 792 |
| Température (K) | 193(2) | Taille du cristal (mm) | 0.3 x 0.14 x 0.04 |
| λ (Mo Kα) (Å) | 0.71073 | Domaine θ (deg.) | 1.44 - 30.72 |
| Système cristallin | Monoclinique | Domaines h k l | -21 ≤ h ≤ 13 |
| Groupe d'espace | P2 ₁ /c | | -16 ≤ k ≤ 17 |
| a (Å) | 14.721(13) | | -15 ≤ l ≤ 15 |
| b (Å) | 11.951(9) | Réflexions mesurées / Uniques | 18313 / 5780 |
| c (Å) | 11.025(10) | R(int) = 0.0404 | |
| α (deg.) | 90 | Complétion à θ (%) | 99.4 |
| β (deg.) | 105.510(23) | Données / Restrictions / Paramètres | 5780 / 2 / 175 |
| γ (deg.) | 90 | Qualité de l'ajustement sur F ² | 0.991 |
| Volume (Å ³) | 1869(3) | R1, wR2 (I > 2(σ)I) | 0.0421, 0.0877 |
| Z | 4 | R1, wR2 (toutes les données) | 0.0883, 0.1063 |
| Densité calculée (g/cm ³) | 1.395 | Δρ final (max / min) (eÅ ⁻³) | 1.695 / -1.019 |

Synthèse du bromogermylène à ligand amidinate **15 :**



A une suspension de chlorogermylène **11** (0.20 g, 0.54 mmol) dans 5 mL de toluène est ajouté 0.20 mL (1.50 mmol) de bromotriméthylsilane. Après 24 heures sous agitation magnétique à température ambiante, les produits volatils sont éliminés sous pression réduite pour donner 0.26 g d'un solide identifié à **15**. Des cristaux ont été obtenus dans le toluène à -24 °C.

Rdt : 100%.

P_f : 53 °C

RMN ¹H (C₆D₆, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -0.04 (s, 18H, Si-CH₃); 6.92-6.99 (m, 5H, C₆H₅).

RMN ¹³C (C₆D₆, 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.28 (Si-CH₃); 125.90 (C_o); 128.11 (C_m); 129.75 (C_p); 137.32 (C_i); 181.59 (C₆H₅-C).

RMN ^{29}Si (C_6D_6 , 59.63 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 3.47 (NSi).

Masse (IE : 70 eV) m/z (%) : $[\text{M}]^{++} = 416$ (32%); $[\text{M} - \text{Br}]^+ = 337$ (58%); $[\text{M} - \text{GeBr}]^+ = 263$ (16%); $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+ = 73$ (100%).

Analyse élémentaire ($\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{BrGeN}_2\text{Si}_2$) :

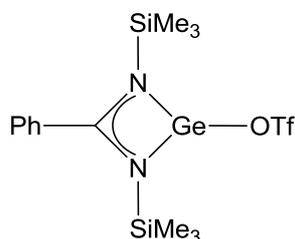
% Théorique : C = 37.53; H = 5.57; N = 6.73.

% Expérimental : C = 36.93; H = 5.23; N = 6.18.

Données cristallographiques :

| | | | |
|--------------------------------------|---|--|----------------------|
| Formule empirique | $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{BrGeN}_2\text{Si}_2$ | Coefficient d'absorption (mm^{-1}) | 3.817 |
| Masse Molaire (g/mol) | 416.01 | F(000) | 840 |
| Température (K) | 193(2) | Taille du cristal (mm) | 0.45 x 0.04 x 0.02 |
| λ (Mo $K\alpha$) (Å) | 0.71073 | Domaine θ (deg.) | 5.13 - 26.37 |
| Système cristallin | Monoclinique | Domaines h k l | $-15 \leq h \leq 15$ |
| Groupe d'espace | $P2_1/c$ | | $-13 \leq k \leq 13$ |
| a (Å) | 12.5760(6) | | $-18 \leq l \leq 18$ |
| b (Å) | 10.7725(6) | Réflexions mesurées / Uniques | 29815 / 3870 |
| c (Å) | 15.0109(8) | R(int) | 0.1011 |
| α (deg.) | 90 | Complétion à θ (%) | 99.2 |
| β (deg.) | 110.286(3) | Données / Restrictions / Paramètres | 3870 / 238 / 252 |
| γ (deg.) | 90 | Qualité de l'ajustement sur F^2 | 1.224 |
| Volume (Å ³) | 1907.46(17) | R1, wR2 ($I > 2(\sigma)I$) | 0.0587, 0.1341 |
| Z | 4 | R1, wR2 (toutes les données) | 0.0946, 0.1454 |
| Densité calculée (g/cm^3) | 1.449 | $\Delta\rho$ final (max / min) ($\text{e}\text{Å}^{-3}$) | 0.571 / -0.502 |

Synthèse du gerymlène triflate à ligand amidinate 16 :



0.11 mL (0.61 mmol) de triméthylsilyltriflate est ajouté à une solution de gerymlène chloré **11** (0.23 g, 0.61 mmol) dans 3 mL de diéthy éther. Après deux heures sous agitation magnétique, les produits volatils sont éliminés donnant une poudre blanche identifiée à **16**.

Rdt quantitatif.

P_f : 97 °C.

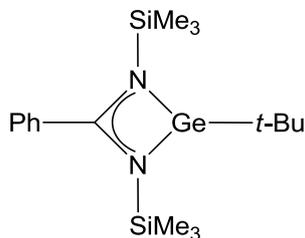
RMN ^1H (C_6D_6 , 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -0.08 (s, 18H, Si- CH_3); 6.87-6.98 (m, 3H, C_mH et C_pH); 7.02-7.05 (m, 2H, C_oH).

RMN ^{19}F (C_6D_6 , 282.40 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -77.75 (s, CF_3).

RMN ^{13}C (C_6D_6 , 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.00 (Si- CH_3); 119.97 (CF_3 , q, $^1J_{\text{CF}} = 317.5$ Hz); 125.88 (C_o); 128.32 (C_m); 130.46 (C_p); 136.46 (C_i); 175.31 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}$).

Masse (IE : 70 eV) m/z (%) : $[\text{M}]^{++} = 486$ (3%); $[\text{M} - \text{CH}_3]^+ = 471$ (49%); $[\text{M} - \text{OSO}_2\text{CF}_3]^+ = 372$ (31%); $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+ = 73$ (100%).

Synthèse du germylène *tert*butylé à ligand amidinate 17 :



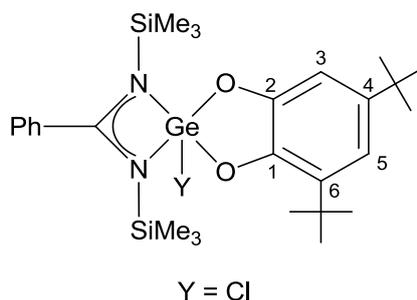
A une solution de chlorogermylène **11** (0.25 g, 0.67 mmol) dans 3 mL de diéthyl éther à -78 °C est ajouté 0.4 mL (0.68 mmol) de *t*-BuLi à 1.7 mol/L dans le pentane. Après 20 minutes à basse température, l'agitation magnétique est poursuivie 30 minutes à température ambiante avant que les solvants ne soient éliminés sous pression réduite. Après traitement du résidu par 7 mL de toluène et filtration, nous obtenons une huile orangée identifiée à **17**.

Rdt quantitatif.

RMN ^1H (C_6D_6 , 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -0.07 (s, 18H, Si- CH_3); 1.33 (s, 9H, C- CH_3); 6.90-7.01 (m, 3H, C_6H_5); 7.07-7.11 (m, 2H, C_6H_5).

RMN ^{13}C (C_6D_6 , 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.95 (Si- CH_3); 27.25 (C- CH_3); 32.23 (C- CH_3); 126.98 (C_o); 127.86 (C_m); 128.93 (C_p); 138.85 (C_i); 174.52 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}$).

Masse (IE : 70 eV) m/z (%) : $[\text{M}]^{++} = 394$ (3%); $[\text{M} - \text{C}(\text{CH}_3)_3]^+ = 337$ (35%); $[\text{M} - \text{GeC}(\text{CH}_3)_3]^+ = 263$ (82%); $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+ = 73$ (100%).

Synthèse du produit de cycloaddition **18** :

A une solution de chlorogermylène **11** (0.19 g, 0.51 mmol) dans 3 mL de toluène est ajoutée une solution de 3,5-di-*tert*-butylortho-quinone (0.11g, 0.51 mmol) dans 2 mL de toluène. La solution est laissée sous agitation magnétique durant 30 minutes avant d'évaporer le solvant sous pression réduite conduisant à la formation de 0.30 g d'une poudre beige identifiée à **18**. Des cristaux ont été obtenus dans un mélange toluène/pentane/THF à -24 °C.

Rdt : 99%.

P_f : 160 °C.

RMN ¹H (C₆D₆, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.07 (s, 18H, Si-CH₃); 1.33 (s, 9H, C₄-C(CH₃)₃); 1.66 (s, 9H, C₆-C(CH₃)₃); 6.77 (dd, ³J_{H-H} = 8.3 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.3 Hz, 2H, C_oH); 6.88 (t, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 2H, C_mH); 6.94-6.99 (m, 1H, C_pH); 7.05 (d, ⁴J_{H-H} = 2.3 Hz, 1H, C₅H); 7.25 (d, ⁴J_{H-H} = 2.3 Hz, 1H, C₃H).

RMN ¹³C (C₆D₆, 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.48 (Si-CH₃); 29.83 (C₆-C(CH₃)₃); 31.77 (C₄-C(CH₃)₃); 34.37 (C₄-C(CH₃)₃); 34.72 (C₆-C(CH₃)₃); 108.23 (C₃); 113.31 (C₅); 126.31 (C_o); 128.20 (C_m); 130.06 (C_p); 131.94 (C_i); 133.44 (C₆); 141.11 (C₄); 143.39 (C₁); 147.57 (C₂); 178.81 (C₆H₅-C).

RMN ²⁹Si (C₆D₆, 59.63 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 6.16 (NSi).

Masse (IE : 70 eV) m/z (%) : [M]⁺ = 592 (15%); [M - CH₃]⁺ = 577 (6%); [M - Cl]⁺ = 557 (1%); [Si(CH₃)₃]⁺ = 73 (100%).

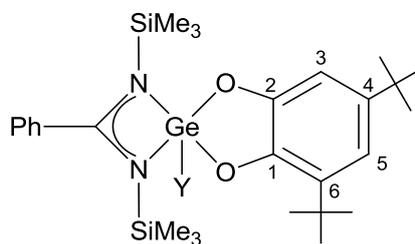
Analyse élémentaire (C₂₇H₄₃GeClN₂O₂Si₂) :

% Théorique : C = 54.79; H = 7.32; N = 4.73.

% Expérimental : C = 54.25; H = 7.15; N = 4.32.

Données cristallographiques :

| | | | |
|---------------------------------------|---|--|-------------------|
| Formule empirique | C ₂₇ H ₄₃ ClGeN ₂ O ₂ Si ₂ | Coefficient d'absorption (mm ⁻¹) | 1.157 |
| Masse Molaire (g/mol) | 591.85 | F(000) | 1248 |
| Température (K) | 193(2) | Taille du cristal (mm) | 0.36 x 0.2 x 0.18 |
| λ (Mo Kα) (Å) | 0.71073 | Domaine θ (deg.) | 5.13 - 25.34 |
| Système cristallin | Orthorhombique | Domaines h k l | -22 ≤ h ≤ 22 |
| Groupe d'espace | <i>Pna</i> 2 ₁ | | -17 ≤ k ≤ 17 |
| a (Å) | 18.8621(3) | | -13 ≤ l ≤ 13 |
| b (Å) | 14.8137(2) | Réflexions mesurées / Uniques | 29818 / 5632 |
| c (Å) | 11.2794(2) | R(int) = 0.0537 | |
| α (deg.) | 90 | Complétion à θ (%) | 98.9 |
| β (deg.) | 90 | Données / Restrictions / Paramètres | 5632 / 1 / 328 |
| γ (deg.) | 90 | Qualité de l'ajustement sur F ² | 1.019 |
| Volume (Å ³) | 3151.66(9) | R1, wR2 (<i>I</i> > 2(<i>σ</i>)) | 0.0326, 0.0718 |
| Z | 4 | R1, wR2 (toutes les données) | 0.0420, 0.0759 |
| Densité calculée (g/cm ³) | 1.247 | Δρ final (max / min) (eÅ ⁻³) | 0.436 / -0.257 |

Synthèse du produit de cycloaddition **19** :

A une solution de germylène bis(amidinate) **12** (0.27 g, 0.44 mmol) dans 4 mL de diéther est ajouté 0.10 g (0.44 mmol) de 3,5-di-*tert*-butylortho-quinone dans 3 mL de diéther. Après une heure sous agitation magnétique à température ambiante, la concentration de la solution sous pression réduite donne des cristaux verts identifiés à **19**.

Rdt quantitatif.

Pf : 170 °C.

RMN ¹H (C₆D₆, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -0.10 (s, 9H, Si-CH₃), 0.00 (s, 9H, Si-CH₃), 0.14 (s, 9H, Si-CH₃), 0.19 (s, 9H, Si-CH₃); 1.43 (s, 9H, C₄-C(CH₃)₃); 1.87 (s, 9H, C₆-C(CH₃)₃); 6.95-6.99 (m, 6H, C₆H₅); 7.01 (d, ⁴J_{H-H} = 2.3 Hz, 1H, C₅H); 7.21 (d, ⁴J_{H-H} = 2.2 Hz, 1H, C₃H); 7.26-7.32 (m, 3H, C₆H₅); 7.43-7.45 (m, 1H, C₆H₅).

RMN ^{13}C (C_6D_6 , 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.97, 1.45, 1.50, 1.68 (Si-CH₃); 31.81 (C₆-C(CH₃)₃); 31.94 (C₄-C(CH₃)₃); 34.32 (C₄-C(CH₃)₃); 35.01 (C₆-C(CH₃)₃); 109.31 (C₃); 111.39 (C₅); 126.24, 126.60, 126.75, 126.81, 127.94, 128.14, 128.34, 128.40, 128.93, 129.14 (C₆H₅); 131.33 (C₆); 136.15 et 136.30 (C_i); 138.92 (C₄); 147.62 (C₁); 149.77 (C₂); 176.57 et 178.14 (C₆H₅-C).

RMN ^1H (THF D₈, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -0.40 (s, 9H, Si-CH₃), -0.21 (s, 9H, Si-CH₃), 0.04 (s, 9H, Si-CH₃), 0.09 (s, 9H, Si-CH₃); 1.26 (s, 9H, C₄-C(CH₃)₃); 1.50 (s, 9H, C₆-C(CH₃)₃); 6.57 (d, $^4J_{\text{H-H}} = 2.3$ Hz, 1H, C₃H); 6.67 (d, $^4J_{\text{H-H}} = 2.3$ Hz, 1H, C₃H); 7.27-7.60 (m, 10H, C₆H₅).

RMN ^{13}C (THF D₈, 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 1.50, 1.99, 2.15 et 2.27 (Si-CH₃); 31.29 (C₆-C(CH₃)₃); 32.61 (C₄-C(CH₃)₃); 35.11 (C₄-C(CH₃)₃); 35.69 (C₆-C(CH₃)₃); 109.72 (C₃); 111.84 (C₅); 127.66, 128.15, 128.22, 128.92, 129.07, 129.13, 129.42, 129.46, 130.31, 130.61 (C₆H₅); 131.92 (C₆); 137.24 et 137.26 (C_i); 139.17 (C₄); 148.54 (C₁); 150.63 (C₂); 177.78 et 179.47 (C₆H₅-C).

RMN ^{29}Si (C_6D_6 , 59.63 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.42, 0.54, 1.10, 2.95 (NSi).

Masse (IE : 70 eV) m/z (%) : $[\text{M}]^{+} = 820$ (27%); $[\text{M} - \text{CH}_3]^{+} = 805$ (1%); $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NSi}(\text{CH}_3)_2)]^{+} = 557$ (1%); $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^{+} = 73$ (100%).

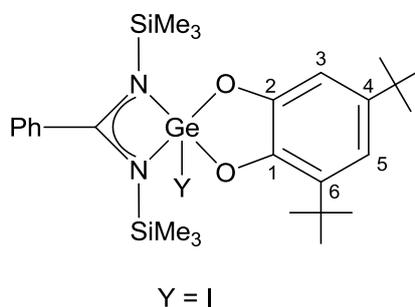
Masse Haute Résolution (IE) ($\text{C}_{40}\text{H}_{66}\text{O}_2\text{N}_4\text{Si}_4\text{Ge}$) : $[\text{M}]^{+}$

Calculée : 820.3484

Expérimentale : 820.3479.

Données cristallographiques :

| | | | |
|---------------------------------------|---|--|--------------------|
| Formule empirique | C ₄₀ H ₆₆ GeN ₄ O ₂ Si ₄ | Coefficient d'absorption (mm ⁻¹) | 0.773 |
| Masse Molaire (g/mol) | 819.92 | F(000) | 1752 |
| Température (K) | 193(2) | Taille du cristal (mm) | 0.30 x 0.06 x 0.02 |
| λ (Mo Kα) (Å) | 0.71073 | Domaine θ (deg.) | 5.12 - 26.37 |
| Système cristallin | Orthorhombique | Domaines h k l | -24 ≤ h ≤ 22 |
| Groupe d'espace | <i>Pna</i> 2 ₁ | | -26 ≤ k ≤ 26 |
| a (Å) | 19.9585(6) | | -14 ≤ l ≤ 14 |
| b (Å) | 21.4419(6) | Réflexions mesurées / Uniques | 72086 / 9718 |
| c (Å) | 11.2036(3) | R(int) = 0.1568 | |
| α (deg.) | 90 | Complétion à θ (%) | 99.1 |
| β (deg.) | 90 | Données / Restrictions / Paramètres | 9718 / 37 / 503 |
| γ (deg.) | 90 | Qualité de l'ajustement sur F ² | 1.009 |
| Volume (Å ³) | 4794.6(2) | R1, wR2 (<i>I</i> > 2(σ) <i>I</i>) | 0.0504, 0.0827 |
| Z | 4 | R1, wR2 (toutes les données) | 0.0997, 0.0982 |
| Densité calculée (g/cm ³) | 1.136 | Δρ final (max / min) (eÅ ⁻³) | 0.287 / -0.329 |

Synthèse du produit de cycloaddition **20** :

A une solution d'iodogermylène **13** (0.38 g, 0.83 mmol) dans 4 mL de toluène est ajoutée lentement une solution de 3,5-di-*tert*-butylortho-quinone (0.18 g, 0.83 mmol) dans 3 mL de toluène. La solution est laissée sous agitation magnétique durant 30 minutes. L'élimination du solvant sous pression réduite conduit à la formation de 0.56 g de poudre marron identifiée à **20**.

Rdt : 99%.

P_f : 77°C.

RMN ¹H (C₆D₆, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.10 (s, 18H, Si-CH₃); 1.33 (s, 9H, C₄-C(CH₃)₃); 1.70 (s, 9H, C₆-C(CH₃)₃); 6.79-6.80 (m, 2H, C_oH); 6.85-6.94 (m, 2H, C_mH); 6.99-7.03 (m, 1H, C_pH); 7.12 (d, ⁴J_{H-H} = 2.2 Hz, 1H, C₅H); 7.32 (d, ⁴J_{H-H} = 2.2 Hz, 1H, C₃H).

RMN ^{13}C (C_6D_6 , 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.66 (Si-CH₃); 29.92 (C₆-C(CH₃)₃); 31.74 (C₄-C(CH₃)₃); 34.39 (C₄-C(CH₃)₃); 34.79 (C₆-C(CH₃)₃); 108.27 (C₃); 113.50 (C₅); 126.34 (C₆); 128.16 (C_m); 129.95 (C_p); 132.09 (C_i); 133.55 (C₆); 141.22 (C₄); 143.31 (C₁); 147.48 (C₂); 177.68 (C₆H₅-C).

RMN ^{29}Si (C_6D_6 , 59.63 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 6.41 (NSi).

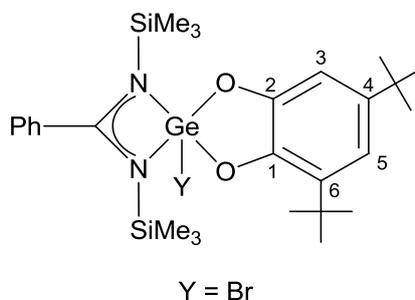
Masse (IE : 70 eV) m/z (%) : [M - I]⁺ = 557 (4%); [Si(CH₃)₃]⁺ = 73 (100%).

Analyse élémentaire (C₂₇H₄₃GeIN₂O₂Si₂) :

% Théorique : C = 47.46; H = 6.34; N = 4.10.

% Expérimental : C = 47.67; H = 6.41; N = 3.71.

Synthèse du produit de cycloaddition **21** :



A une solution de bromogermylène **15** (0.21 g, 0.50 mmol) dans 3 mL de toluène est ajouté lentement 0.11 g (0.50 mmol) de 3,5-di-*tert*-butylortho-quinone dans 3 mL de toluène. La solution jaune ainsi obtenue est laissée sous agitation magnétique 40 minutes avant que le solvant ne soit éliminé sous pression réduite donnant 0.32 g d'une poudre jaune-verte identifiée à **21**.

Rdt : 100%.

P_f : 154 °C.

RMN ^1H (C_6D_6 , 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.10 (s, 18H, Si-CH₃); 1.35 (s, 9H, C₄-C(CH₃)₃); 1.72 (s, 9H, C₆-C(CH₃)₃); 6.74-6.84 (m, 4H, C_oH, C_mH); 6.88-6.94 (m, 1H, C_pH); 7.12 (d, ⁴J_{H-H} = 2.3 Hz, 1H, C₅H); 7.33 (d, ⁴J_{H-H} = 2.3 Hz, 1H, C₃H).

RMN ^{13}C (C_6D_6 , 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.49 (Si-CH₃); 29.85 (C₄-C(CH₃)₃); 31.73 (C₆-C(CH₃)₃); 34.40 (C₆-C(CH₃)₃); 34.78 (C₄-C(CH₃)₃); 108.33 (C₃); 113.51 (C₅); 126.36 (C₆); 128.10 (C_m); 129.88 (C_p); 132.08 (C_i); 133.58 (C₆); 141.31 (C₄); 143.38 (C₁); 147.55 (C₂); 178.25 (C₆H₅-C).

RMN ^{29}Si (C_6D_6 , 59.63 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 6.20 (NSi).

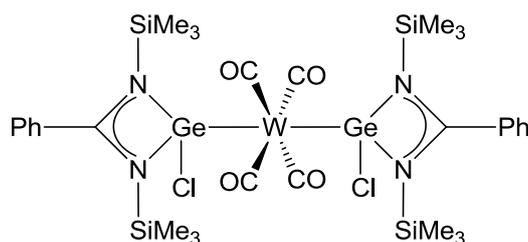
Masse (IE : 70 eV) m/z (%) : $[M]^{++} = 636$ (50%); $[M - CH_3]^+ = 621$ (21%); $[Si(CH_3)_3]^+ = 73$ (100%).

Analyse élémentaire (C₂₇H₄₃BrGeN₂O₂Si₂) :

% Théorique : C = 50.96; H = 6.81; N = 4.40.

% Expérimental : C = 50.92; H = 6.99; N = 4.22.

Synthèse du produit de complexation sur le tungstène 22 :



A une solution de chlorogermylène (0.40 g, 1.08 mmol) **11** dans 10 mL de THF à -78 °C est ajouté 0.22 g (0.54 mmol) de tétracarbonyl(1,5-cyclooctadiène)tungstène dans 10 mL de THF. Le mélange est chauffé à 60 °C durant 4 heures avant que l'évaporation du solvant sous pression réduite conduise à une poudre identifiée à **22**. Après traitement par 15 mL de toluène et filtration, le filtrat est refroidi à 4 °C et 0.12 g (0.12 mmol) de cristaux sont isolés.

Rdt : 22%.

P_f : 209 °C.

RMN ¹H (C₆D₆, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.14 (s, 36H, Si-CH₃); 6.82-6.86 (m, 4H, C₆H₅); 6.88-6.91 (m, 3H, C₆H₅); 6.95-6.99 (m, 3H, C₆H₅).

RMN ¹H (THF_{d8}, 500.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.10 (s, 36H, Si-CH₃); 7.49-7.51 (m, 4H, C₆H₅); 7.52-7.54 (m, 3H, C₆H₅); 7.56-7.57 (m, 3H, C₆H₅).

RMN ¹³C (THF_{d8}, 125.76 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -0.54 (Si-CH₃); 126.74 (C_o); 128.52 (C_m); 130.58 (C_p); 134.89 (C_i); 182.09 (C₆H₅-C); 210.37 (CO).

RMN ²⁹Si (THF_{d8}, 59.63 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 5.70 (NSi).

IR_{KBr} : ν_{CO} (1894 cm⁻¹).

Analyse élémentaire (C₃₀H₄₆Cl₂Ge₂N₄O₄Si₄W) :

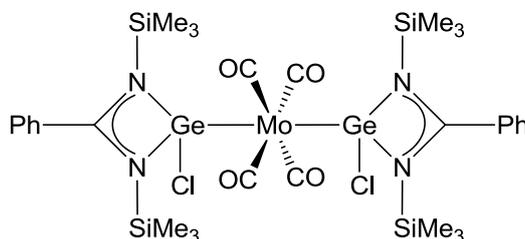
% Théorique : C = 34.68; H = 4.46; N = 5.39.

% Expérimental : C = 34.62; H = 4.41; N = 5.22.

Données cristallographiques :

| | | | |
|---------------------------------------|---|--|--------------------|
| Formule empirique | C ₃₀ H ₄₆ Cl ₂ Ge ₂ N ₄ O ₄ Si ₄ W | Coefficient d'absorption (mm ⁻¹) | 4.272 |
| Masse Molaire (g/mol) | 1039.00 | F(000) | 2056 |
| Température (K) | 193(2) | Taille du cristal (mm) | 0.25 x 0.20 x 0.05 |
| λ (Mo Kα) (Å) | 0.71073 | Domaine θ (deg.) | 5.12 - 30.03 |
| Système cristallin | Monoclinique | Domaines h k l | -41 ≤ h ≤ 41 |
| Groupe d'espace | C2/c | | -12 ≤ k ≤ 13 |
| a (Å) | 29.3454(5) | | -26 ≤ l ≤ 27 |
| b (Å) | 9.2756(2) | Réflexions mesurées / Uniques | 28508 / 6304 |
| c (Å) | 19.3970(3) | R(int) = 0.0459 | |
| α (deg.) | 90 | Complétion à θ (%) | 99.0 |
| β (deg.) | 124.3860(10) | Données / Restrictions / Paramètres | 6304 / 0 / 219 |
| γ (deg.) | 90 | Qualité de l'ajustement sur F ² | 1.013 |
| Volume (Å ³) | 4357.15(14) | R1, wR2 (I > 2(σ)I) | 0.0300, 0.0632 |
| Z | 4 | R1, wR2 (toutes les données) | 0.0451, 0.0688 |
| Densité calculée (g/cm ³) | 1.584 | Δρ final (max / min) (eÅ ⁻³) | 1.760 / -0.543 |

Synthèse du produit de complexation sur le molybdène 23 :



A une solution de (bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diène)tétracarbonylmolybdène (0.16 g, 0.54 mmol) dans 10 mL de THF à -78 °C est ajouté 0.40 g (1.08 mmol) de chlorogermylène **11** dans 10 mL de THF. Le mélange est chauffé à 60 °C durant 4 heures avant que l'évaporation du solvant sous pression réduite ne conduise à une poudre marron identifiée à **23**. Après traitement par 12 mL de toluène et filtration, le filtrat est placé à 4 °C donnant 0.12 g (0.13 mmol) de cristaux.

Rdt : 24%.

P_f : 140 °C.

RMN ¹H (C₆D₆, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.13 (s, 36H, Si-CH₃); 6.81-6.87 (m, 4H, C₆H₅); 6.89-6.92 (m, 3H, C₆H₅); 6.96-6.99 (m, 3H, C₆H₅).

RMN ¹H (THF_{d8}, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.10 (s, 36H, Si-CH₃); 7.49-7.51 (m, 4H, C₆H₅); 7.52-7.54 (m, 3H, C₆H₅); 7.55-7.56 (m, 3H, C₆H₅).

RMN ¹³C (THF_{d8}, 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -0.48 (Si-CH₃); 126.69 (C_o); 128.50 (C_m); 130.52 (C_p); 134.93 (C_i); 181.74 (C₆H₅-C); 210.22 (CO).

RMN ²⁹Si (THF_{d8}, 59.63 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 5.61 (NSi).

Masse (IE : 70 eV) m/z (%) : [M]⁺ = 952 (1%); [M - 2CO]⁺ = 896 (1%); [M - 3CO]⁺ = 868 (1%); [M - 4CO]⁺ = 840 (1%); [SiMe₃]⁺ = 73 (100%).

IR _{KBr} : ν_{CO} (1903 cm⁻¹).

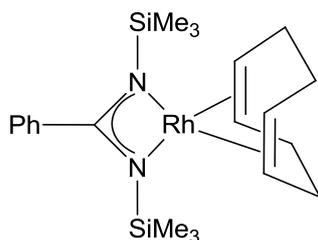
Analyse élémentaire (C₃₀H₄₆Cl₂Ge₂MoN₄O₄Si₄) :

% Théorique : C = 37.88; H = 4.87; N = 5.89.

% Expérimental : C = 38.34; H = 4.97; N = 5.71.

Données cristallographiques :

| | | | |
|---------------------------------------|---|--|--------------------|
| Formule empirique | C ₃₀ H ₄₆ Cl ₂ Ge ₂ MoN ₄ O ₄ Si ₄ | Coefficient d'absorption (mm ⁻¹) | 1.918 |
| Masse Molaire (g/mol) | 951.09 | F(000) | 1928 |
| Température (K) | 193(2) | Taille du cristal (mm) | 0.70 x 0.25 x 0.02 |
| λ (Mo Kα) (Å) | 0.71073 | Domaine θ (deg.) | 5.12 - 30.51 |
| Système cristallin | Monoclinique | Domaines h k l | -41 ≤ h ≤ 41 |
| Groupe d'espace | C2/c | | -13 ≤ k ≤ 13 |
| a (Å) | 29.3886(5) | | -27 ≤ l ≤ 27 |
| b (Å) | 9.2725(2) | Réflexions mesurées / Uniques | 34688 / 6623 |
| c (Å) | 19.4268(4) | R(int) | 0.0482 |
| α (deg.) | 90 | Complétion à θ (%) | 99.4 |
| β (deg.) | 124.4100(10) | Données / Restrictions / Paramètres | 6623 / 0 / 219 |
| γ (deg.) | 90 | Qualité de l'ajustement sur F ² | 1.008 |
| Volume (Å ³) | 4367.56(15) | R1, wR2 (I > 2(σ)I) | 0.0303, 0.0707 |
| Z | 4 | R1, wR2 (toutes les données) | 0.0480, 0.0787 |
| Densité calculée (g/cm ³) | 1.446 | Δρ final (max / min) (eÅ ⁻³) | 0.572 / -0.400 |

Synthèse du complexe de rhodium(I) amidinate **24** :

Une solution d'amidinolithien **10** (0.41 mmol) dans 1.4 mL de diéther est ajoutée lentement à une suspension de bis[chloro(1,5-cyclooctadiène)rhodium(I)] (0.10 g, 0.20 mmol) dans 5 mL de diéther à -78 °C. Après 10 minutes sous agitation magnétique, la solution est ramenée à température ambiante puis laissée sous agitation pendant 2 heures. Après filtration, le filtrat est concentré aux deux-tiers sous pression réduite donnant 0.11 g de cristaux jaunes de **24** à -24 °C.

Rdt : 77%.

P_f : 91 °C (déc.).

RMN ¹H (C₆D₆, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -0.15 (s, ²J_{H-Si} = 6.6 Hz, 18H, Si-CH₃); 1.50-1.57 (m, 4H, CH₂); 2.27-2.31 (m, 4H, CH₂); 4.42 (s, 4H, CH=); 6.85-6.94 (m, 3H, C₆H₅); 7.03-7.06 (m, 2H, C₆H₅).

RMN ¹³C (C₆D₆, 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 2.45 (¹J_{C-Si} = 56.6 Hz, Si-CH₃); 31.11 (CH₂); 76.46 (d, ¹J_{C-Rh} = 12.6 Hz, CH=); 126.34 (C_o); 128.02 (C_m); 128.32 (C_p); 142.68 (d ³J_{C-Rh} = 2.5 Hz, C_i); 187.84 (d, ²J_{C-Rh} = 5.0 Hz, C₆H₅-C).

RMN ²⁹Si (C₆D₆, 59.63 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 2.70 (²J_{Si-Rh} = 0.9 Hz, Si).

Masse (IE : 70 eV) m/z (%) : [M]⁺ = 474 (58%); [M - CH₃]⁺ = 459 (29%); [Si(CH₃)₃] = 73 (100%).

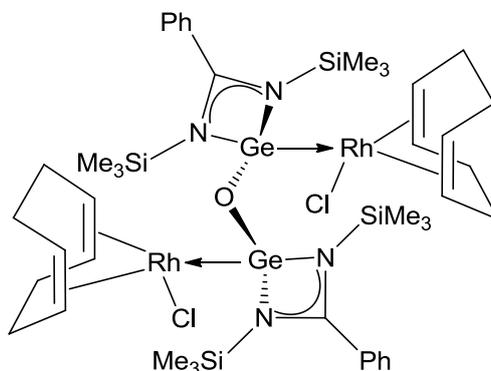
Masse Haute Résolution (IC : CH₄) (C₂₁H₃₅N₂RhSi₂) :

Calculée : 474.1394.

Expérimentale : 474.1374.

Données cristallographiques :

| | | | |
|---------------------------------------|--|--|--|
| Formule empirique | C ₂₁ H ₃₅ N ₂ RhSi ₂ | Coefficient d'absorption (mm ⁻¹) | 0.870 |
| Masse Molaire (g/mol) | 474.60 | F(000) | 992 |
| Température (K) | 193(2) | Taille du cristal (mm) | 0.40 x 0.18 x 0.12 |
| λ (Mo Kα) (Å) | 0.71073 | Domaine θ (deg.) | 5.11 - 30.51 |
| Système cristallin | Monoclinique | Domaines h k l | -9 ≤ h ≤ 9 -13 ≤ k ≤ 13 -49 ≤ l ≤ 49 |
| Groupe d'espace | <i>Pn</i> | Réflexions mesurées / Uniques | 34029 / 13075 R(int) = 0.0406 |
| a (Å) | 6.6791(2) | Complétion à θ (%) | 99.1 |
| b (Å) | 9.7861(4) | Données / Restrictions / Paramètres | 13075 / 2 / 481 |
| c (Å) | 34.6517(13) | Qualité de l'ajustement sur F ² | 1.024 |
| α (deg.) | 90 | R1, wR2 (<i>I</i> > 2(σ) <i>I</i>) | 0.0382, 0.0681 |
| β (deg.) | 94.379(2) | R1, wR2 (toutes les données) | 0.0491, 0.0715 |
| γ (deg.) | 90 | Δρ final (max / min) (eÅ ⁻³) | 0.543 / -0.764 |
| Volume (Å ³) | 2258.30(14) | | |
| Z | 4 | | |
| Densité calculée (g/cm ³) | 1.396 | | |

Synthèse du germyloxyde de rhodium(I) **25** :

Une solution **12** (0.20 g, 0.33 mmol) dans 1.5 mL de toluène à -70 °C est ajoutée lentement à une suspension de bis[chloro(1,5-cyclooctadiène)rhodium(I)] (0.08 g, 0.17 mmol) dans 1.5 mL de toluène à -70 °C. Après 2 heures sous agitation magnétique à basse température, la solution laissée sous agitation magnétique 1 heure à température ambiante. Le solvant est éliminé sous pression réduite et le résidu traité par du pentane. Après filtration, la solution est placée à 4 °C donnant des cristaux de **24** (80%) et **25** (20%).

RMN ¹H (C₆D₆, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -0.15 (36H, Si-CH₃); 1.35 (s, 8H, CH₂); 2.19-2.21 (m, 8H, CH₂); 5.51 (s, 8H, CH=); 6.88-7.07 (m, 10H, C₆H₅).

RMN ^{13}C (C_6D_6 , 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 2.45 (Si- CH_3); 33.61 (CH_2); 96.03 ($\text{CH}=\text{}$); 126.43 (C_o); 128.14 (C_m); 128.62 (C_p); 139.03 (C_i); 163.42 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}$).

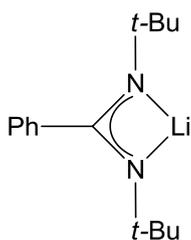
RMN ^{29}Si (C_6D_6 , 59.63 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 2.70 (Si).

IR C_6D_6 : ν_{GeO} (839 cm^{-1}).

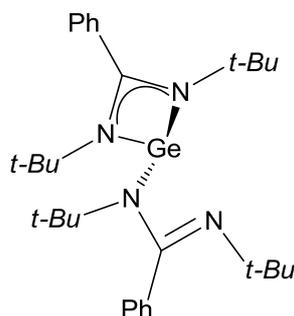
Données cristallographiques :

| | | | |
|--------------------------------|---|---|----------------------|
| Formule empirique | $\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{Cl}_2\text{Ge}_2\text{N}_4\text{ORh}_2\text{Si}_4$ | Coefficient d'absorption (mm^{-1}) | 1.985 |
| Masse Molaire (g/mol) | 1181.28 | F(000) | 1204 |
| Température (K) | 193(2) | Taille du cristal (mm) | 0.26 x 0.04 x 0.03 |
| λ (Mo K α) (Å) | 0.71073 | Domaine θ (deg.) | 5.11 - 28.28 |
| Système cristallin | Monoclinique | Domaines h k l | $-8 \leq h \leq 14$ |
| Groupe d'espace | $P2_1/n$ | | $-20 \leq k \leq 20$ |
| a (Å) | 10.9112(4) | | $-20 \leq l \leq 20$ |
| b (Å) | 15.7314(5) | Réflexions mesurées / Uniques | 22484 / 6439 |
| c (Å) | 15.2579(6) | R(int) | 0.0530 |
| α (deg.) | 90 | Complétion à θ (%) | 99.0 |
| β (deg.) | 92.178(2) | Données / Restrictions / Paramètres | 6439 / 0 / 265 |
| γ (deg.) | 90 | Qualité de l'ajustement sur F^2 | 1.010 |
| Volume (Å 3) | 2617.10(16) | R1, wR2 ($I > 2(\sigma)I$) | 0.0384, 0.0789 |
| Z | 2 | R1, wR2 (toutes les données) | 0.0733, 0.0913 |
| Densité calculée (g/cm 3) | 1.499 | $\Delta\rho$ final (max / min) (eÅ $^{-3}$) | 0.684 / -0.491 |

Synthèse du phényl-bis(*tert*-butyl)amidinate de lithium **26 :**



A une solution de di-*tert*-butylcarbodiimide dégazée (1.00 g, 6.4 mmol) dans 40 mL de diéthyl éther à $-78\text{ }^\circ\text{C}$ sont ajoutés goutte à goutte 3.6 mL (6.4 mmol) de PhLi en solution dans le dibutyl éther (1.8 mol/L). La solution est laissée sous agitation magnétique pendant 4 heures à température ambiante avant que le lithien **26** ne soit utilisé *in-situ*.

Synthèse du germylène bis(amidinate) **27** :

A la solution de lithien **26** (6.4 mmol) dans 40 mL de diéther à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ est ajouté 0.75 g (3.2 mmol) de $\text{Cl}_2\text{Ge}\cdot\text{dioxane}$. La solution est portée à reflux durant 4 heures puis laissée sous agitation magnétique à température ambiante une nuit puis portée à reflux durant 4 heures. Les solvants sont éliminés sous pression réduite et le résidu traité par 60 mL de pentane. Après filtration sur célite, le filtrat est concentré à moitié et placé à $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour cristallisation donnant 0.92 g (1.72 mmol) de germylène **27**.

Rdt : 54%.

P_f : $128\text{ }^{\circ}\text{C}$.

RMN ^1H (C_6D_6 , 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 1.33 (s, 36H, C- CH_3); 7.01-7.03 (m, 6H, C_6H_6); 7.23-7.26 (m, 4H, C_6H_6).

RMN ^{13}C (C_6D_6 , 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 32.87 (C- CH_3); 54.57 (C- CH_3); 127.14 (C_o); 128.06 (C_p); 129.82 (C_m); 139.79 (C_i); 163.55 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}$).

RMN ^1H (THF_{d8} , 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 1.17 (s, 36H, C- CH_3); 7.33 (s, 10H, C_6H_6).

RMN ^{13}C (THF_{d8} , 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 33.10 (C- CH_3); 55.11 (C- CH_3); 127.91 (C_o); 129.14 (C_p); 130.55 (C_m); 140.35 (C_i); 164.33 (Ph-C).

Masse (IE : 70 eV) m/z (%) : $[\text{M}]^+ = 536$ (8%); $[\text{M} - \text{C}(\text{CH}_3)_3]^+ = 479$ (9%); $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NC}(\text{CH}_3)_3)_2]^+ = 305$ (33%); $[\text{C}(\text{CH}_3)_3] = 57$ (100%).

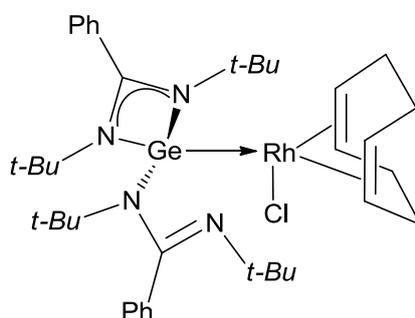
Analyse élémentaire ($\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{GeN}_4$) :

% Théorique : C = 67.31; H = 8.66; N = 10.47.

% Expérimental : C = 66.43; H = 8.79; N = 10.16.

Données cristallographiques :

| | | | |
|---------------------------------------|--|--|--|
| Formule empirique | C ₃₀ H ₄₆ GeN ₄ | Coefficient d'absorption (mm ⁻¹) | 1.038 |
| Masse Molaire (g/mol) | 535.3 | F(000) | 1144 |
| Température (K) | 193(2) | Taille du cristal (mm) | 0.10 x 0.30 x 0.36 |
| λ (Mo Kα) (Å) | 0.71073 | Domaine θ (deg.) | 5.11 - 28.22 |
| Système cristallin | Monoclinique | Domaines h k l | -20 ≤ h ≤ 15 -22 ≤ k ≤ 22 -15 ≤ l ≤ 15 |
| Groupe d'espace | P2 ₁ /c | Réflexions mesurées / Uniques | 26440 / 7378 R(int) = 0.0372 |
| a (Å) | 15.2080(4) | Achèvement jusqu'à θ (%) | 98.9 |
| b (Å) | 16.8659(6) | Données / Restrictions / Paramètres | 7378 / 0 / 328 |
| c (Å) | 11.8154(4) | Qualité de l'ajustement sur F ² | 1.012 |
| α (deg.) | 90 | R1, wR2 (I > 2(σ)I) | 0.0339, 0.0800 |
| β (deg.) | 94.9990(10) | R1, wR2 (toutes les données) | 0.0556, 0.0887 |
| γ (deg.) | 90 | Δρ final (max / min) (eÅ ⁻³) | 0.377 / -0.246 |
| Volume (Å ³) | 3019.08(17) | | |
| Z | 4 | | |
| Densité calculée (g/cm ³) | 1.178 | | |

Synthèse du produit de complexation du germylène bis(amidinate) sur le rhodium(I) **28** :

A une solution de bis[chloro(1,5-cyclooctadiène)rhodium(I)] (0.07 g, 0.13 mmol) dans 4 mL de diéthyl éther à -78 °C est ajoutée une solution de germylène bis(amidinate) **27** (0.14 g, 0.26 mmol) dans 4 mL de diéthyl éther à -78 °C. Après 45 minutes, la solution est ramenée à température ambiante et laissée sous agitation magnétique 45 minutes. La filtration et la concentration du filtrat aux deux tiers conduisent à 0.10 g de cristaux orange identifiés à **28**.

Rdt : 49%.

P_f : 91 °C.

RMN ^1H (THF_{d8}, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 1.26 (s, 18H, C-CH₃); 1.44 (s, 18H, C-CH₃); 1.76-1.88 (m, 4H, CH₂); 2.25-2.48 (m, 4H, CH₂); 4.20 (s, 2H, CH=); 4.95 (s, 2H, CH=); 7.21-7.45 (m, 10H, C₆H₅).

RMN ^{13}C (THF_{d8}, 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 29.49 (CH₂); 33.24, 34.01 (C-CH₃); 55.10 (C-CH₃); 94.22 (CH=); 128.34, 128.44, 129.13 (C_o, C_m, C_p); 141.56 (C_i); 166.74 (C₆H₅-C).

RMN ^1H (THF_{d8}, 400.13 MHz) (193 K) : δ (ppm) = 1.22 (s, 9H, C-CH₃); 1.24 (s, 9H, C-CH₃); 1.42 (s, 9H, C-CH₃); 1.45 (s, 9H, C-CH₃); 1.74-1.89 (m, 4H, CH₂); 2.30-2.46 (m, 4H, CH₂); 3.58 (s, 1H, CH=); 4.15 (s, 1H, CH=); 4.86 (s, 1H, CH=); 4.94 (s, 1H, CH=); 7.33-7.40 (m, 6H, C₆H₅); 7.45-7.48 (m, 6H, C₆H₅).

RMN ^{13}C (THF_{d8}, 100.61 MHz) (193 K) : δ (ppm) = 29.44, 29.55 (CH₂); 32.80, 32.88, 33.65, 33.89 (C-CH₃); 54.63, 55.04, 55.26, 57.34 (C-CH₃); 93.73, 94.02 (CH=); 127.22, 128.17, 128.44, 128.92, 129.01, 129.49, 129.87, 130.56, 130.66, 130.77 (C_o, C_m, C_p); 136.07, 139.53 (C_i); 166.29, 166.86 (C₆H₅-C).

Masse (IE : 70 eV) m/z (%) : [M - C₆H₅C[NC(CH₃)₃]₂]⁺ = 551 (1%); [{"C₆H₅C[NC(CH₃)₃]₂}Ge]⁺ = 536 (1%); [*t*-Bu]⁺ = 57 (100%).

Analyse élémentaire (C₃₈H₅₈ClGeN₄Rh) :

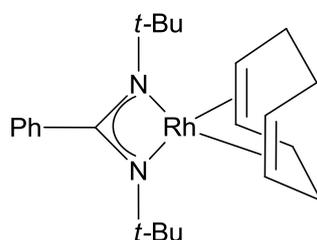
% Théorique : C = 58.37; H = 7.48; N = 7.17.

% Expérimental : C = 57.12; H = 7.06; N = 6.45.

Données cristallographiques :

| | | | |
|---------------------------------------|---|--|--------------------|
| Formule empirique | C ₃₈ H ₅₈ ClGeN ₄ Rh, C ₄ H ₁₀ O | Coefficient d'absorption (mm ⁻¹) | 1.185 |
| Masse Molaire (g/mol) | 855.95 | F(000) | 900 |
| Température (K) | 193(2) | Taille du cristal (mm) | 0.28 x 0.08 x 0.06 |
| λ (Mo Kα) (Å) | 0.71073 | Domaine θ (deg.) | 5.15 - 26.37 |
| Système cristallin | Triclinique | Domaines h k l | -14 ≤ h ≤ 14 |
| Groupe d'espace | <i>P</i> $\bar{1}$ | | -16 ≤ k ≤ 16 |
| a (Å) | 11.7561(5) | | -17 ≤ l ≤ 17 |
| b (Å) | 13.3498(6) | Réflexions mesurées / Uniques | 37198 / 8662 |
| c (Å) | 13.6919(6) | R(int) = 0.0252 | |
| α (deg.) | 87.584(2) | Achèvement jusqu'à θ (%) | 98.9 |
| β (deg.) | 86.103(2) | Données / Restrictions / Paramètres | 8662 / 160 / 496 |
| γ (deg.) | 87.405(2) | Qualité de l'ajustement sur F ² | 1.050 |
| Volume (Å ³) | 2140.02(16) | R1, wR2 (<i>I</i> > 2(σ) <i>I</i>) | 0.0270, 0.0694 |
| Z | 2 | R1, wR2 (toutes les données) | 0.0317, 0.0723 |
| Densité calculée (g/cm ³) | 1.328 | Δρ final (max / min) (eÅ ⁻³) | 0.725 / -0.469 |

Synthèse du complexe de rhodium(I) amidinate **29 :**



A une solution de bis[chloro(1,5-cyclooctadiène)rhodium(I)] (0.10 g, 0.20 mmol) dans 5 mL de diéthyl éther à -78 °C est ajoutée une solution d'amidinolithien **26** (0.40 mmol). Après 10 minutes, la solution est ramenée à température ambiante et laissée sous agitation magnétique durant 1h30. Après concentration du solvant sous pression réduite, le résidu est traité par 8 mL de toluène. Après filtration, le filtrat est concentré sous pression réduite donnant 0.13 g d'une poudre jaune identifiée à **29**. Des cristaux jaunes sont obtenus à température ambiante dans une solution saturée de toluène.

Rdt : 75%.

P_f : 185 °C (déc.).

RMN ¹H (C₆D₆, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.92 (s, C-CH₃); 1.56-1.64 (m, 4H, CH₂); 2.30-2.35 (m, 4H, CH₂); 4.66 (s, 4H, CH=); 6.86-6.94 (m, 3H, C₆H₅); 7.21-7.25 (m, 2H, C₆H₅).

RMN ¹³C (C₆D₆, 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 31.11 (CH₂); 33.17 (C-CH₃); 55.34 (d, ²J_{C-Rh} = 1.8 Hz, C-CH₃); 75.35 (d, ¹J_{C-Rh} = 12.4 Hz, CH=); 126.74 (C_o); 128.05 (C_p); 130.37 (C_m); 139.67 (d, ³J_{C-Rh} = 2.0 Hz, C_i); 179.76 (d, ²J_{C-Rh} = 1.0 Hz, C₆H₅-C).

Masse (IE : 70 eV) m/z (%) : [M]⁺ = 442 (46%); [M - 2C(CH₃)₃]⁺ = 328 (22%); [C(CH₃)₃]⁺ = 57 (100%).

Masse Haute Résolution (IC : CH₄) (C₂₃H₃₅N₂Rh) : [M]⁺

Calculée : 442.1855.

Expérimentale : 442.1874.

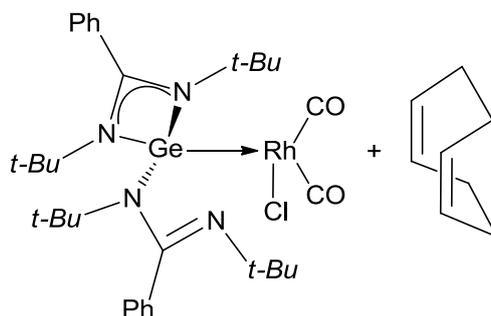
Masse Haute Résolution (IC : CH₄) (C₂₃H₃₆N₂Rh) : [M+1]⁺

Calculée : 443.1934.

Expérimentale : 442.1941.

Données cristallographiques :

| | | | |
|---------------------------------------|---|--|--------------------|
| Formule empirique | C ₂₃ H ₃₅ N ₂ Rh | Coefficient d'absorption (mm ⁻¹) | 0.837 |
| Masse Molaire (g/mol) | 442.44 | F(000) | 464 |
| Température (K) | 193(2) | Taille du cristal (mm) | 0.22 x 0.08 x 0.04 |
| λ (Mo Kα) (Å) | 0.71073 | Domaine θ (deg.) | 5.36 - 28.28 |
| Système cristallin | Monoclinique | Domaines h k l | -9 ≤ h ≤ 8 |
| Groupe d'espace | P2 ₁ /m | | -18 ≤ k ≤ 18 |
| a (Å) | 6.8114(6) | | -14 ≤ l ≤ 14 |
| b (Å) | 13.7680(13) | Réflexions mesurées / Uniques | 10898 / 2639 |
| c (Å) | 11.0049(9) | | R(int) = 0.0314 |
| α (deg.) | 90 | Achèvement jusqu'à θ (%) | 99.1 |
| β (deg.) | 92.509(3) | Données / Restrictions / Paramètres | 2639 / 0 / 133 |
| γ (deg.) | 90 | Qualité de l'ajustement sur F ² | 1.056 |
| Volume (Å ³) | 1031.04(16) | R1, wR2 (I > 2(σ)I) | 0.0273, 0.0679 |
| Z | 2 | R1, wR2 (toutes les données) | 0.0319, 0.0709 |
| Densité calculée (g/cm ³) | 1.425 | Δρ final (max / min) (eÅ ⁻³) | 0.571 / -0.545 |

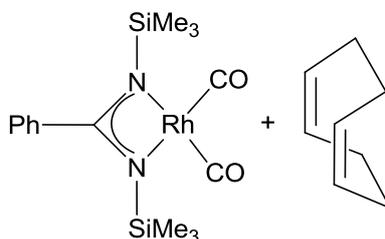
Synthèse du produit de carbonylation **30** :

L'action d'une pression de CO (3 bars) dans un tube RMN à valve de J. Young contenant une solution de **28** dans le THF_{d8} à -80 °C conduit quantitativement à **30**.

RMN ¹H (THF_{d8}, 400.13 MHz) (193 K) : δ (ppm) = 1.27 (s, 9H, C-CH₃); 1.31 (s, 9H, C-CH₃); 1.35 (s, 9H, C-CH₃); 1.37 (s, 9H, C-CH₃); 2.33 (s, 8H, CH₂ cod libre); 5.50 (s, 4H, CH= cod libre); 7.31-7.54 (m, 10H, C₆H₅).

RMN ¹³C (THF_{d8}, 100.61 MHz) (193 K) : δ (ppm) = 28.68 (CH₂ cod libre); 32.63, 32.74, 33.46, 33.98 (C-CH₃); 55.04, 55.19, 56.32, 56.97 (C-CH₃); 127.77, 128.42, 128.53, 128.83 (C_o, C_m, C_p); 129.08 (CH= cod libre); 129.94, 130.46, 130.89, 130.96, 131.55 (C_o, C_m, C_p); 135.80, 136.37 (C_i); 166.97, 168.92 (C₆H₅-C); 185.55 (d, ¹J_{C-Rh} = 62.4 Hz) (CO); 188.50 (d, ¹J_{C-Rh} = 72.1 Hz) (CO).

IR THF : ν_{CO} (1971, 2058 cm⁻¹).

Synthèse du produit de carbonylation **31** :

L'action d'une pression de CO (3 bars) dans un tube RMN à valve de J. Young contenant une solution de **24** dans le C₆D₆ conduit quantitativement à **31**.

RMN ¹H (C₆D₆, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -0.10 (s, ²J_{H-Si} = 6.5 Hz, 18H, Si-CH₃); 2.20 (s, 8H, CH₂ cod libre); 5.56 (s, 4H, CH= cod libre); 6.88-6.97 (m, 5H, C₆H₅).

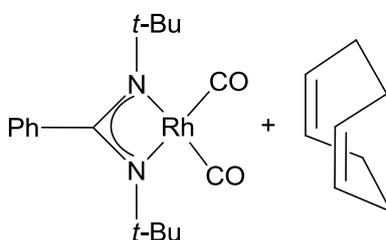
RMN ^{13}C (C_6D_6 , 75.48 MHz) (298) : δ (ppm) = 1.62 (Si- CH_3); 28.24 (CH_2 cod libre); 126.13 (C_o); 128.14 (C_m); 128.66 ($\text{CH}=\text{cod libre}$); 129.30 (C_p); 141.57 (d, $^3\text{J}_{\text{C-Rh}} = 2.5$ Hz, C_i); 186.95 (d, $^1\text{J}_{\text{C-Rh}} = 68.6$ Hz, CO); 190.83 (d, $^2\text{J}_{\text{C-Rh}} = 5.1$ Hz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}$).

RMN ^{29}Si (C_6D_6 , 59.63 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 4.64 ($^2\text{J}_{\text{Si-Rh}} = 0.7$ Hz, Si).

Masse (IE : 70 eV) m/z (%) : $[\text{M}]^{++} = 422$ (31%); $[\text{M} - \text{CO}]^+ = 394$ (63%); $[\text{M} - 2\text{CO}]^+ = 366$ (100%).

IR C_6D_6 : ν_{CO} (1988, 2062 cm^{-1}).

Synthèse du produit de carbonylation **32** :



L'action d'une pression de CO (3 bars) dans un tube RMN à valve de J. Young contenant une solution de **29** dans le C_6D_6 conduit quantitativement à **32**.

RMN ^1H (C_6D_6 , 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.95 (s, 18H, C- CH_3); 2.21 (s, 8H, CH_2 cod libre); 5.56 (s, 4H, $\text{CH}=\text{cod libre}$); 6.83-6.97 (m, 3H, C_6H_5); 7.03-7.06 (m, 2H, C_6H_5).

RMN ^{13}C (C_6D_6 , 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 28.25 (CH_2 cod libre); 32.99 (C- CH_3); 52.82 (C- CH_3); 127.39 (C_o); 128.85 (C_p); 128.66 ($\text{CH}=\text{cod libre}$); 129.82 (C_m); 138.71 (C_i); 187.81 (d, $^1\text{J}_{\text{C-Rh}} = 68.0$ Hz, CO); 191.83 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}$).

IR THFds : ν_{CO} (1982, 2056 cm^{-1}).

Bibliographie

- [1] D. G. Dick, R. Duchateau, J. J. H. Edema, S. Gambarotta, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1959-1962.
- [2] U. Kilimann, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 33-42.
- [3] F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 403-481.
- [4] D. Herskovics-Korine, M. S. Eisen, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 307-314.
- [5] S. R. Foley, C. Bensimon, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10359-10363.
- [6] H. H. Karsch, P. A Schlüter, M. Reisky, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 433-436.
- [7] V. Volkis, M. Shmulinson, C. Averbuj, A. Lisovskii, F. T. Edelmann, M. S. Eisen, *Organometallics* **1998**, *17*, 3155-3157.
- [8] K. B. Aubrecht, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *Macromolecules* **2002**, *35*, 644-650.
- [9] O. Köhl, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 411-427.
- [10] B. S. Lim, A. Rahtu, J.-S. Park, R. G. Gordon, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7951-7958.
- [11] V. Volkis, A. Lisovskii, B. Tumanskii, M. Shuster, M. S. Eisen, *Organometallics* **2006**, *25*, 2656-2666.
- [12] N. Nimitsiriwat, V. C. Gibson, E. L. Marshall, A. J. P. White, S. H. Dale, M. R. J. Elsegood, *Dalton Trans.* **2007**, 4464-4471.
- [13] C.-W. So, H. W. Roesky, P. M. Gurubasavaraj, R. B. Oswald, M. T. Gamer, P. G. Jones, S. Blaurock, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12049-12054.
- [14] C. Jones, R. P. Rose, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2008**, 2871-2878.
- [15] S. Nagendran, S. S. Sen, H. W. Roesky, D. Koley, H. Grubmüller, A. Pal, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **2008**, *27*, 5459-5463.
- [16] A. Stasch, C. M. Forsyth, C. Jones, P. C. Junk, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 829-834.
- [17] S.-D. Bai, H.-B. Tong, J.-P. Guo, M.-S. Zhou, D.-S. Liu, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1143-1148.
- [18] S. S. Sen, H. W. Roesky, D. Stern, J. Henn, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1123-1126.
- [19] S. S. Sen, D. Kratzert, D. Stern, H. W. Roesky, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5786-5787.

- [20] S. S. Sen, M. P. Kritzler-Kosch, S. Nagendran, H. W. Roesky, T. Beck, A. Pal, R. Hernst-Irmer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5304-5311.
- [21] R. Riedel, A. Greiner, G. Mieke, W. Dressler, H. Fuess, J. Bill, F. Aldinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 603-606.
- [22] J. Ji, R. A. Senter, L. R. Tessler, D. Back, C. H. Winter, J. L. Coffey, *Nanotechnology* **2004**, *15*, 643-647.
- [23] M. P. Coles, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics* **1997**, *16*, 5183-5194.
- [24] R. T. Boeré, R. T. Oakley, R. W. Reed, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *331*, 161-167.
- [25] M. S. Eisen, M. Kapon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, *1*, 3507-3510.
- [26] A. Lisovskii, M. Botoshansky, M. S. Eisen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1692-1698.
- [27] V. F. Mironov, T. K. Gar, *Zh. Obshch. Khim.* **1975**, *45*, 103-108.
- [28] L. S. Foster, *Inorg. Synth.* **1950**, 63-64.
- [29] S. P. Green, C. Jones, P. C. Junk, K.-A. Lippert, A. Stasch, *Chem. Commun.* **2006**, 3978-3980.
- [30] S. Nagendran, H. W. Roesky, *Organometallics* **2008**, *27*, 457-492.
- [31] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479-3511.
- [32] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4349-4352.
- [33] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 90th Edition*, CRC Press, **2010**.
- [34] E. Hartmann, K. Dehnicke, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *575*, 10-16.
- [35] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2268-2274.
- [36] A. Mcheik, N. Katir, A. Castel, H. Gornitzka, S. Massou, P. Rivière, T. Hamieh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5397-5403.
- [37] M. Veith, S. Becker, V. Huch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1237-1238.
- [38] T. Matsumoto, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2316-2317.
- [39] T. Matsumoto, N. Tokitoh, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8811-8824.
- [40] S. R. Foley, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1663-1668.
- [41] P. Rivière, J. Satgé, D. Soula, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *63*, 167-174.
- [42] R. D. Sweeder, F. A. Edwards, K. A. Miller, H. M. M. Banaszak, J. W. Kampf, *Organometallics* **2002**, *21*, 457-459.

- [43] R. D. Sweeder, Z. T. Cygan, H. M. M. Banaszak, J. W. Kampf, *Organometallics* **2003**, 22, 4613-4615.
- [44] P. Rivière, A. Castel, J. Satgé, D. Guyot, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 315, 157-164.
- [45] A. Castel, P. Riviere, B. Valentin, M. Ahbala, *Main Group Met. Chem.* **1996**, 19, 45-54.
- [46] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356.
- [47] H. Hadadzadeh, S. J. A. Fatemi, S. R. Hosseinian, H. R. Khavasi, R. Pöttgen, *Polyhedron* **2008**, 27, 249-254.
- [48] R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, J. Hey, D. Stalke, *Organometallics* **2011**, 30, 3853-3858.
- [49] R. S. Ghadwal, S. S. Sen, H. W. Roesky, M. Granitzka, D. Kratzert, S. Merkel, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3952-3955.
- [50] K. M. Baines, W. G. Stibbs, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 145, 157-200.
- [51] A. V. Zabula, F. E. Hahn, T. Pape, A. Hepp, *Organometallics* **2007**, 26, 1972-1980.
- [52] I. A. Portnyagin, M. S. Nechaev, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 3149-3153.
- [53] F. Ullah, O. Köhl, G. Bajor, T. Veszprémi, P. G. Jones, J. Heinicke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 221-229.
- [54] I. Saur, S. Garcia Alonso, H. Gornitzka, V. Lemierre, A. Chrostowska, J. Barrau, *Organometallics* **2005**, 24, 2988-2996.
- [55] A. C. Filippou, J. G. Winter, G. Kociok-Köhn, I. Hinz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2029-2036.
- [56] A. C. Filippou, J. G. Winter, G. Kociok-Köhn, I. Hinz, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 542, 35-49.
- [57] C. Köcher, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 532, 261-265.
- [58] B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K.-H. Ongania, K. Wurst, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 572, 177-187.
- [59] J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2674-2678.
- [60] T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 582, 362-365.
- [61] A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, 22, 1663-1667.
- [62] X. Cattoën, H. Gornitzka, D. Bourissou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1342-1343.

- [63] R. Dorta, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5054-5055.
- [64] P. L. Arnold, S. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 596-609.
- [65] D. M. Khramov, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2007**, *26*, 6042-6049.
- [66] D. Pugh, A. A. Danopoulos, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 610-641.
- [67] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3172.
- [68] G. Song, Y. Zhang, X. Li, *Organometallics* **2008**, *27*, 1936-1943.
- [69] H. Jacobsen, A. Correa, A. Poater, C. Costabile, L. Cavallo, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687-703.
- [70] M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810-8849.
- [71] M. Bierenstiel, E. D. Cross, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 574-590.
- [72] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, *Organometallics* **1999**, *18*, 1596-1605.
- [73] G. A. Grasa, M. S. Viciu, J. Huang, C. Zhang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *Organometallics* **2002**, *21*, 2866-2873.
- [74] W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309.
- [75] V. Cesar, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 619-636.
- [76] C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247-2273.
- [77] H. Lebel, M. K. Janes, A. B. Charette, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5046-5047.
- [78] E. Peris, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239-2246.
- [79] E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768-2813.
- [80] N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1776-1782.
- [81] J. M. Praetorius, C. M. Crudden, *Dalton Trans.* **2008**, 4079-4094.
- [82] X. Bantreil, J. Broggi, S. P. Nolan, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B* **2009**, *105*, 232-263.
- [83] R. Corberán, E. Mas-Marzá, E. Peris, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1700-1716.
- [84] S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676.
- [85] S. Kuwata, T. Ikariya, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3542-3556.
- [86] W. A. Herrmann, V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, M. Grosche, C.-P. Reisinger, T. Weskamp, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 616-628.
- [87] L.-J. Liu, F. Wang, W. Wang, M.-X. Zhao, M. Shi, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 555-564.

- [88] W. Gil, A. M. Trzeciak, J. J. Ziółkowski, *Organometallics* **2008**, 27, 4131-4138.
- [89] W. Gil, A. M. Trzeciak, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 473-483.
- [90] S. Gülcemal, J.-C. Daran, B. Çetinkaya, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 365, 264-268.
- [91] H. Türkmen, B. Çetinkaya, *Appl. Organometal. Chem.* **2011**, 25, 226-232.
- [92] E. Neumann, A. Pfaltz, *Organometallics* **2005**, 24, 2008-2011.
- [93] M. Veith, A. Müller, L. Stahl, M. Nötzel, M. Jarczyk, V. Huch, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3848-3855.
- [94] F. J. Lahoz, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, L. A. Oro, M. T. Pinillos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1487-1493.
- [95] C. Jones, D. P. Mills, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2008**, 4799-4804.
- [96] W.-P. Leung, C.-W. So, J.-Z. Wang, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.* **2003**, 248-249.
- [97] D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, 28, 6458-6461.
- [98] R. Tonner, G. Frenking, *Organometallics* **2009**, 28, 3901-3905.
- [99] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6940-6952.
- [100] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313-348.
- [101] D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, 28, 763-770.
- [102] O. Köhl, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 693-704.
- [103] O. Köhl, K. Lifson, W. Langel, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2336-2343.
- [104] V. Lavallo, J. Mafhouz, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8670-8671.
- [105] D. Martin, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1700-1703.
- [106] H. Türkmen, B. Çetinkaya, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3749-3759.
- [107] M. Iglesias, D. J. Beetstra, A. Stasch, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, S. J. Coles, K. J. Cavell, A. Dervisi, I. A. Fallis, *Organometallics* **2007**, 26, 4800-4809.
- [108] M. Iglesias, D. J. Beetstra, B. Kariuki, K. J. Cavell, A. Dervisi, I. A. Fallis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1913-1919.
- [109] C. C. Scarborough, I. A. Guzei, S. S. Stahl, *Dalton Trans.* **2009**, 2284-2286.
- [110] S. Wolf, H. Plenio, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 1487-1492.
- [111] D. Gau, R. Rodriguez, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. de Cózar, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1092-1096.
- [112] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 772-780.
- [113] R. D. Adams, E. Trufan, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 3029-3034.

- [114] M. L. Amadoruge, A. L. Rheingold, C. S. Weinert, *Acta Crystallogr.* **2009**, *E65*, o2186.
- [115] S. Yao, Y. Xiong, W. Wang, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4890-4895.
- [116] P. Jiang, J.-J. Zhou, R. Li, Y. Gao, T.-L. Sun, X.-W. Zhao, Y.-J. Xiang, S.-S. Xie, *J. Nanopart. Res.* **2006**, *8*, 927-934.
- [117] X.-L. Tang, P. Jiang, G.-L. Ge, M. Tsuji, S.-S. Xie, Y.-J. Guo, *Langmuir* **2008**, *24*, 1763-1768.
- [118] N. H. Chou, K. D. Oyler, N. E. Motl, R. E. Schaak, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4105-4107.
- [119] J. Huang, L. Bu, J. Xie, K. Chen, Z. Cheng, X. Li, X. Chen, *ACS Nano* **2010**, *4*, 7151-7160.
- [120] X. Zou, B. Liu, Q. Li, Z. Li, B. Liu, W. Wu, Q. Zhao, Y. Sui, D. Li, B. Zou, T. Cui, G. Zou, H.-K. Mao, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 979-984.



Chapitre IV

Hypermétallylgermylènes et -stannylènes

Introduction

Nous avons montré dans le chapitre précédent le grand intérêt du ligand amidinate pour la stabilisation d'espèces à basse coordinence du groupe 14 : présence de groupements SiMe_3 encombrants (stabilisation cinétique) et possibilité de complexation intramoléculaire de l'élément du groupe 14 par le doublet électronique de l'azote (stabilisation thermodynamique).

Nous allons mettre à profit les propriétés de ce ligand pour accéder à une nouvelle génération de précurseurs polymétallés présentant des groupements hypermétallyles $[\text{E}(\text{SiMe}_3)_3]$ où $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ liés au métal de degré d'oxydation (II). Les silyl-^[1-3], germyl-^[4-5], et stannyl-germylènes^[6] ont été très souvent postulés comme intermédiaires réactionnels avant qu'un premier aminosilylgermylène^[7] puisse être isolé et structuralement caractérisé. Les germylgermylènes^[8-11] sont bien plus accessibles et certains ont pu être caractérisés par diffraction des rayons X. Néanmoins, il n'existait jusqu'alors aucun stannylgermylène.

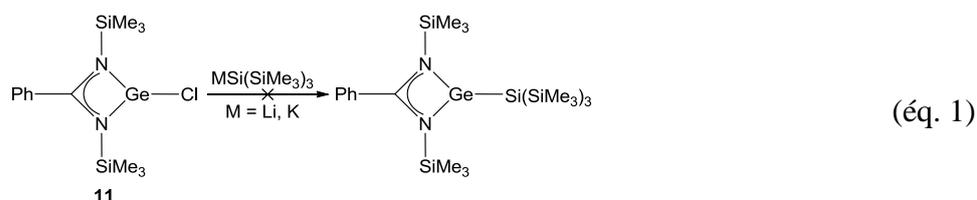
Nous développerons ensuite une deuxième stratégie de stabilisation de ces espèces divalentes polymétallées en utilisant un carbène N-hétérocyclique comme agent complexant. Ce nucléophile pourrait également intervenir dans la stabilisation des nanoparticules lors de leur formation comme cela a été montré récemment^[12-13].

Ces complexes polymétallés semblent être des candidats intéressants pour l'obtention de nanoparticules d'alliage par voie thermique puisqu'ils contiennent divers atomes du groupe 14 liés entre eux par des liaisons ayant de faibles énergies de dissociation ($\text{Ge-Si} : 297$; $\text{Ge-Ge} : 264$; $\text{Ge-Sn} : 230$; $\text{Sn-Si} : 234$; $\text{Sn-Sn} : 187 \text{ kJ/mol}$)^[14-15].

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons au développement d'une nouvelle voie de synthèse conduisant à la formation d'hypermétallylgermylènes et -stannylènes en tant que précurseurs d'alliages nanométriques constitués d'atomes du groupe 14 (Si, Ge, Sn). Ce chapitre sera partagé en deux parties, la première consacrée à la synthèse d'hypermétallylgermylènes à ligand amidinate et la deuxième consacrée à la synthèse d'hypermétallylgermylènes et -stannylènes stabilisés par un carbène N-hétérocyclique.

IV.1 Hypermétallylgermylènes à ligand amidinate :

La préparation des germylènes hypermétallés a nécessité la mise au point d'une nouvelle voie de synthèse puisque la voie traditionnelle utilisant des organoalcalins $\text{MSi}(\text{SiMe}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}$) n'a conduit qu'à des produits de décomposition (éq. 1).

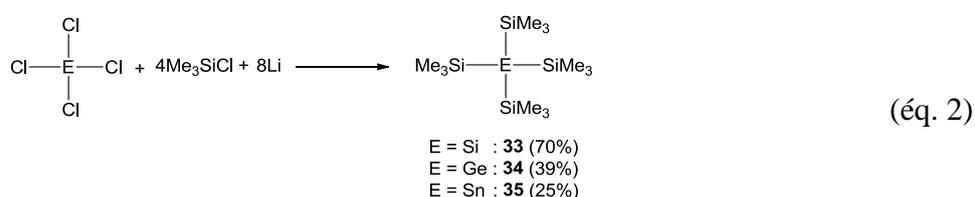


Nous avons envisagé alors l'utilisation de magnésiens qui devraient permettre la substitution nucléophile de l'atome de chlore sans réaction secondaire de clivage des liaisons Si-N.

IV.1.1 Hypermétallylmagnésiens :

IV.1.1.1 Synthèse des complexes de magnésium :

Dans une première étape, nous avons dû préparer les précurseurs organométalliques correspondants $\text{E}(\text{SiMe}_3)_4$ en utilisant les méthodes proposées dans la littérature pour le silane $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ ^[16-17], le germane $\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_4$ ^[17-18] et le stannane $\text{Sn}(\text{SiMe}_3)_4$ ^[17]. La synthèse consiste en l'addition lente de ECl_4 ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) à faible concentration dans le THF sur une solution de THF contenant Me_3SiCl et un excès de lithium à -78°C . Après 12 heures sous agitation puis filtration, la concentration du filtrat conduit aux produits désirés **33** ($\text{E} = \text{Si}$), **34** ($\text{E} = \text{Ge}$) et **35** ($\text{E} = \text{Sn}$) (éq. 2). Les produits sont purifiés par cristallisation dans l'acétone (**33**) ou utilisés tels quels après extraction au diéthyl éther (**34**) ou un traitement par du pentane (**35**). Le mécanisme de synthèse de ces dérivés est décrit en détail dans la littérature (**Schéma 1**)^[16].



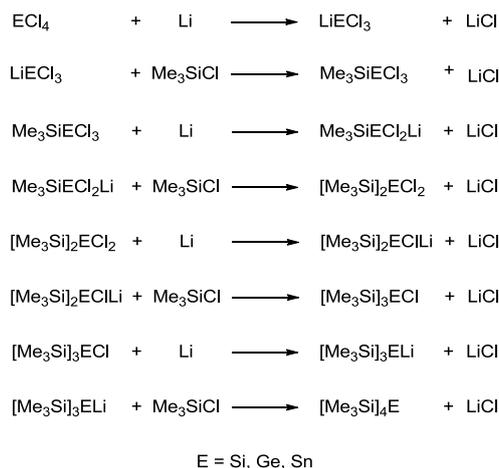
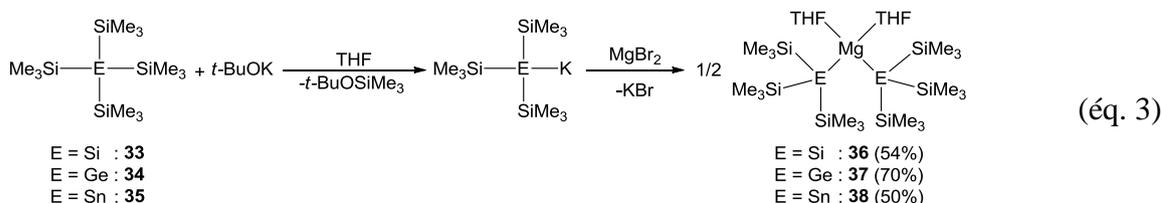


Schéma 1 : Mécanisme de synthèse du silane, du germane et du stannane

Ces produits sont obtenus avec des rendements corrects et sont relativement stables à l'air et à la température. Néanmoins, pour la suite, il est recommandé de les sécher longtemps sous pression réduite et de les conserver sous argon. En effet, si les composés hypermétallés sont stables, les magnésiens issus de ces derniers sont beaucoup plus sensibles et nécessitent de travailler sous atmosphère inerte en milieu parfaitement anhydre.

La synthèse de ces magnésiens (éq. 3) est réalisée par action de *t*-BuOK sur les composés précédents afin d'obtenir le dérivé KE(SiMe₃)₃ qui, après avoir réagi avec un demi-équivalent de MgBr₂, conduit aux magnésiens Mg[E(SiMe₃)₃]₂·2THF **36** (E = Si)^[19], **37** (E = Ge) et **38** (E = Sn)^[20]. Ils ont été purifiés par cristallisation dans le pentane et sont très sensibles à l'air. Le composé **38** est sensible à la température et se dégrade sous l'action de la chaleur (vers 50 °C) ce qui a rendu sa cristallisation dans une solution saturée délicate. Les produits **36** et **38** étaient déjà connus dans la littérature, mais seule la structure par diffraction des rayons X du composé **36** était décrite. Nous décrirons ultérieurement les structures du nouveau produit **37** et celle de **38**.



IV.1.1.2 Caractérisations physico-chimiques des hypermétallylmagnésiens :

Nous rappellerons ici les caractérisations spectroscopiques de RMN des magnésiens **36** et **38** déjà décrits dans la littérature. Le nouveau magnésien **37** sera lui aussi décrit et les structures par diffractions des rayons X de ce dernier et de **38** seront présentées.

- *Spectroscopies de RMN :*

Les magnésiens, bien que très sensibles, ont pu être caractérisés par RMN dans le C₆D₆. Le **Tableau 1** reporte les données de RMN du proton et du silicium. Nous observons la présence de deux molécules de THF pour les trois composés.

| | RMN ¹ H | | RMN ²⁹ Si | |
|-----------|--------------------|------------------------|----------------------|---------|
| | Si-CH ₃ | THF | Si-CH ₃ | Si-Mg |
| 36 | 0.45 | 1.32-1.37 3.72-3.76 | -6.40 | -171.90 |
| 37 | 0.48 | 1.33-1.37 3.72-3.77 | -4.73 | |
| 38 | 0.36 | 1.32-1.37 3.69-3.74 | -12.28 | |

Tableau 1 : Déplacements chimiques (ppm) en RMN du proton et du silicium (C₆D₆).

- *Diffraction des rayons X :*

Les germyl- et stannyl-magnésiens (**37** et **38**) ont été cristallisés dans le pentane à 4 °C et leurs structures ont pu être déterminées par diffraction des rayons X (**Figures 1** et **2** respectivement). Il faut rappeler qu'il n'existe à ce jour que deux exemples de composés contenant le fragment Ge-Mg-Ge^[21-22] et qu'aucune structure de stannylmagnésien n'a encore été décrite.

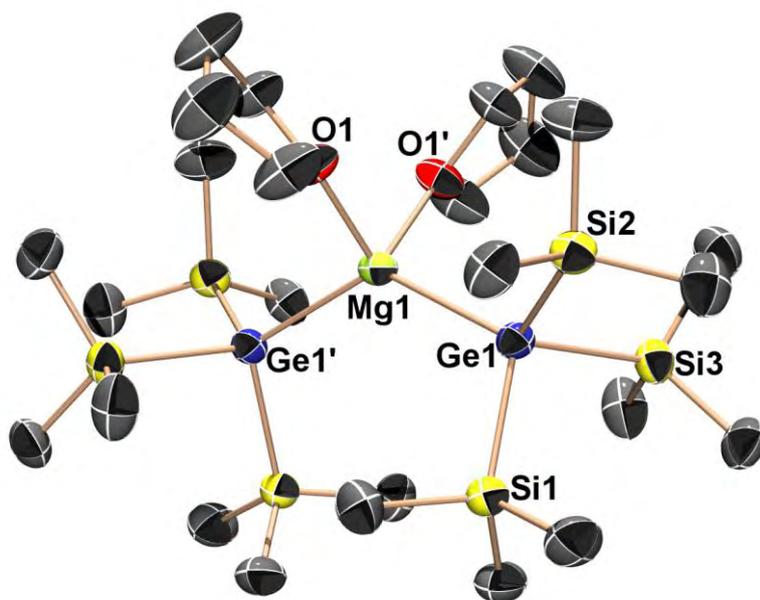


Figure 1 : Structure par diffraction des rayons X de **37** (ellipsoïdes à 50% de probabilité). Les atomes d'hydrogène et le solvant de cristallisation (pentane) n'ont pas été indiqués pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques : Mg(1)–Ge(1) 2.679(1); Ge(1)–Si(1) 2.390(1); Ge(1)–Si(2) 2.394(1); Ge(1)–Si(3) 2.388(1); Mg(1)–O(1) 2.065(2); Ge(1)–Mg(1)–Ge(1)' 130.82(3); O(1)–Mg(1)–Ge(1) 108.13(4); O(1)–Mg(1)–Ge(1)' 105.46(4); O(1)'–Mg(1)–Ge(1) 105.46(4); O(1)'–Mg(1)–Ge(1)' 108.13(4); O(1)–Mg(1)–O(1)' 92.07(9).

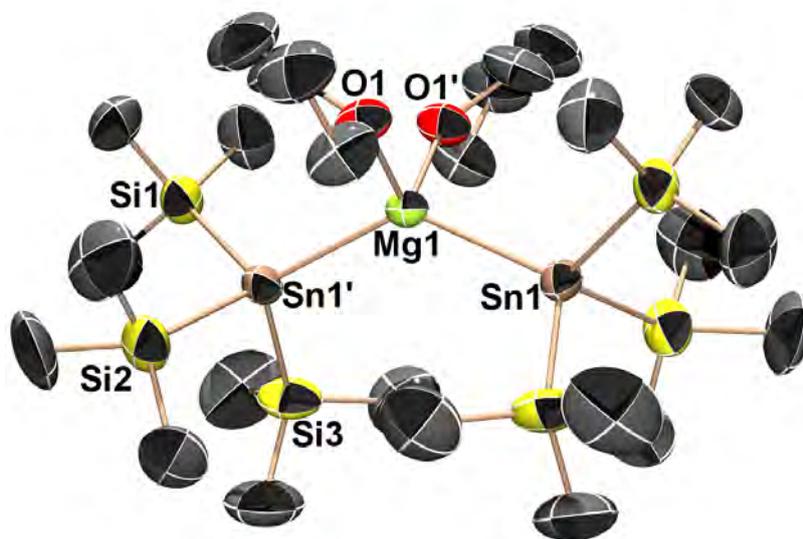


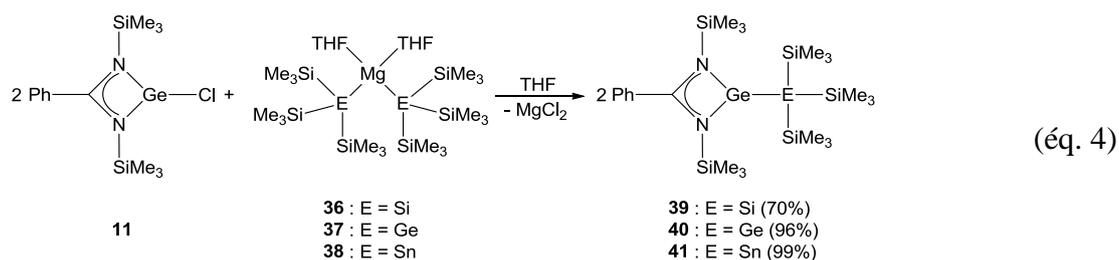
Figure 2 : Structure par diffraction des rayons X de **38** (ellipsoïdes à 50% de probabilité). Les atomes d'hydrogène et le désordre n'ont pas été indiqués pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques : Mg(1)–Sn(1) 2.817(1); Sn(1)–Si(1) 2.584(14); Sn(1)–Si(2) 2.552(10); Sn(1)–Si(3) 2.521(9); Mg(1)–O(1) 2.062(9); Sn(1)–Mg(1)–Sn(1)' 130.83(8); O(1)–Mg(1)–Sn(1) 108.8(4); O'(1)–Mg(1)–Sn(1)' 108.8(4); O(1)'–Mg(1)–Sn(1) 105.4(5); O(1)'–Mg(1)–Sn(1)' 107.6(6); O(1)–Mg(1)–O(1)' 95.8(3).

Ces composés cristallisent dans un système monoclinique de groupe d'espace $C2/c$. Leurs études structurales confirment bien la présence de deux molécules de THF coordonnées sur le magnésium comme il a été observé en RMN du proton. Ils sont isomorphes et leurs structures comparables à celles du dérivé silylé **36**^[19]. Ces molécules possèdent un axe de symétrie et l'atome de magnésium présente une géométrie tétraédrique tout comme les atomes qui lui sont liés (Ge, Sn). Les angles Ge(1)-Mg(1)-Ge(1)' et Sn(1)-Mg(1)-Sn(1)' sont très grands (130.82(3) et 130.83(8), respectivement) et sont du même ordre que celui observé dans le cas du dérivé silylé (131.19(15)°). Les longueurs de liaison Mg-Ge (2.679(1) Å) sont comparables à celles observées précédemment ((2.727, 2.717 Å)^[21] et (2.626(2), 2.766(2) Å)^[22]). Etant donné l'absence de données dans la littérature, on peut simplement signaler que la longueur de liaison Mg-Sn (2.817(1) Å) est en accord avec la somme des rayons de covalence (2.80 Å)^[23].

IV.1.2 Préparation des hypermétallylgermylènes à ligands amidinate :

IV.1.2.1 Synthèse des complexes :

L'action d'un équivalent de magnésien $Mg[E(SiMe_3)_3]_2 \cdot 2THF$ (**36** : E = Si, **37** : E = Ge, **38** : E = Sn) sur deux équivalents de chlorogermylène à ligand amidinate **11** dans le THF à basse température (-78 °C) conduit aux hypermétallylgermylènes correspondant **39-41** avec de bons rendements (éq. 4), sous forme d'une poudre pour **39** et d'une pâte pour **40-41**.



Ces complexes sont très sensibles à l'hydrolyse et à l'oxydation. Ils peuvent cependant être conservés à l'état solide durant plusieurs mois sous argon à -24 °C. Leur stabilité en solution décroît rapidement de **39** à **41**. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la longueur de liaison Ge-E induisant une diminution de l'encombrement stérique des

substituants E(SiMe₃)₃ et donc une diminution de la stabilisation cinétique de ces espèces. Tout ceci sera confirmé lors de l'étude structurale par diffraction des rayons X.

IV.1.2.2 Caractérisations physico-chimiques :

Ces nouveaux germylènes ont été parfaitement caractérisés par les méthodes de spectroscopie de RMN du proton, du carbone, du silicium et de l'étain et par spectrométrie de masse. Les structures des germylènes **39-41** ont été résolues par diffraction des rayons X. Dans l'optique d'utiliser ces complexes en tant que précurseurs de nanoparticules, des analyses thermogravimétriques complémentaires ont été réalisées.

- *Spectroscopies de RMN :*

| | NSi-CH ₃ | Si-CH ₃ | C _o H | C _m H | C _p H |
|-----------|---|---|----------------------|------------------|------------------|
| 39 | 0.05 ² J _{H-Si} = 6.7 Hz | 0.51 ² J _{H-Si} = 6.4 Hz | 6.91-6.99, 7.28-7.31 | | |
| 40 | 0.05 | 0.55 ² J _{H-Si} = 6.5 Hz | 6.94-6.97, 7.27-7.30 | | |
| 41 | 0.05 ² J _{H-Si} = 6.8 Hz | 0.58 ² J _{H-Si} = 6.6 Hz ³ J _{H-Sn} = 17.7 Hz | 6.92-7.04, 7.23-7.26 | | |

Tableau 2 : Déplacements chimiques (ppm) en RMN du proton (C₆D₆).

Les analyses par spectroscopie de RMN du proton (**Tableau 2**) des hypermétallylgermylènes **39-41** ne présentent pas de grande différence entre eux. Nous observons que les déplacements chimiques des groupements NSiMe₃ sont tous similaires (δ 0.05 ppm). Les groupements phényles se présentent sous forme de deux multiplets dans la zone des protons aromatiques et les méthyles du groupement hypermétallyle sont dans la même zone pour les trois composés (δ 0.5-0.6 ppm). Des constantes de couplage ²J_{H-Si} de l'ordre de 6-7 Hz pour **39-41** et une constante de couplage ³J_{H-Sn} de 17.7 Hz pour **41** sont observées.

Comparativement au chlorogermyle **11**, nous observons un léger déplacement vers les champs faibles (Δδ ~ 0.1-0.3 ppm) des signaux du motif amidinate.

| | NSi-CH ₃ | Si-CH ₃ | Ph-C | C _o | C _m | C _p | C _i |
|-----------|---------------------|--|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 39 | 1.57 | 4.26 ¹ J _{C-Si} = 43.4 Hz | 169.26 | 127.71 | 127.76 | 129.23 | 138.78 |
| 40 | 1.45 | 4.86 ¹ J _{C-Si} = 43.1 Hz | 169.26 | 127.56 | 127.79 | 129.21 | 138.78 |
| 41 | 0.95 | 5.49 ² J _{C-Sn} = 28.9 Hz ¹ J _{C-Si} = 41.4 Hz | 166.57 | 127.30 | 127.94 | 129.71 | 138.79 |

Tableau 3 : Déplacements chimiques (ppm) en RMN du carbone (C₆D₆).

Les complexes ne présentent pas de différence significative à l'échelle de la RMN du carbone (**Tableau 3**) ($\Delta\delta_{\text{maximum}}$ 1.23 ppm) notamment au niveau des carbones aromatiques. Par contre, nous observons un blindage des signaux du carbone pontant Ph-C ($\Delta\delta \sim 12.5$ ppm) par rapport à **11** (δ 181.83 ppm). Ce dernier reste le plus influencé comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent. Le carbone C_i subit moins l'influence du substituant ($\Delta\delta \sim 1.5$ ppm) dans le cas de ces germylènes. Nous observons aussi des constantes de couplage ¹J_{C-Si} de l'ordre de 41-43 Hz pour les méthyles du groupement hypermétallyle. Des signaux satellites ¹³C-^{117/119}Sn supplémentaires ont été observés dans le cas de **41** (²J_{C-Sn} = 28.9 Hz).

| | NSi | Si-Si |
|-----------|---|---------|
| 39 | -7.72 | -111.74 |
| 40 | -2.63 | |
| 41 | -6.52 ¹ J _{Si-Sn} = 219.4/228.7 Hz | |

Tableau 4 : Déplacements chimiques (ppm) en RMN du silicium (C₆D₆).

Les mêmes faibles variations sont constatées en RMN du silicium (**Tableau 4**) (de δ -2.6 à -7.7 ppm). Dans le cas de **39**, le déplacement chimique du silicium lié au germanium est déplacé vers les champs faibles (δ -117.74 ppm) comparativement au magnésien **36** (δ -171.90 ppm). Les signaux des NSi sont déplacés vers les champs forts comparativement au germylène **11** ($\Delta\delta$ 0.38-4.33 ppm) ce qui est différent des observations effectuées en RMN du proton et du carbone. Des constantes de couplage ¹J_{Si-Sn} sont aussi observées (219.4/228.7 Hz) dans le cas du complexe **41**.

En RMN de l'étain du composé **41**, nous retrouvons aussi un déplacement vers les champs faibles (δ -574.18 ppm) par rapport au stannane **35** (δ -663.97 ppm) ou au stannylmagnésien **38** (δ -830.20 ppm). Il faut noter que cette valeur est du même ordre de

grandeur que dans le cas du stannylstannylène $[\text{Sn}(2\text{-}\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}\}\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\{\text{Sn}(\text{SiMe}_3)_3\}]^{[24]}$ (δ -502 ppm).

- *Spectrométrie de masse :*

Les analyses par spectrométrie de masse en impact électronique ont été réalisées sur ces trois nouveaux germylènes et ont permis d'observer le pic moléculaire dans le cas du silylgermylène **39**, le plus stable. Nous avons observé le pic $[\text{M}+1]^+$ dans le cas de **40** et uniquement la fragmentation correspondant à la perte d'un groupement triméthylsilyle pour **41**.

- *Diffraction des rayons X :*

Les structures de ces trois nouveaux germylènes ont parfaitement été résolues par diffraction des rayons X (**Figures 3-5**). Ces complexes ont cristallisé dans le pentane à -24 °C dans un système monoclinique de groupe d'espace $P2_1/c$.

Ils présentent une coordination parfaite du ligand amidinate sur le germanium comme dans le cas de **11** avec un angle de chélation du même ordre ($\sim 65^\circ$). Les longueurs de liaison Ge–N (2.0428(17), 2.0528(17) Å; 2.0553(16), 2.0417(15) Å et 2.050(2), 2.056(2) Å pour **39**, **40** et **41** respectivement) sont légèrement plus longues que dans le chlorogermyle **11** (2.031(4), 2.059(4) Å) ce qui semble indiquer une diminution de la densité électronique vraisemblablement due à la présence de substituants électropositifs. Les longueurs de liaison C–N sont du même ordre de grandeur que celles des germylènes **11**, **39-41**.

Le germanium présente une géométrie pyramidale trigonale (somme des angles de 274.37 (**39**), 273.86 (**40**), 269.32° (**41**)). Les longueurs de liaison Ge–E sont en accord avec l'augmentation du rayon de covalence de l'atome E (2.5253(6), 2.5568(3); 2.7462(4) Å pour **39-41** respectivement). La liaison Ge–Si dans **39** (2.5253(6) Å) est similaire à celle observée dans un silyldigermane $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiGeCl}_2]_2$ (2.514(44) Å)^[25] mais plus longue qu'une liaison covalente (~ 2.40 Å)^[26]. La longueur de liaison Ge–Ge dans **40** (2.5568(3) Å) est proche de celle observée dans les germylgermylènes existants (2.5439(5) Å pour $[2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{GeGe}t\text{-Bu}_3$)^[8], 2.5355(19) pour $\text{NHC}\rightarrow\text{Ge}(\text{Cl})\text{Ge}(\text{Cl})\text{Mes}_2$ ^[10]). La longueur de liaison Ge–Sn (2.7462(4) Å) est en accord avec les longueurs de liaison observées dans le germylénestannylène $[\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{N}(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{GeSn}[\text{CH}\{\text{CMe}(\text{N-}2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2]$ (2.7210(4) Å)^[27] et dans le germylstannylène $[\text{C}_6\text{H}_3\{2,6\text{-Mes}\}_2]\text{SnGe}t\text{-Bu}_3$ (2.7224(11) Å)^[8].

Notons que plus le rayon de covalence de E augmente (Si→Sn), plus l'angle N-Ge-E diminue permettant au germanium de s'approcher d'une géométrie parfaitement pyramidale. Ainsi, le stannylgermylène **41** présente l'angle N-Ge-Sn le plus petit de la série (102°) et une géométrie parfaitement pyramidale pour l'atome de germanium (somme des angles de 269.32°). La liaison Ge-Sn est plus longue ce qui induit un plus faible encombrement stérique des groupements SiMe₃. Les résultats sont en accord avec la plus faible stabilité de **41** en solution.

Notons également que les groupements SiMe₃ portés par l'azote adoptent une conformation éclipsée dans le cas des complexes **39-41** contrairement aux germylènes **11-13**. Cette observation avait déjà été faite dans le cas des complexes présentant une forte gêne stérique lors du chapitre précédent (**19, 22-23**). La présence des cinq groupements SiMe₃ augmente fortement l'encombrement stérique par rapport au germylène de départ **11**.

Par ailleurs, le phényle, le carbone pontant et la liaison Ge-E sont dans le même plan ce qui n'avait jamais été observé jusqu'alors.

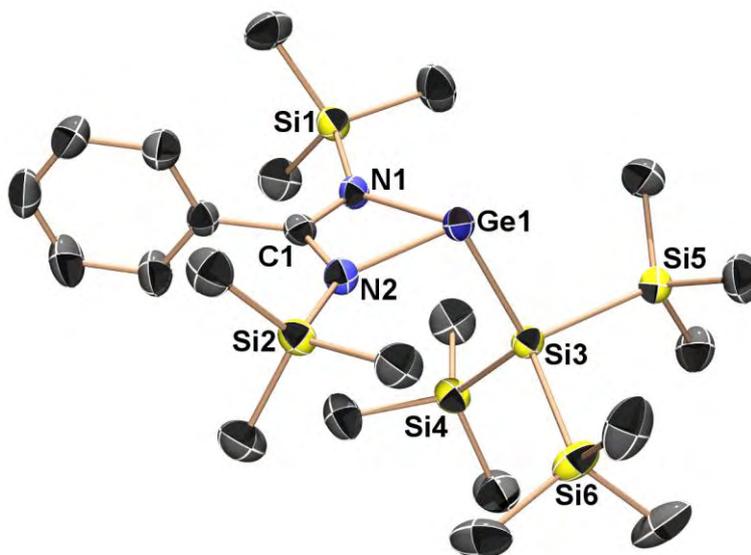


Figure 3 : Structure par diffraction des rayons X de **39** (ellipsoïdes à 50% de probabilité). Les atomes d'hydrogène n'ont pas été indiqués pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques : Ge(1)–Si(3) 2.5253(6); Ge(1)–N(1) 2.0428(17); Ge(1)–N(2) 2.0528(17); C(1)–N(1) 1.327(3); C(1)–N(2) 1.337(3); Si(3)–Si(4) 2.3466(9); Si(3)–Si(5) 2.3623(9); Si(3)–Si(6) 2.3532(9); N(1)-Ge(1)-N(2) 65.63(7); N(1)-Ge(1)-Si(3) 103.81(5); N(2)-Ge(1)-Si(3) 104.93(5); N(1)-C(1)-N(2) 112.84(18).

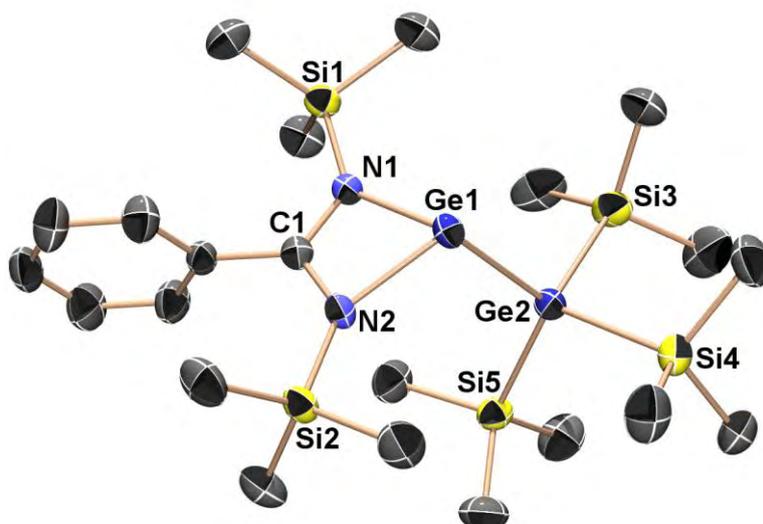


Figure 4 : Structure par diffraction des rayons X de **40** (ellipsoïdes à 50% de probabilité). Les atomes d'hydrogène n'ont pas été indiqués pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques : Ge(1)–Ge(2) 2.5568(3); Ge(1)–N(1) 2.0553(16); Ge(1)–N(2) 2.0417(15); C(1)–N(1) 1.329(2); C(1)–N(2) 1.335(2); Ge(2)–Si(3) 2.3906(6); Ge(2)–Si(4) 2.3977(6); Ge(2)–Si(5) 2.3823(6); N(1)–Ge(1)–N(2) 65.66(6); N(1)–Ge(1)–Ge(2) 104.66(5); N(2)–Ge(1)–Ge(2) 103.54(5); N(1)–C(1)–N(2) 112.95(17).

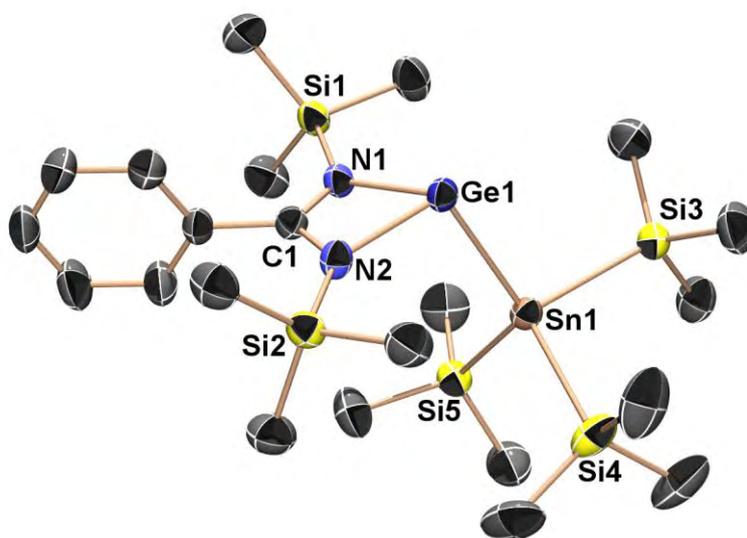


Figure 5 : Structure par diffraction des rayons X de **41** (ellipsoïdes à 50% de probabilité). Les atomes d'hydrogène n'ont pas été indiqués pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques : Ge(1)–Sn(1) 2.7462(4); Ge(1)–N(1) 2.050(2); Ge(1)–N(2) 2.056(2); C(1)–N(1) 1.327(3); C(1)–N(2) 1.334(3); Sn(1)–Si(3) 2.5828(9); Sn(1)–Si(4) 2.5785(9); Sn(1)–Si(5) 2.5717(9); N(1)–Ge(1)–N(2) 65.36(9); N(1)–Ge(1)–Sn(1) 101.55(7); N(2)–Ge(1)–Sn(1) 102.41(7); N(1)–C(1)–N(2) 112.8(2).

- *Analyses thermogravimétriques :*

Il était important d'évaluer la stabilité thermique de ces précurseurs de nano-objets polymétallés. Pour cela, nous avons réalisé des analyses thermogravimétriques (**Figure 6**).

Ces complexes commencent à se décomposer en dessous de 200 °C (**39** : 115 °C; **40** : 155 °C; **41** : 92 °C) avec une température de début de décomposition la plus basse observée pour le stannylgermylène **41** comme attendu du fait de sa plus faible stabilité comparativement aux deux autres. Ces températures sont inférieures à celles constatées pour les germylènes **11** et **12** à ligand aminotroponimate (**Chapitre II**) et pour les complexes déjà utilisés dans la littérature pour l'accès à des nanoparticules : Ge[N(SiMe₃)₂]₂, 180 °C^[28] et Ge[2,6-(C₆H₅)₂C₆H₃O]₂, 200-300 °C^[29].

Nous avons essayé de déterminer la nature des résidus en comparant les pourcentages massiques expérimentaux et calculés. Si l'accord est relativement bon pour le silylgermylène **39** (expérimental : 17.9%, calculé : 17.3% pour GeSi), des variations plus importantes sont observées dans les deux autres cas (expérimental : 27.9%, calculé : 23.1 pour GeGe ; expérimental : 32.9%, calculé : 28.37% pour GeSn), pour **40** et **41** respectivement. Nous avons supposé la présence de carbone et/ou de silicium résiduels.

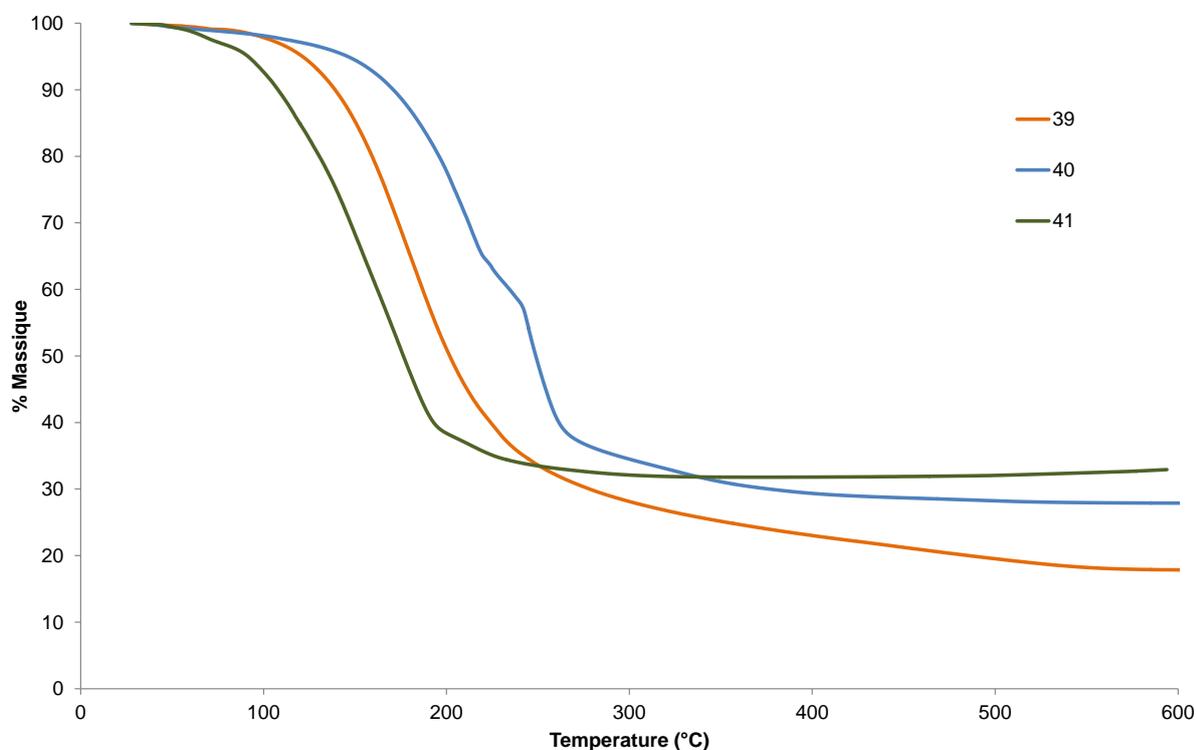


Figure 6 : Analyses thermogravimétriques des hypermétallylgermylènes (N₂).

IV.2 Hypermétallylgermylènes et -stannylènes stabilisés par un carbène

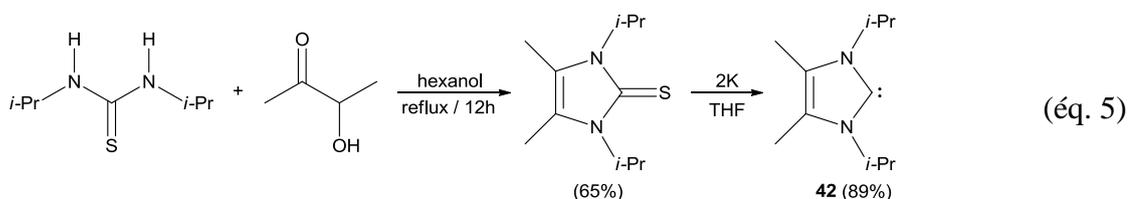
N-hétérocyclique :

Parmi les nombreuses stratégies de stabilisation des espèces divalentes du groupe 14, la complexation du centre métallé par un nucléophile est une des plus utilisée. Dans les chapitres précédents, nous avons montré tout l'intérêt des substituents N-chélatants (aminotroponiminate et amidinate). Dans cette partie, nous allons développer l'étude de la réactivité de germylènes et stannylènes stabilisés par complexation intermoléculaire avec des carbènes N-hétérocycliques (NHC)^[30-31].

Le premier exemple d'adduit NHC-germylène a été décrit par Arduengo *et al.* (NHC-GeI₂)^[32] puis par Lappert *et al.* (NHC-germylène hétérocyclique)^[33]. Plus tard, l'utilisation des NHC comme complexant a permis la stabilisation de nombreuses espèces transitoires^[10, 34-37]. La stabilisation des germylènes^[10, 35-36, 38-42] mais aussi d'autres espèces divalentes du groupe 14 par des NHC permet de modifier leurs propriétés et leurs réactivité^[43-58]. Par contre, il n'existe que très peu de stannylènes stabilisés par des NHC^[59-60].

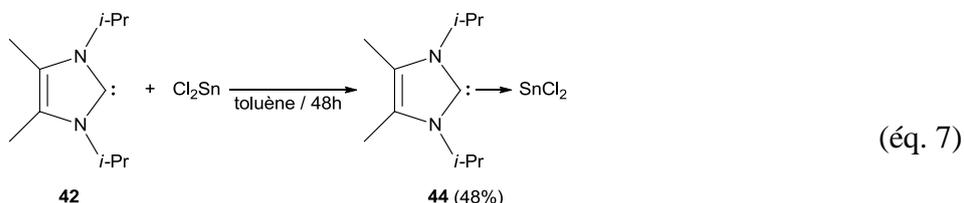
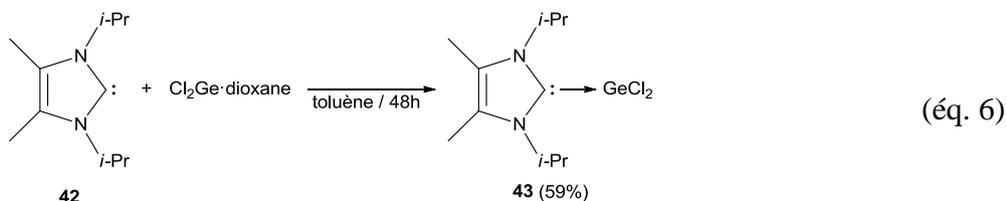
IV.2.1 Obtention des précurseurs de synthèse :

Nous avons choisi d'employer un carbène N-hétérocyclique déjà connu pour la stabilisation d'espèces divalentes du groupe 14 et dont la préparation a été décrite dans la littérature^[61]. Le NHC **42** a été synthétisé par réduction de la 1,3-diisopropyl-4,5-diméthylimidazol-2-thione par du potassium dans le THF à reflux durant 4 heures (éq. 5). La 1,3-diisopropyl-4,5-diméthylimidazol-2-thione est obtenue à partir de la N,N'-diisopropylthiourée et de la 3-hydroxy-2-butanone à reflux dans l'hexanol durant 12 heures puis est cristallisée dans un mélange éthanol/eau (1 :1) (éq. 5).



Les dichloro-germylène (**43**)^[35] et -stannylène (**44**)^[62] ont été synthétisés selon les méthodes décrites dans la littérature par action du NHC **42** sur le Cl₂Ge·dioxane^[63] (pour **43**)

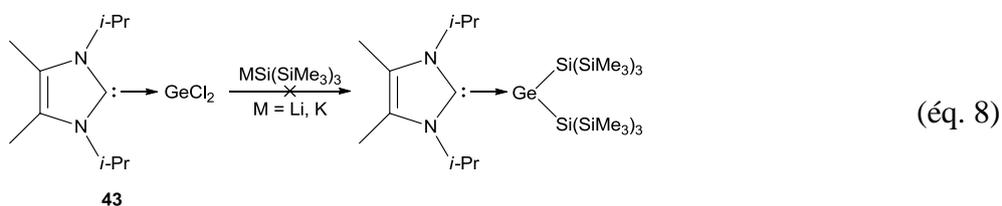
(*éq. 6*) ou sur le Cl_2Sn (pour **44**) dans le toluène (*éq. 7*). Ces produits étant insolubles dans la plupart des solvants organiques, il n'a pas été possible d'obtenir leurs caractérisations spectroscopiques par RMN. Ils ont donc été utilisés tels quels après filtration et séchage du précipité sous pression réduite.



IV.2.2 Synthèse et caractérisations des hypermétallylgermylènes stabilisés par un carbène N-hétérocyclique :

IV.2.2.1 Synthèse des germylènes :

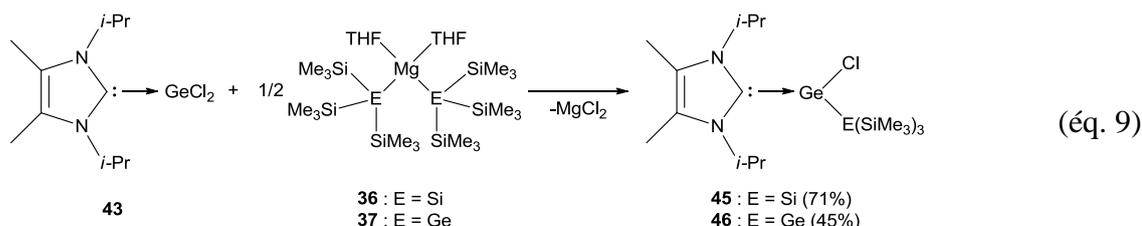
Les premières tentatives de substitution du chlore par un sel de lithium $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3$ ou de potassium $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_3$ n'ont conduit qu'à des mélanges de produits difficilement identifiables (*éq. 8*).



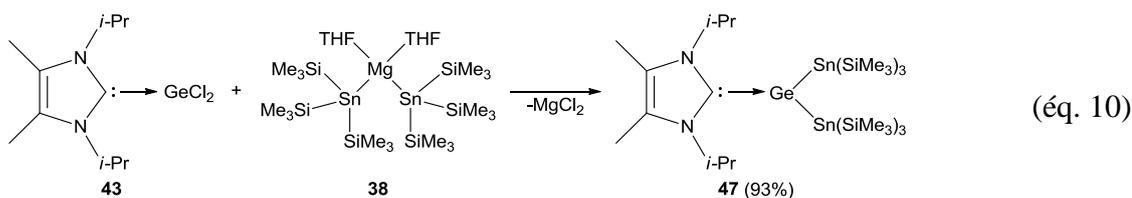
Il faut rappeler que ces mêmes réactions effectuées à partir de Cl_2Ge -dioxane avaient conduit à la formation du cyclodisilagermane $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}[\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ ^[64-65]. Un cyclotrigermane $[\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ^[65] et un cyclotétragermane $[\text{ClGeGe}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ ^[65] avaient été obtenus à partir de $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeLi}$.

Comme dans le cas des germylènes à ligand amidinate, nous avons envisagé dans un second temps la voie de synthèse impliquant l'utilisation des magnésiens.

L'action d'un demi-équivalent de magnésien $\text{Mg}[\text{E}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ **36** (E = Si) ou **37** (E = Ge) sur le dichlorogermylène **43** conduit aux chlorogermylènes monosubstitués (éq. 9) $\text{NHC} \rightarrow \text{Ge}(\text{Cl})\text{E}(\text{SiMe}_3)_3$ **45** (E = Si) et **46** (E = Ge) avec des rendements corrects (71% et 45% respectivement).



La formation du produit de disubstitution n'a jamais été observée quelle que soit la stœchiométrie utilisée. Ceci est dû à un fort encombrement stérique ce qui empêche toute substitution du second atome de chlore. En utilisant la même démarche avec le stannylmagnésien **38**, il n'a pas été possible d'isoler le chlorostannylgermylène même à basse température. Par contre, l'utilisation d'un équivalent de stannylmagnésien **38** dans les mêmes conditions conduit au distannylgermylène **47** (éq. 10) avec un très bon rendement (93%). C'est grâce à des liaisons Ge–Sn plus longues que les liaisons Ge–Si ou Ge–Ge que le produit disubstitué **47** est obtenu. Les analyses structurales par diffraction des rayons X permettront de confirmer ces observations.



Ces composés sont stables à l'état solide et peuvent être stockés sous atmosphère inerte à -24 °C durant plusieurs mois. Comme dans le cas des germylènes à ligand amidinate **39-41**, leur stabilité en solution diminue rapidement lorsque le rayon de covalence de l'atome directement lié au germanium augmente. Ceci est dû à l'augmentation de la longueur de la liaison Ge–E et à une diminution de l'encombrement stérique à proximité du germanium. L'élément clé permettant de stabiliser ces espèces est la coordination du NHC **42** sur le

germanium ce qui permet leur obtention dans leur état monomérique en empêchant ainsi leur polycondensation en cyclotétragermane^[65].

Le complexe **45** est le premier exemple d'hypersilyl(chloro)germylène qui a pu être isolé grâce à la complexation du centre germanié par un carbène σ -donneur.

IV.2.2.2 Caractérisations physico-chimiques des germylènes :

Les germylènes ont tous été parfaitement caractérisés par spectroscopie de RMN et diffraction des rayons X.

- Spectroscopies de RMN :

Les produits synthétisés sont très sensibles à l'hydrolyse et les analyses de RMN ont été réalisées dans le C₆D₆ sur des échantillons concentrés. Ils évoluent rapidement en solution avec libération du carbène et formation d'une espèce protonée présentant deux signaux caractéristique vers 4.0 et 9.5 ppm en RMN du proton.

| | Si-CH ₃ | CH(CH ₃)CH ₃ | CH(CH ₃)CH ₃ | CH ₃ C= | CH(CH ₃)CH ₃ |
|-----------|--|--|--|--------------------|---|
| 45 | 0.51 ² J _{H-Si} = 6.3 Hz | 1.15 ³ J _{H-H} = 7.0 Hz | 1.30 ³ J _{H-H} = 7.0 Hz | 1.49 | 5.48 ³ J _{H-H} = 7.0 Hz |
| 46 | 0.53 ² J _{H-Si} = 6.4 Hz | 1.16 ³ J _{H-H} = 7.0 Hz | 1.30 ³ J _{H-H} = 7.0 Hz | 1.51 | 5.48 ³ J _{H-H} = 7.0 Hz |
| 47 | 0.50 ³ J _{H-Sn} = 16.7 Hz | 1.13 ³ J _{H-H} = 6.0 Hz 1.32 ³ J _{H-H} = 6.0 Hz | | 1.57 1.65 | 5.92 ³ J _{H-H} = 7.2 Hz 6.41-6.60 |

Tableau 5 : Déplacements chimiques (ppm) en RMN du proton (C₆D₆).

Nous constatons dans un premier temps en RMN du proton (**Tableau 5**) la présence d'un ratio NHC/ligand hypermétallyle de 1:1 dans le cas de **45** et **46** et d'un ratio 1:2 dans le cas du distannylgermylène **47**. Bien que le germanium et le silicium présentent quelques différences au niveau de leur rayons atomiques (1.20 Å et 1.11 Å pour Ge et Si respectivement)^[23] et de leur électronégativité (2.01 et 1.90)^[15], les groupements (Me₃Si)₃Si et (Me₃Si)₃Ge semblent induire des effets électroniques similaires^[65]. Ainsi, les spectres de RMN du proton des complexes **45** et **46** présentent de grandes similitudes. Une plus grande différence est constatée pour le dérivé **47** avec un déplacement vers les champs faibles ($\delta \sim 0.1$ -1.1 ppm) au niveau des signaux CH₃C= et CH du NHC.

L'observation la plus intéressante ici est l'obtention de signaux méthyles (des isopropyles) diastéréotopiques pour les complexes monosubstitués **45** et **46** dûe à la présence d'un germanium asymétrique. Pour **47**, l'apparition de deux signaux pour les CH₃ en α de l'insaturation et pour les CH des isopropyles du NHC confirme le grand encombrement stérique généré par les deux substituants hypermétallés (Me₃Si)₃Sn sur le germanium. Le second signal CH se présente sous la forme d'un multiplet contrairement aux cas précédents où il se présentait sous forme d'un septuplet bien défini. Ceci est caractéristique d'une rotation difficile au niveau de la liaison NHC–Ge à l'échelle de la RMN.

Nous observons aussi une constante de couplage ³J_{H-Sn} de 16.7 Hz au niveau du complexe **47** pour les Si-CH₃.

Les mêmes observations peuvent être effectuées en RMN du carbone (**Tableau 6**) avec l'apparition de deux signaux correspondant aux carbones éthyléniques du NHC et deux autres signaux pour le CH₃ en α de l'insaturation pour **47**. Nous observons aussi l'apparition de constantes de couplage ¹J_{C-Si} au niveau des SiMe₃ (43.4, 43.4, 40.5 Hz pour **45-47** respectivement) et J_{C-Sn} pour **47** (²J_{C-Sn} 27.0, ¹J_{C-Sn} 36.1 Hz pour les groupements SiMe₃ et CH respectivement). Un déplacement vers les champs forts est observé pour les carbones C: (δ ~ 170-175 ppm) comparativement au déplacement chimique du carbène libre (δ 206 ppm)^[61] ce qui est en accord avec la coordination de ce dernier^[34, 66].

| | Si-CH ₃ | CH ₃ C= | CH(CH ₃)CH ₃ | CH(CH ₃)CH ₃ | C= | C: |
|-----------|--|--------------------|-------------------------------------|---|------------------|--------|
| 45 | 3.63 ¹ J _{C-Si} = 43.4 Hz | 9.69 | 21.70 21.80 | 52.44 | 126.71 | 173.11 |
| 46 | 4.45 ¹ J _{C-Si} = 43.4 Hz | 9.84 | 21.88 22.02 | 52.41 | 126.73 | 173.98 |
| 47 | 5.39 ² J _{C-Sn} = 27.0 Hz ¹ J _{C-Si} = 40.5 Hz | 9.91 10.26 | 21.53 21.84 | 52.70 ¹ J _{C-Sn} = 36.1 Hz | 126.14 127.34 | 175.50 |

Tableau 6 : Déplacements chimiques (ppm) en RMN du carbone (C₆D₆).

Le germylgermylène **46** présente le déplacement chimique le plus déblindé et le stannylgermylène **47** le déplacement chimique le plus blindé en RMN du silicium (**Tableau 7**). Cependant, ces différences de déplacement chimique restent faibles à l'échelle de la RMN du silicium. Deux grandes constantes de couplage ¹J_{Si-Sn} (203.7/213.2 Hz) sont aussi observées pour ce dernier (**Figure 7**).

Le déplacement chimique du silicium lié au germanium (δ -119.12 ppm) est du même ordre que celui observé dans le cas de **39** (δ -111.74).

| | Si-CH ₃ | Ge-Si |
|-----------|--|---------|
| 45 | -7.57 | -119.12 |
| 46 | -2.76 | |
| 47 | -9.76 | |
| | ¹ J _{Si-Sn} = 203.7/213.2 Hz | |

Tableau 7 : Déplacements chimiques (ppm) en RMN du silicium (C₆D₆).

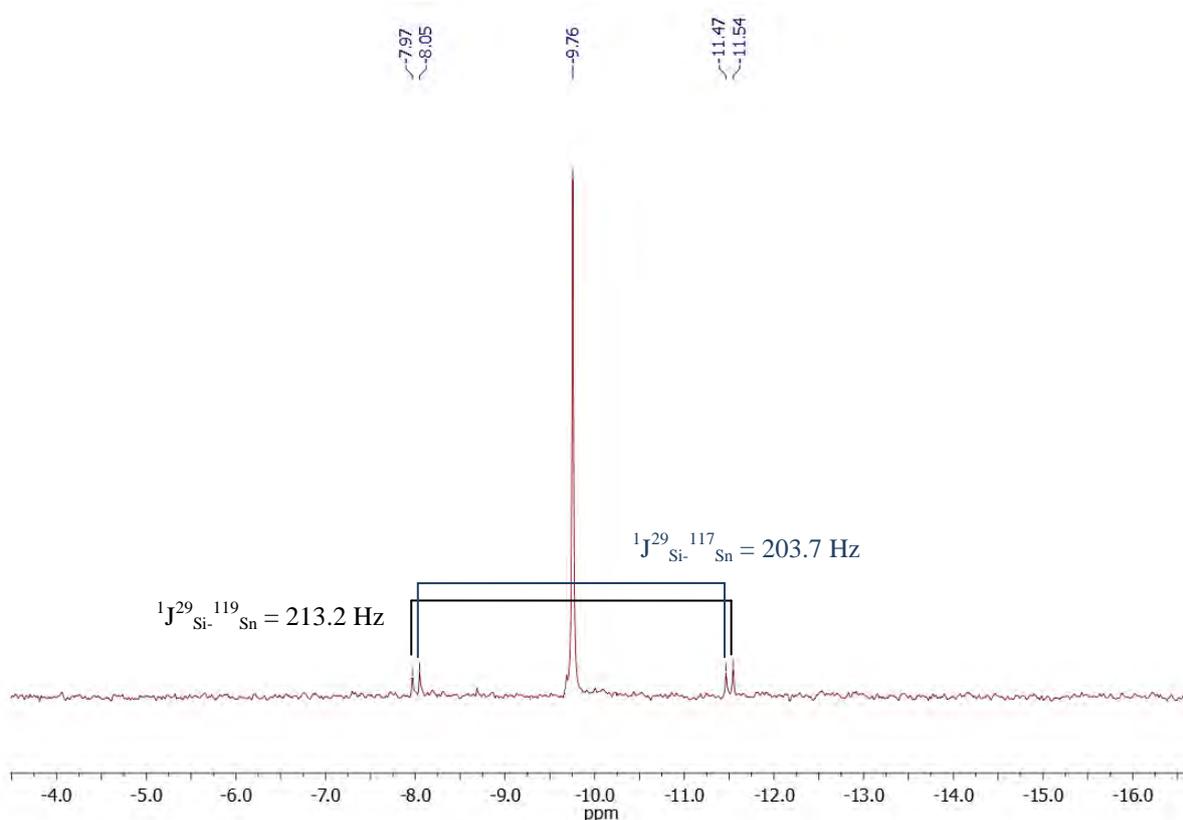


Figure 7 : Spectre de RMN du silicium du complexe **47** (C₆D₆).

La RMN de l'étain du distannylgermylène **47** présente un signal unique à -589.76 ppm, à champ faible par comparaison à celui du magnésien **38** (δ -830.20 ppm).

- **Diffraction des rayons X :**

Les dérivés **45** et **47** ont été cristallisés à -24 °C (dans le toluène et dans le pentane respectivement) et leurs structures résolues par diffraction des rayons X (**Figures 8** et **9**). Ils cristallisent respectivement dans un système triclinique et monoclinique. Nous observons une molécule de toluène dans la maille pour le complexe **45** et du désordre sur l'ensemble des groupements méthyles pour le complexe **47**. Le carbone présente un environnement plan avec une somme des angles autour de C(1) de 359.04 et 359.4° (**45** et **47** respectivement) et le

germanium une géométrie pyramidale aplatie. Les longueurs de liaison NHC–Ge de ces deux complexes (**45** : 2.093(3) et **47** : 2.082(4) Å) sont en accord avec les longueurs données dans la littérature^[35] pour les germylènes NHC–GeMes₂ (2.078(3) Å et NHC–GeCl₂ (2.106(3) Å). La longueur de liaison Ge–Si pour **45** (2.510(1) Å) est du même ordre de grandeur que celle observée pour le silylgermylène **39** (2.5253(6) Å). Les longueurs de liaison Ge–Sn (2.703(1) et 2.686(1) Å) du complexe **47** sont plus courtes que celles du stannylgermylène **41** (2.7462(4) Å).

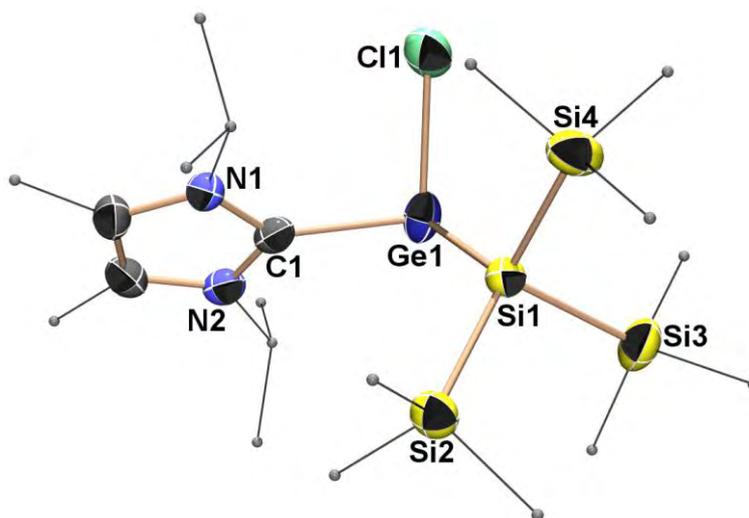


Figure 8 : Structure par diffraction des rayons X de **45** (ellipsoïdes à 50% de probabilité). Les atomes d'hydrogène et le solvant de cristallisation (toluène) n'ont pas été indiqués et les méthyles/isopropyles simplifiés pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques : Ge(1)–C(1) 2.093(3); Ge(1)–Si(1) 2.510(1); Ge(1)–Cl(1) 2.325(1); Si(1)–Si(2) 2.361(2); Si(1)–Si(3) 2.353(2); Si(1)–Si(4) 2.359(2); C(1)-Ge(1)-Cl(1) 97.21 (8); C(1)-Ge(1)-Si(1) 104.92(8); Si(1)-Ge(1)-Cl(1) 99.87(3); N(1)-C(1)-N(2) 105.1(2); N(1)-C(1)-Ge(1) 119.90(18); N(2)-C(1)-Ge(1) 134.0(2).

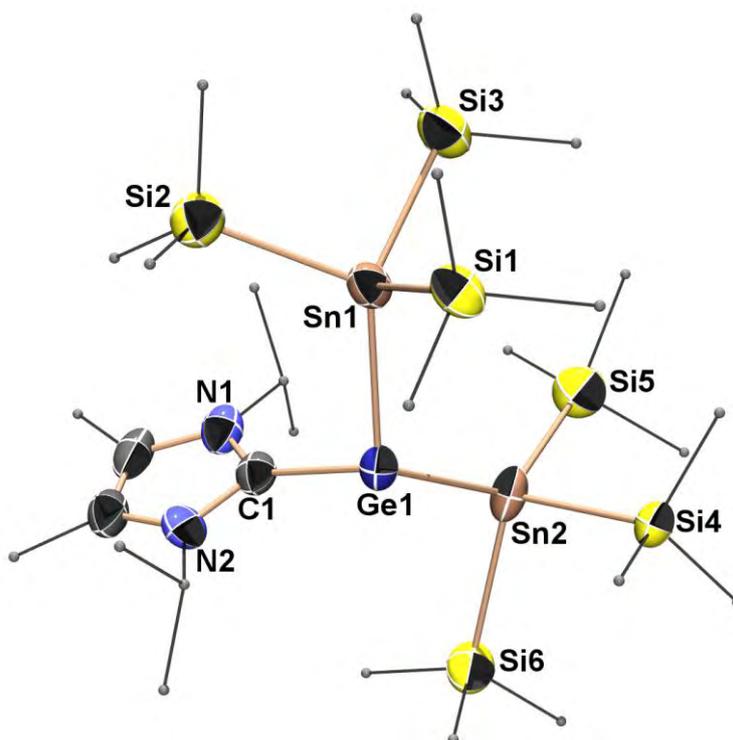


Figure 9 : Structure par diffraction des rayons X de **47** (ellipsoïdes à 50% de probabilité). Les atomes d'hydrogène et le désordre n'ont pas été indiqués et les méthyles/isopropyles simplifiés pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques : Ge(1)–C(1) 2.082(4); Ge(1)–Sn(1) 2.703(1); Ge(1)–Sn(2) 2.686(1); Sn(1)–Si(1) 2.606(9); Sn(1)–Si(2) 2.569(4); Sn(1)–Si(3) 2.562(5); Sn(2)–Si(4) 2.573(2); Sn(2)–Si(5) 2.674(4); Sn(2)–Si(6) 2.730(5); C(1)-Ge(1)-Sn(1) 99.51(12); C(1)-Ge(1)-Sn(2) 104.26(12); Sn(1)-Ge(1)-Sn(2) 113.13(2); N(1)-C(1)-N(2) 104.1(7); N(1)-C(1)-Ge(1) 118.6(6); N(2)-C(1)-Ge(1) 136.8(6).

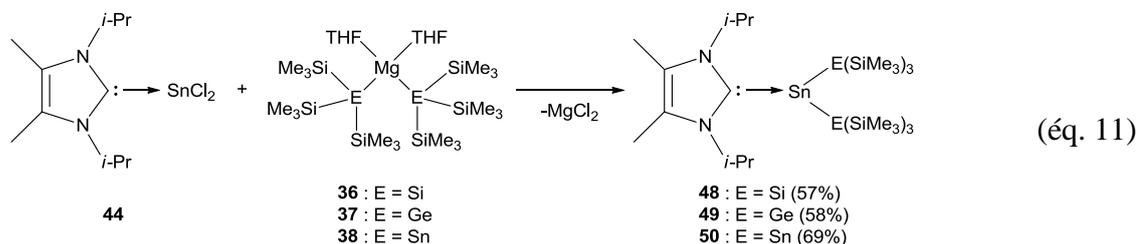
IV.2.3 Synthèse et caractérisations des hypermétallylstannylènes stabilisés par un carbène N-hétérocyclique :

IV.2.3.1 Synthèse des stannylènes :

La voie magnésienne s'étant révélée particulièrement efficace dans le cas des germylènes, nous avons ensuite étendu ces réactions de substitution aux dérivés de l'étain(II), analogues des germylènes, stabilisés par le même NHC **42**.

Dans ce cas également, l'action d'un demi-équivalent de magnésien (**36**, **37** ou **38**) n'a pas conduit au produit de monosubstitution mais au produit disubstitué dans un mélange de sous-produits difficilement identifiables. Par contre, l'action de ces mêmes magnésiens

(36-38) sur le dichlorostannylène **44** en quantité stœchiométrique donne les produits de disubstitution **48-50** avec des rendements convenables (éq. 11).



Ces stannylènes présentent une stabilité en solution bien plus faible que celle des analogues germaniés synthétisés précédemment. Ceci est dû, comme nous l'avons déjà signalé, à des liaisons Sn–ligand plus longues à cause de l'augmentation du rayon de covalence de l'étain par rapport au germanium (1.46 contre 1.17 Å). Tout ceci sera confirmé lors de l'étude structurale par diffraction des rayons X.

Malgré leur grande instabilité en solution, ces complexes ont pu être isolés et caractérisés par RMN multinoyaux et par diffraction des rayons X. Ils peuvent être conservés à l'état solide sous atmosphère inerte à -24 °C durant plusieurs mois.

IV.2.3.2 Caractérisations physico-chimiques des stannylènes :

- Spectroscopies de RMN :

Ces complexes ont été caractérisés par RMN du proton (**Tableau 8**), du carbone (**Tableau 9**), du silicium (**Tableau 10**) et de l'étain (**Tableau 11**).

| | Si-CH ₃ | CH(CH ₃)CH ₃ | CH(CH ₃)CH ₃ | CH ₃ C= | CH(CH ₃)CH ₃ |
|-----------|--|--|-------------------------------------|--|-------------------------------------|
| 48 | 0.45 ² J _{H-Si} = 6.2 Hz | 1.12 ³ J _{H-H} = 7.1 Hz 1.35 ³ J _{H-H} = 7.1 Hz | 1.54 1.60 | 5.31 ³ J _{H-H} = 7.1 Hz 6.22 ³ J _{H-H} = 7.1 Hz | |
| 49 | 0.49 ² J _{H-Si} = 6.4 Hz | 1.11 ³ J _{H-H} = 7.1 Hz 1.36 ³ J _{H-H} = 7.1 Hz | 1.54 1.61 | 5.38 ³ J _{H-H} = 7.1 Hz 6.15 ³ J _{H-H} = 7.1 Hz | |
| 50 | 0.53 ³ J _{H-Sn} = 16.9 Hz | 1.11 ³ J _{H-H} = 7.1 Hz 1.32 ³ J _{H-H} = 7.2 Hz | 1.53 1.62 | 5.64 ³ J _{H-H} = 7.1 Hz 6.03-6.16 | |

Tableau 8 : Déplacements chimiques (ppm) en RMN du proton (C₆D₆).

Les spectres de RMN du proton présentent un ratio NHC/ligand hypermétallyle de 1:2 et de grandes similitudes entre eux. Notons ici l'inéquivalence des signaux des groupements CH₃ et CH du carbène comme nous l'avons observé dans le cas du distannylgermylène **47**. Il faut également noter que les signaux CH sont sous forme de septuplets bien définis à l'exception du second signal dans le complexe **50**. Ceci traduit le grand encombrement stérique des ligands hypermétallyles. La constante de couplage ³J_{H-Sn} de 16.9 Hz dans le cas de **50** est du même ordre de grandeur que celle observée pour **47** (16.7 Hz).

Les données obtenues en RMN du carbone confirment la tendance observée en RMN du proton car tous les groupes CH₃ et CH présentent deux signaux distincts dans le cas de **50** avec deux constantes de couplage différentes (**Figure 10**) ¹J_{C-Sn} (32.9 et 23.4 Hz) du même ordre que celle observé pour **47**.

| | Si-CH ₃ | CH ₃ C= | CH(CH ₃)CH ₃ | (CH(CH ₃)CH ₃) | C= | C: |
|-----------|--|--------------------|-------------------------------------|--|------------------|--------|
| 48 | 4.70 | 9.87 10.24 | 21.49 23.09 | 53.84 56.97 | 126.29 | 170.10 |
| 49 | 5.18 ¹ J _{C-Si} = 42.6 Hz ³ J _{C-Sn} = 5.8 Hz | 9.84 10.20 | 21.46 22.96 | 53.92 56.80 | 126.23 | 171.67 |
| 50 | 5.61 ¹ J _{C-Si} = 40.7 Hz ² J _{C-Sn} = 26.7 Hz | 10.00 10.33 | 21.53 22.13 | 54.35 ¹ J _{C-Sn} = 32.9 Hz 58.02 ¹ J _{C-Sn} = 23.4 Hz | 126.19 127.79 | 170.13 |

Tableau 9 : Déplacements chimiques (ppm) en RMN du carbone (C₆D₆).

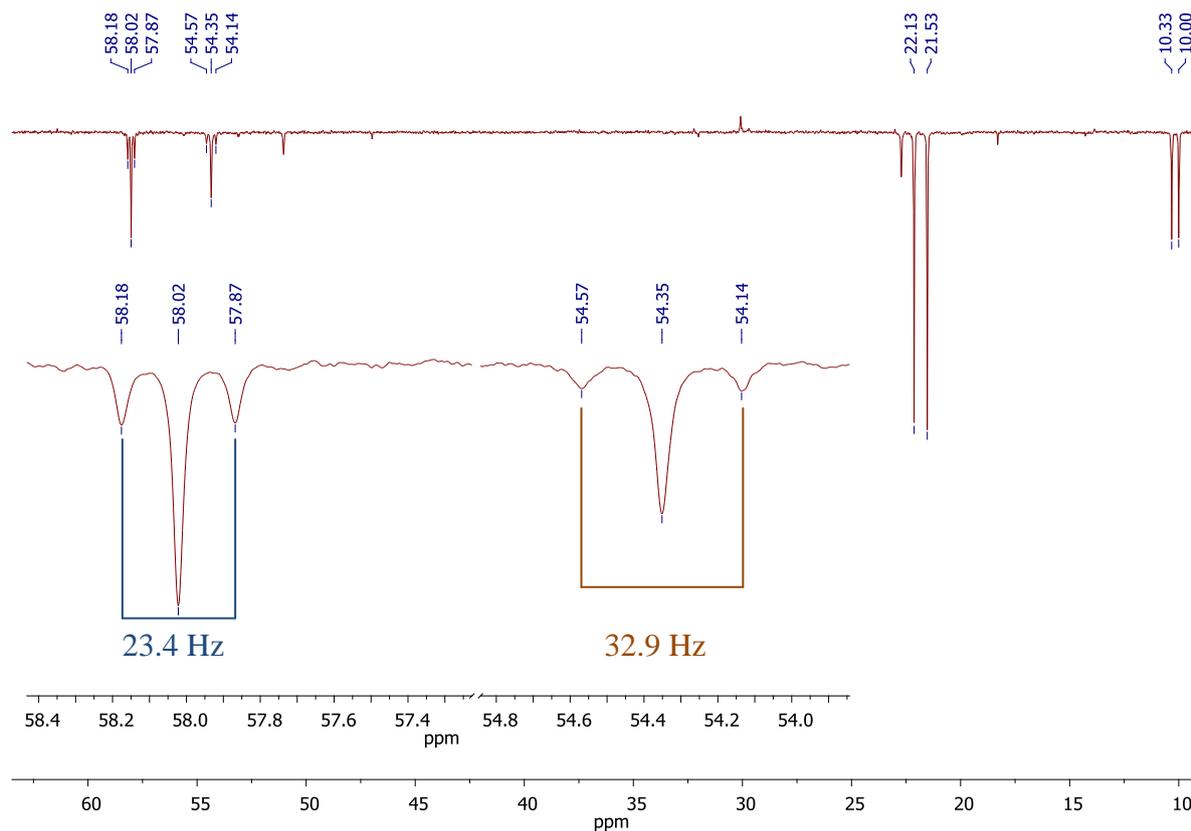


Figure 10 : Spectre de RMN du carbone (δ 10-70 ppm) du complexe **50** (C_6D_6).

Les déplacements chimiques en RMN du silicium ne varient pas significativement entre les divers produits et sont en bon accord avec les déplacements chimiques obtenus pour les germylènes **45-47**. L'observation la plus remarquable est l'obtention de trois constantes de couplages J_{Si-Sn} (Figure 11) pour le complexe **50** ($^1J_{Si-Sn} = 191.6/201.2$ Hz, $^2J_{Si-Sn} = 26.5/27.6$ Hz, $^3J_{Si-Sn} = 19.9/20.7$ Hz).

| | Si-CH ₃ | Sn-Si |
|-----------|---|---------|
| 48 | -7.16 $^2J_{Si-Sn} = 47.6$ Hz | -131.62 |
| 49 | -2.82 $^2J_{Si-Sn} = 27.4$ Hz | |
| 50 | -9.19 $^1J_{Si-Sn} = 191.6/201.2$ Hz $^2J_{Si-Sn} = 26.5/27.6$ Hz $^3J_{Si-Sn} = 19.9/20.7$ Hz | |

Tableau 10 : Déplacements chimiques (ppm) en RMN du silicium (C_6D_6).

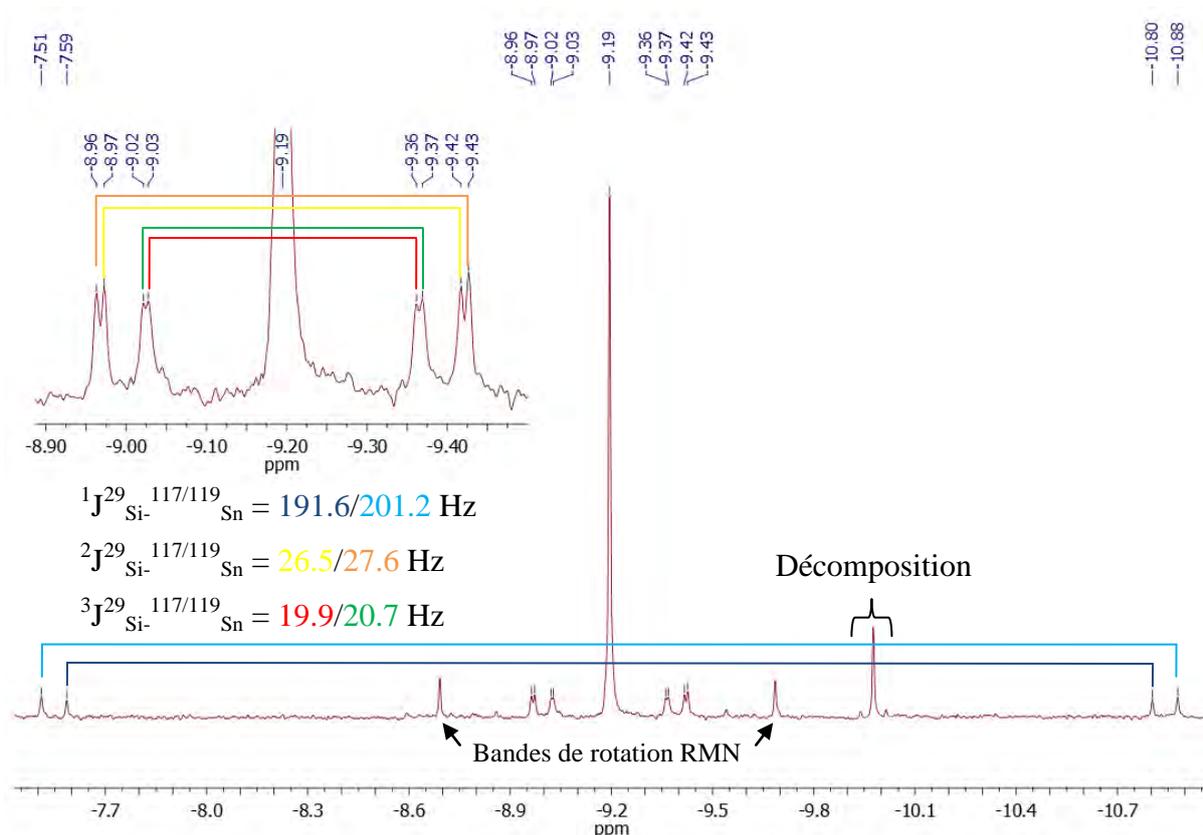


Figure 11 : Spectre de RMN du silicium du complexe **50** (C_6D_6).

Les déplacements chimiques en RMN de l'étain (δ -196.8, -115.0 et -138.3 ppm pour **48-50** respectivement) sont déplacés vers les champs faibles comparativement aux complexes tricoordonnés de l'étain (de δ -240 à -350 ppm)^[67-68]. Le déplacement chimique de l'étain du substituant Sn-Si est en accord avec ceux observés dans le cas des stannylgermylènes **41** et **47**.

| | Sn-E | Sn-Si |
|-----------|---------|---------|
| 48 | -196.80 | |
| 49 | -115.00 | |
| 50 | -138.29 | -655.50 |

Tableau 11 : Déplacements chimiques (ppm) en RMN de l'étain (C_6D_6).

- *Diffraction des rayons X :*

Les stannylènes **48** et **50** ont été cristallisés dans une solution saturée de pentane à -24 °C. Ces complexes cristallisent dans un système monoclinique et présentent beaucoup de

désordre sur l'ensemble des atomes (**Figures 12** et **13**). Néanmoins, les données sont de bonne qualité et peuvent être parfaitement exploitées.

Dans les deux cas, nous constatons bien que les produits sont disubstitués par les groupements hypermétallyles. Le carbone présente un environnement plan avec une somme des angles autour de C(1) de 359.59° et 359.73° (en tenant compte du désordre), pour **48** et **50** respectivement, comme dans le cas des deux autres germylènes **45** et **47**. L'étain lié au NHC présente une géométrie pyramidale aplatie comme cela a été observé précédemment (**47**).

Les longueurs de liaison C(1)–Sn(1) (2.328(5) Å pour **48** et 2.309(4) Å pour **50**), sont proches de celle observée pour **44** (2.290(5) Å)^[62] mais plus courtes que celle observée pour NHC–Sn[2,4,6-*i*-Pr₃C₆H₂]₂ (2.379(5) Å)^[59]. Ainsi, la substitution des deux atomes de chlore par des groupements hypermétallyles ne semble pas avoir d'effet significatif sur la longueur de liaison C(1)–Sn. Néanmoins, malgré la stabilisation thermodynamique assurée par le NHC et cinétique assurée par les groupements hypermétallyles, ces produits sont très sensibles à l'hydrolyse et à l'oxydation. Les données obtenues par diffraction des rayons X montrent que l'atome d'étain n'est pas totalement protégé par les groupements encombrants et reste donc très réactif.

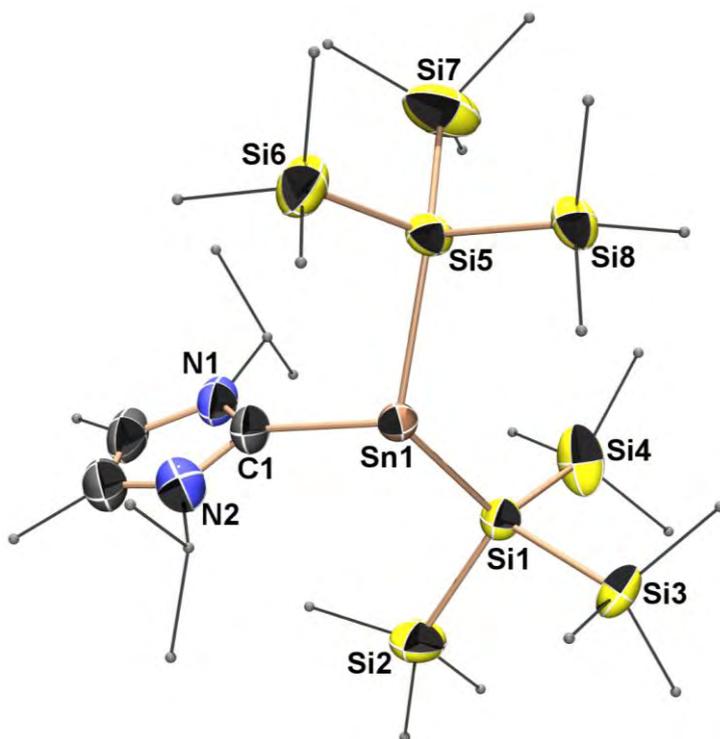


Figure 12 : Structure par diffraction des rayons X de **48** (ellipsoïdes à 50% de probabilité). Les atomes d'hydrogène et le désordre n'ont pas été indiqués et les méthyles/isopropyles simplifiés pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques : Sn(1)–C(1) 2.328(5); Sn(1)–Si(1) 2.713(4); Sn(1)–Si(5) 2.665(3); Si(1)–Si(2) 2.349(4); Si(1)–Si(3) 2.369(4); Si(1)–Si(4) 2.349(4); Si(5)–Si(6) 2.382(4); Si(5)–Si(7) 2.342(4); Si(5)–Si(8) 2.369(4); C(1)–Sn(1)–Si(1) 101.1(2); C(1)–Sn(1)–Si(5) 102.9(2); Si(1)–Sn(1)–Si(5) 118.09(10); N(1)–C(1)–N(2) 104.3(5); N(1)–C(1)–Sn(1) 119.5(5); N(2)–C(1)–Sn(1) 135.6(4).

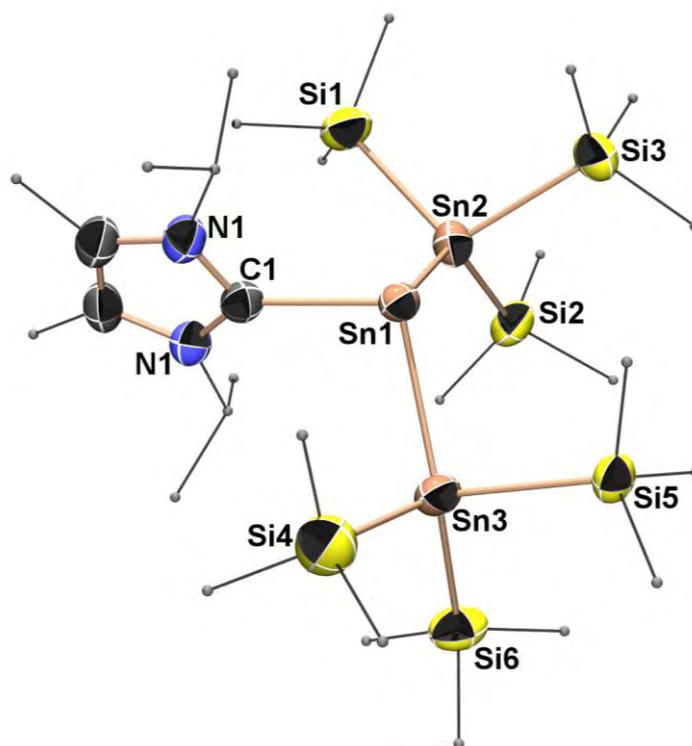


Figure 13 : Structure par diffraction des rayons X de **50** (ellipsoïdes à 50% de probabilité). Les atomes d'hydrogène et le désordre n'ont pas été indiqués et les méthyles/isopropyles simplifiés pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques : Sn(1)–C(1) 2.309(4); Sn(1)–Sn(2) 2.883(1); Sn(1)–Sn(3) 2.864(1); Sn(2)–Si(1) 2.626(12); Sn(2)–Si(2) 2.554(4); Sn(2)–Si(3) 2.578(10); Sn(3)–Si(4) 2.574(9); Sn(3)–Si(5) 2.640(5); Sn(3)–Si(6) 2.642(16); C(1)–Sn(1)–Sn(2) 97.71(10); C(1)–Sn(1)–Sn(3) 102.50(10); Sn(2)–Sn(1)–Sn(3) 113.22(2); N(1)–C(1)–N(2) 105.1(3); N(1)–C(1)–Sn(1) 133.7(3); N(2)–C(1)–Sn(1) 120.4(3)

IV.2.4 Analyses thermogravimétriques des hypermétallylgermylènes et -stannylènes stabilisés par un carbène N-hétérocyclique :

Ces complexes (**45-50**) étant très sensibles à l'hydrolyse et à l'oxydation nous avons effectué les analyses thermiques sur les deux complexes les plus stables **45** et **48** (**Figure 13**).

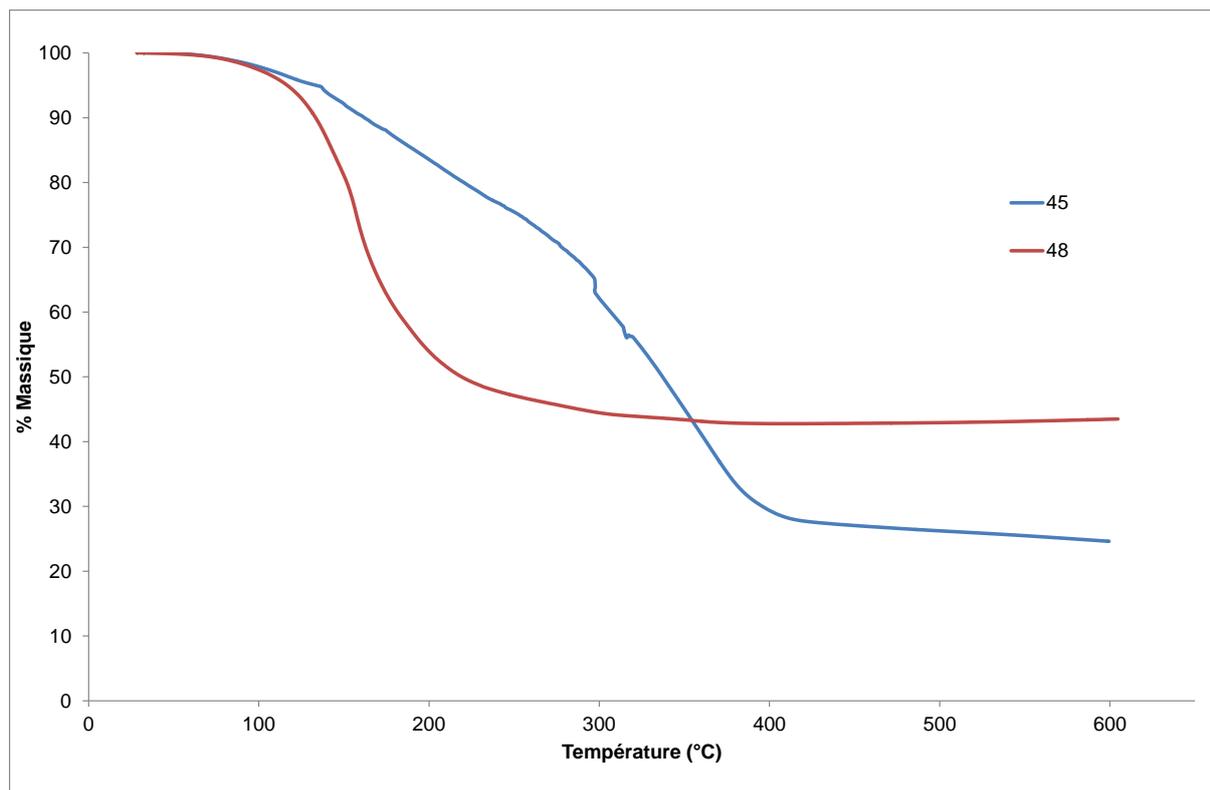


Figure 13 : Analyses thermogravimétriques des complexes **45** et **48** (N₂).

Nous observons ici un début de décomposition thermique vers 150 °C avec deux profils différents. Le plus instable des deux complexes est, comme prévu, le stannylène **48** ayant une fin de décomposition avant 200 °C alors que le germylène **45** possède un profil de décomposition thermique moins net de 150 à 400 °C. Ce dernier cas peut s'expliquer par la présence d'un atome de chlore sur le germanium rendant sa décomposition plus difficile à cause d'une énergie de liaison Ge–Cl (391 kJ/mol)^[15] supérieure à celles observées dans les autres complexes **47-50**.

La composition des résidus semble plus difficile à déterminer. Nous observons des variations très importantes entre les pourcentages massiques résiduels expérimentaux et calculés (expérimentaux : 24.7% pour **45** et 43.5% pour **48** ; calculés : 18.8 ou 25.4% pour GeSi ou GeSiCl de **45** et 22.0% pour GeSi₂ de **48**). Ceci est expliqué par la faible stabilité des complexes pouvant se décomposer au cours de la mesure.

Ces premiers résultats montrent que la présence de substituants hypermétallyles permet une décomposition à plus basse température. Avec tout cela, il est possible d'affirmer que les complexes **47-50** présentent un véritable potentiel pour l'obtention de nanoparticules mixtes du groupe 14.

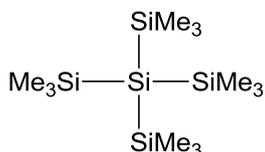
Conclusion

Nous avons synthétisé et caractérisé les premiers silyl-, germyl- et stannyl-germylènes à ligands amidinate et les premiers hypermétallylgermylènes et -stannylènes stabilisés par un carbène N-hétérocyclique.

L'étude de leurs structures par diffraction des rayons X a montré un fort encombrement des ligands hypermétallyles permettant d'assurer une certaine stabilité des complexes mais aussi d'obtenir des températures de décompositions moins élevées par rapport aux ligands amidinates seuls ou aminotroponimines précédemment étudiés. En effet, les analyses thermogravimétriques ont montré des températures de début de décomposition inférieures à 200 °C.

La présence de plusieurs atomes du groupe 14 permet d'envisager leur utilisation comme précurseurs d'alliage binaires (SiGe, GeSn, SnSi) à l'échelle nanométrique pouvant présenter de nouvelles propriétés opto-électroniques. De plus le carbène (NHC) présent dans ces dérivés pourrait stabiliser ces nano-objets lors des décompositions thermiques permettant une stabilisation des particules.

Partie expérimentale

Synthèse du tétrakis(triméthylsilyl)silane **33**^[16-17] :

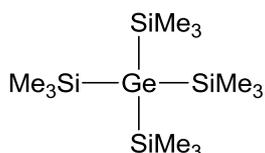
A une solution de triméthylchlorosilane (112.47 g, 1041.39 mmol) dans 250 mL de THF est ajouté le lithium en fils aplatis (16.43 g, 2347.14 mmol). A ce mélange est ajoutée lentement (4 heures) une solution de tétrachlorosilane (40.00 g, 238.10 mmol). Après une nuit sous agitation magnétique, la solution est filtrée et le filtrat concentré sous pression réduite. La cristallisation du produit dans l'acétone donne, après filtration, 53.56 g d'un produit blanc identifié à **33**.

Rdt : 70%.

RMN ¹H (CDCl₃, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.14 (s, 36H, Si-CH₃).

RMN ¹H (C₆D₆, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.21 (s, 36H, Si-CH₃).

RMN ²⁹Si (C₆D₆, 59.63 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -135.50 (Si-Si); -9.70 (Si-CH₃).

Synthèse du tétrakis(triméthylsilyl)germane **34**^[16-18] :

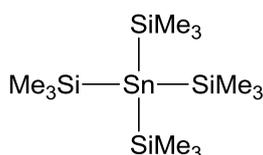
A une solution de triméthylchlorosilane (69.40 g, 642.59 mmol) dans 300 mL de THF à -78 °C est ajouté le lithium en fils aplatis (10.00 g, 1428.57 mmol). A ce mélange est ajoutée lentement (1h30) une solution de tétrachlorogermane (31.10 g, 145.33 mmol). Après une nuit sous agitation magnétique à température ambiante, la solution est filtrée sur célite. 300 mL d'acide chlorhydrique à 10% sont ajoutés au filtrat. Après filtration et extraction au diéthyl éther, la phase organique est concentrée sous pression réduite donnant 20.56 g d'un produit blanc identifié à **34**.

Rdt : 39%.

RMN ^1H (C_6D_6 , 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.30 (s, 36H, Si- CH_3).

RMN ^{29}Si (C_6D_6 , 59.63 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -5.20 (Si- CH_3).

Synthèse du tétrakis(triméthylsilyl)stannane $35^{[17]}$:



A une solution de triméthylchlorosilane (66.60 g, 616.67 mmol) dans 200 mL de THF à $-90\text{ }^\circ\text{C}$ est ajouté le lithium en fils aplatis (10.00 g, 1428.57 mmol). A ce mélange est ajoutée lentement (5 heures) à $-90\text{ }^\circ\text{C}$ une solution de tétrachlorostannane (40.00 g, 153.85 mmol). Après une nuit sous agitation mécanique à température ambiante, 30 mL de triméthylchlorosilane sont ajoutés au mélange réactionnel et l'agitation est poursuivie durant 24 heures. Après filtration sur célite, le filtrat est concentré sous pression réduite et le résidu traité par du toluène. La filtration sur célite puis la concentration du filtrat donne un résidu marron qui est lavé par du pentane conduisant à 15.60 g de **35** sous forme d'une poudre marron qui blanchit progressivement à l'air.

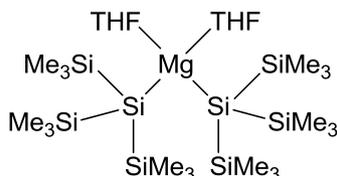
Rdt : 25%.

RMN ^1H (C_6D_6 , 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.37 (s, 36H, Si- CH_3).

RMN ^{29}Si (C_6D_6 , 59.63 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -9.30 (Si- CH_3).

RMN ^{119}Sn (C_6D_6 , 59.63 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -663.97 (Sn-Si).

Synthèse du bis[tris(triméthylsilyl)silyl]magnésium·2THF $36^{[19]}$:



A une solution de **33** (5.00 g, 15.63 mmol) dans 35 mL de THF est ajouté du *t*-BuOK (1.75 g, 15.63 mmol). Après une nuit sous agitation magnétique, le solvant est éliminé sous pression réduite et la poudre jaune obtenue est solubilisée dans 20 mL de toluène avant que

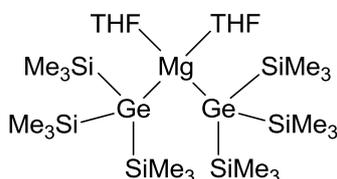
MgBr₂ (1.44 g, 7.91 mmol) ne soit ajouté. L'agitation magnétique est poursuivie 3 heures à température ambiante. Le solvant est éliminé sous pression réduite et le résidu traité par du pentane (30 mL). Après filtration sur célite et concentration du filtrat aux 2/3, la solution est laissée à 4 °C pour cristallisation donnant 2.80 g de produit **36**.

Rdt : 54%.

RMN ¹H (C₆D₆, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.45 (s, 54H, Si-CH₃); 1.32-1.37 (m, 8H, CH₂ THF); 3.72-3.76 (m, 8H, OCH₂ THF).

RMN ²⁹Si (C₆D₆, 59.63 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -171.9 (Si-Si); -6.40 (Si-CH₃).

Synthèse du bis[tris(triméthylsilyl)germyl]magnésium·2THF **37** :



A une solution de **34** (5.00 g, 13.66 mmol) dans 20 mL de THF est ajouté une solution de *t*-BuOK (1.53 g, 13.66 mmol) dans 30 mL de THF. Après une heure sous agitation magnétique, MgBr₂ (1.25 g, 6.83 mmol) est ajouté à cette solution. L'agitation est poursuivie durant une heure avant que le solvant ne soit éliminé sous pression réduite. Le résidu est traité par du pentane. Après filtration sur célite, le filtrat est concentré aux 2/3 et la solution est laissée à 4 °C. 3.59 g de cristaux blancs identifiés à **37** sont obtenus.

Rdt : 70%.

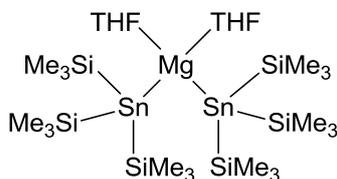
RMN ¹H (C₆D₆, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.48 (s, 54H, Si-CH₃); 1.33-1.37 (m, 8H, CH₂ THF); 3.72-3.77 (m, 8H, OCH₂ THF).

RMN ¹³C (C₆D₆, 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 5.65 (Si-CH₃); 24.18 (CH₂ THF); 69.02 (OCH₂ THF).

RMN ²⁹Si (C₆D₆, 59.63 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -4.73 (Si-CH₃).

Données cristallographiques :

| | | | |
|---------------------------------------|---|--|--|
| Formule empirique | C ₂₆ H ₇₀ Ge ₂ MgO ₂ Si ₆ C ₅ H ₁₂ | Coefficient d'absorption (mm ⁻¹) | 1.404 |
| Masse Molaire (g/mol) | 825.04 | F(000) | 1776 |
| Température (K) | 193(2) | Taille du cristal (mm) | 0.5 x 0.4 x 0.22 |
| λ (Mo Kα) (Å) | 0.71073 | Domaine θ (deg.) | 1.78 - 30.50 |
| Système cristallin | Monoclinique | Domaines h k l | -26 ≤ h ≤ 26 -22 ≤ k ≤ 22 -26 ≤ l ≤ 26 |
| Groupe d'espace | C2/c | Réflexions mesurées / Uniques | 40766 / 7451 R(int) = 0.0308 |
| a (Å) | 18.7428(3) | Complétion à θ (%) | 99.2 |
| b (Å) | 15.5144(3) | Données / Restrictions / Paramètres | 7451 / 2 / 201 |
| c (Å) | 18.7568(3) | Qualité de l'ajustement sur F ² | 1.036 |
| α (deg.) | 90 | R1, wR2 (I > 2(σ)I) | 0.0331, 0.0846 |
| β (deg.) | 115.691(1) | R1, wR2 (toutes les données) | 0.0530, 0.0971 |
| γ (deg.) | 90 | Δρ final (max / min) (e ⁻ Å ⁻³) | 0.872 / -0.461 |
| Volume (Å ³) | 4914.99(15) | | |
| Z | 4 | | |
| Densité calculée (g/cm ³) | 1.115 | | |

Synthèse du bis[tris(triméthylsilyl)stannyl]magnésium·2THF **38**^[20] :

A une solution de **35** (4.00 g, 9.70 mmol) dans 20 mL de THF est ajouté le *t*-BuOK (1.09 g, 9.70 mmol). Après une heure sous agitation magnétique, MgBr₂ (0.90 g, 4.90 mmol) est ajouté à cette solution. L'agitation est poursuivie durant une heure avant que le solvant ne soit éliminé sous pression réduite. Le résidu est traité par du pentane. Après filtration sur célite, le filtrat est concentré aux 2/3 et la solution est laissée à 4 °C. 1.70 g de cristaux marron identifiés à **38** sont obtenus.

Rdt : 41%.

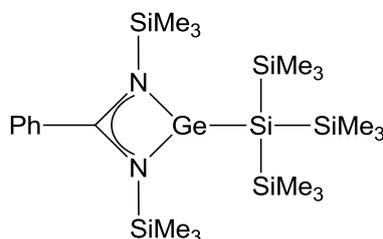
RMN ¹H (C₆D₆, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.55 (s, 54H, Si-CH₃); 1.32-1.37 (m, 8H, CH₂ THF); 3.69-3.74 (m, 8H, OCH₂ THF).

RMN ²⁹Si (C₆D₆, 59.63 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -2.63 (Si-CH₃).

RMN ¹¹⁹Sn (C₆D₆, 111.92 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -830.20 (Sn-Si).

Données cristallographiques :

| | | | |
|---------------------------------------|--|--|---|
| Formule empirique | C ₂₆ H ₇₀ MgO ₂ Si ₆ Sn ₂ | Coefficient d'absorption (mm ⁻¹) | 1.271 |
| Masse Molaire (g/mol) | 845.09 | F(000) | 1752 |
| Température (K) | 193(2) | Taille du cristal (mm) | 0.2 x 0.16 x 0.04 |
| λ (Mo Kα) (Å) | 0.71073 | Domaine θ (deg.) | 3.04 - 25.35 |
| Système cristallin | Monoclinique | Domaines h k l | -32 ≤ h ≤ 32 -11 ≤ k ≤ 7 -23 ≤ l ≤ 23 |
| Groupe d'espace | C2/c | Réflexions mesurées / Uniques | 16354 / 4193 R(int) = 0.0317 |
| a (Å) | 27.4165(15) | Complétion à θ (%) | 99.4 |
| b (Å) | 9.8904(5) | Données / Restrictions / Paramètres | 4193 / 226 / 284 |
| c (Å) | 19.4619(10) | Qualité de l'ajustement sur F ² | 1.070 |
| α (deg.) | 90 | R1, wR2 (I > 2(σ)I) | 0.0340, 0.0800 |
| β (deg.) | 119.091(2) | R1, wR2 (toutes les données) | 0.0451, 0.0852 |
| γ (deg.) | 90 | Δρ final (max / min) (e ^Å ⁻³) | 0.549 / -0.447 |
| Volume (Å ³) | 4611.6(4) | | |
| Z | 4 | | |
| Densité calculée (g/cm ³) | 1.217 | | |

Synthèse du silylgermylène à ligand amidinate **39** :

Une solution de **36** (0.18 g, 0.27 mmol) dans 3 mL de THF est ajoutée à une solution de chlorogermylène **11** (0.20 g, 0.54 mmol) dans 4 mL de THF à -78 °C. Après 45 minutes sous agitation magnétique à basse température, l'agitation est poursuivie 20 heures à température ambiante. Le solvant est éliminé sous pression réduite et le résidu traité par 15 mL de pentane. Après filtration, le filtrat est concentré (volume ~ 1 mL) puis placé à -24 °C donnant 0.10 g de cristaux orange identifiés à **39**.

Rdt : 63%.

P_f : 89 °C.

RMN ¹H (C₆D₆, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.05 (s, ²J_{H-Si} = 6.7 Hz, 18H, NSi-CH₃); 0.51 (s, ²J_{H-Si} = 6.4 Hz, 27H, SiSi-CH₃); 6.91-6.99 (m, 3H, C₆H₅); 7.28-7.31 (m, 2H, C₆H₅).

RMN ^{13}C (C_6D_6 , 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 1.57 (NSi-CH₃); 4.26 ($^1J_{\text{C-Si}} = 43.4$ Hz, SiSi-CH₃); 127.71 (C_o); 127.76 (C_m); 129.23 (C_p); 138.78 (C_i); 169.26 (C₆H₅-C).

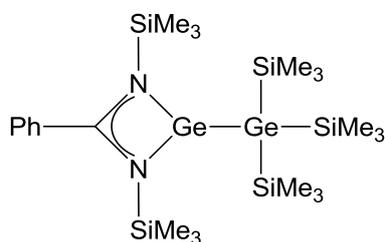
RMN ^{29}Si (C_6D_6 , 59.63 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -111.74 (Ge-Si); -7.72 (SiSi-CH₃); 2.17 (NSi).

Masse (IE : 70 eV) m/z (%) : $[\text{M}]^{++} = 584$ (4%); $[\text{M} - \text{CH}_3]^+ = 569$ (1%); $[\text{M} - \text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3]^+ = 337$ (43%); $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+ = 73$ (100%).

Données cristallographiques :

| | | | |
|---|---|--|--|
| Formule empirique | $\text{C}_{22}\text{H}_{50}\text{GeN}_2\text{Si}_6$ | Coefficient d'absorption (mm^{-1}) | 1.123 |
| Masse Molaire (g/mol) | 583.77 | F(000) | 1248 |
| Température (K) | 193(2) | Taille du cristal (mm) | 0.60 x 0.40 x 0.05 |
| λ (Mo K α) (Å) | 0.71073 | Domaine θ (deg.) | 2.18 - 25.35 |
| Système cristallin | Monoclinique | Domaines h k l | -12 \leq h \leq 14 -18 \leq k \leq 18 -24 \leq l \leq 24 |
| Groupe d'espace | $P2_1/c$ | Réflexions mesurées / Uniques | 31585 / 6226 R(int) = 0.0388 |
| a (Å) | 12.0229(2) | Complétion à θ (%) | 99.8 |
| b (Å) | 15.1530(3) | Données / Restrictions / Paramètres | 6226 / 0 / 295 |
| c (Å) | 20.1949(4) | Qualité de l'ajustement sur F ² | 1.057 |
| α (deg.) | 90 | R1, wR2 ($I > 2(\sigma)I$) | 0.0287, 0.0677 |
| β (deg.) | 112.2390(10) | R1, wR2 (toutes les données) | 0.0453, 0.0760 |
| γ (deg.) | 90 | $\Delta\rho$ final (max / min) ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$) | 0.364 / -0.204 |
| Volume (\AA^3) | 3405.50(11) | | |
| Z | 4 | | |
| Densité calculée (g/cm^3) | 1.139 | | |

Synthèse du germylgermylène à ligand amidinate 40 :



Une solution de **37** (0.21 g, 0.28 mmol) dans 4 mL de THF est ajoutée à une solution de chlorogermylène **11** (0.20 g, 0.54 mmol) dans 4 mL de THF à -78 °C. Après 45 minutes sous agitation magnétique à basse température, l'agitation est poursuivie 20 heures à température ambiante. Le solvant est éliminé sous pression réduite et le résidu traité par

15 mL de pentane. Après filtration, le filtrat est concentré (volume ~ 1 mL) puis placé à -24 °C donnant 0.33 g de cristaux jaunes identifiés à **40**.

Rdt : 96%.

RMN ¹H (C₆D₆, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.05 (s, 18H, NSi-CH₃); 0.55 (s, ²J_{H-Si} = 6.5 Hz, 27H, GeSi-CH₃); 6.94-6.97 (m, 3H, C₆H₅); 7.27-7.30 (m, 2H, C₆H₅).

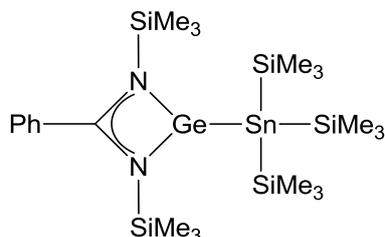
RMN ¹³C (C₆D₆, 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 1.45 (NSi-CH₃); 4.86 (¹J_{C-Si} = 43.1 Hz, GeSi-CH₃); 127.56 (C_o); 127.79 (C_m); 129.21 (C_p); 138.78 (C_i); 169.26 (C₆H₅-C).

RMN ²⁹Si (C₆D₆, 59.63 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -2.63 (Ge-Si); 2.01 (NSi).

Masse (IE : 70 eV) m/z (%) : [M + 1]⁺ = 629 (1%); [M - Ge(Si(CH₃)₃)₃] = 337 (32%); [Si(CH₃)₃]⁺ = 73 (100%).

Données cristallographiques :

| | | | |
|---------------------------------------|--|--|--------------------|
| Formule empirique | C ₂₂ H ₅₀ Ge ₂ N ₂ Si ₅ | Coefficient d'absorption (mm ⁻¹) | 1.945 |
| Masse Molaire (g/mol) | 628.31 | F(000) | 1320 |
| Température (K) | 193(2) | Taille du cristal (mm) | 0.40 x 0.30 x 0.10 |
| λ (Mo Kα) (Å) | 0.71073 | Domaine θ (deg.) | 1.73 - 30.68 |
| Système cristallin | Monoclinique | Domaines h k l | -16 ≤ h ≤ 17 |
| Groupe d'espace | P2 ₁ /c | | -19 ≤ k ≤ 21 |
| a (Å) | 12.0398(2) | | -29 ≤ l ≤ 29 |
| b (Å) | 15.1685(3) | Réflexions mesurées / Uniques | 49515 / 10411 |
| c (Å) | 20.2419(4) | R(int) | 0.0520 |
| α (deg.) | 90 | Complétion à θ (%) | 98.1 |
| β (deg.) | 112.2830(10) | Données / Restrictions / Paramètres | 10411 / 0 / 295 |
| γ (deg.) | 90 | Qualité de l'ajustement sur F ² | 0.991 |
| Volume (Å ³) | 3420.63(11) | R1, wR2 (I > 2(σ)I) | 0.0351, 0.0727 |
| Z | 4 | R1, wR2 (toutes les données) | 0.0698, 0.0832 |
| Densité calculée (g/cm ³) | 1.220 | Δρ final (max / min) (eÅ ⁻³) | 0.483 / -0.286 |

Synthèse du stannylgermylène à ligand amidinate **41** :

Une solution de **38** (0.42 g, 0.50 mmol) dans 6 mL de THF est ajoutée à une solution de chlorogermylène **11** (0.37 g, 1.00 mmol) dans 8 mL de THF à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Après 45 minutes sous agitation magnétique à basse température, l'agitation est poursuivie 20 heures à température ambiante. Le solvant est éliminé sous pression réduite et le résidu traité par 5 mL de pentane. Après filtration, le filtrat est concentré (volume $\sim 1\text{ mL}$) puis placé à $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ donnant 0.67 g de cristaux orange identifiés à **41**.

Rdt : 99%.

RMN ^1H (C_6D_6 , 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.05 (s, $^2\text{J}_{\text{H-Si}} = 6.8\text{ Hz}$, 18H, NSi-CH₃); 0.58 (s, $^2\text{J}_{\text{H-Si}} = 6.6\text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{H-Sn}} = 17.7\text{ Hz}$, 27H, SnSi-CH₃); 6.92-7.04 (m, 3H, C₆H₅); 7.23-7.26 (m, 2H, C₆H₅).

RMN ^{13}C (C_6D_6 , 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.95 (NSi-CH₃); 5.49 ($^2\text{J}_{\text{C-Sn}} = 28.9\text{ Hz}$, $^1\text{J}_{\text{C-Si}} = 41.4\text{ Hz}$, SnSi-CH₃); 127.30 (C_o); 127.94 (C_m); 129.71 (C_p); 138.79 (C_i); 166.57 (C₆H₅-C).

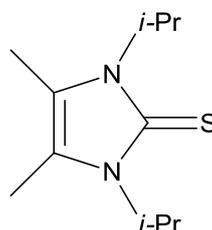
RMN ^{29}Si (C_6D_6 , 59.63 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -6.52 ($^1\text{J}_{\text{Si-}^{117/119}\text{Sn}} = 219.4/228.7\text{ Hz}$, Sn-Si); 1.89 (NSi).

RMN ^{119}Sn (C_6D_6 , 111.92 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -574.18 (Sn).

Masse (IE : 70 eV) m/z (%) : [M - Si(CH₃)₃]⁺ = 601 (1%); [M - C₆H₅C[NSi(CH₃)₃]₂Ge]⁺ = 339 (4%); [Si(CH₃)₃]⁺ = 73 (100%).

Données cristallographiques :

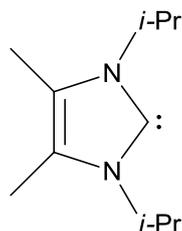
| | | | |
|---------------------------------------|---|--|-------------------|
| Formule empirique | C ₂₂ H ₅₀ GeN ₂ Si ₅ Sn | Coefficient d'absorption (mm ⁻¹) | 1.748 |
| Masse Molaire (g/mol) | 674.41 | F(000) | 1392 |
| Température (K) | 193(2) | Taille du cristal (mm) | 0.28 x 0.2 x 0.16 |
| λ (Mo Kα) (Å) | 0.71073 | Domaine θ (deg.) | 2.55 - 30.38 |
| Système cristallin | Monoclinique | Domaines h k l | -16 ≤ h ≤ 17 |
| Groupe d'espace | P2 ₁ /c | | -21 ≤ k ≤ 21 |
| a (Å) | 12.2717(3) | | -28 ≤ l ≤ 28 |
| b (Å) | 15.2516(4) | Réflexions mesurées / Uniques | 50426 / 10425 |
| c (Å) | 20.4014(6) | R(int) = 0.0663 | |
| α (deg.) | 90 | Complétion à θ (%) | 98.2 |
| β (deg.) | 112.933(2) | Données / Restrictions / Paramètres | 10425 / 0 / 295 |
| γ (deg.) | 90 | Qualité de l'ajustement sur F ² | 0.996 |
| Volume (Å ³) | 3516.59(16) | R1, wR2 (I > 2(σ)I) | 0.0397, 0.0721 |
| Z | 4 | R1, wR2 (toutes les données) | 0.0852, 0.0845 |
| Densité calculée (g/cm ³) | 1.274 | Δρ final (max / min) (eÅ ⁻³) | 0.656 / -0.499 |

Synthèse de la 1,3-diisopropyl-4,5-diméthylimidazol-2-thione^[61] :

Une solution de N,N'-diisopropylthiourée (16.00 g, 100 mmol) et de 3-hydroxy-2-butanone (8.81 g, 100 mmol) dans 250 mL d'hexanol est portée à reflux durant 18 heures avant que le solvant ne soit éliminé sous pression réduite. La cristallisation dans un mélange éthanol/eau (1:1) de 300 mL conduit, après filtration, à 13.80 g de précurseur carbénique sous forme d'aiguilles roses.

Rdt : 65%.

RMN ¹H (C₆D₆, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 1.16 (s, 12H, CH-CH₃); 1.62 (s, 6H, CH₃), 5.88-5.97 (m, 2H, CH-CH₃).

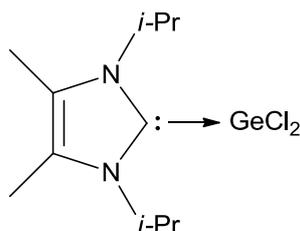
Synthèse du 1,3-diisopropyl-4,5-diméthylimidazol-2-ylidène **42**^[61] :

A une solution de 1,3-diisopropyl-4,5-diméthylimidazol-2-thione précédemment synthétisé (2.00 g, 9.43 mmol) dans 60 mL de THF à 0 °C est ajouté du potassium en morceau (1.00 g, 25.64 mmol). Le mélange réactionnel est porté à reflux 4 heures. Après filtration, la concentration du filtrat sous pression réduite conduit à 1.51 g de carbène N-hétérocyclique **42** sous forme de poudre blanche.

Rdt : 89%.

RMN ¹H (C₆D₆, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 1.48 (d, ³J_{H-H} = 6.0 Hz, 12H, CH-CH₃); 1.70 (s, 6H, CH₃); 3.95 (sept, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 2H, CH-CH₃).

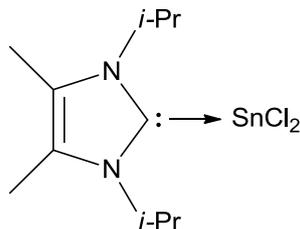
RMN ¹³C (C₆D₆, 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 8.81 (CH₃); 24.61 (CH-CH₃); 48.46 (CH-CH₃); 121.42 (C=); 205.89 (C:).

Synthèse du dichlorogermylène complexé par le carbène N-hétérocyclique **43**^[35] :

A un mélange de Cl₂Ge·dioxane (0.64 g, 2.78 mmol) et de **42** (0.51 g, 2.82 mmol) sont ajoutés 8 mL de toluène. Après 4 heures sous agitation magnétique, la solution est filtrée et le précipité séché sous pression réduite conduisant à 0.53 g de dichlorogermylène complexé par le NHC **43** sous forme d'une poudre blanche. Ce produit étant insoluble dans la plupart des solvants organiques, aucune donnée spectroscopique n'a pu être obtenue.

Rdt : 59%.

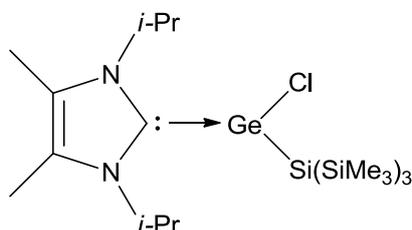
Synthèse du dichlorostannylène complexé par le carbène N-hétérocyclique **44**^[62] :



A un mélange de Cl_2Sn (0.53 g, 2.79 mmol) et de **42** (0.51 g, 2.82 mmol) sont ajoutés 8 mL de toluène. Après 48 heures sous agitation magnétique, la solution est filtrée et le précipité séché sous pression réduite conduisant à 0.50 g de dichlorostannylène complexé par le NHC **44** sous forme d'une poudre beige. Ce produit étant insoluble dans la plupart des solvants organiques, aucune donnée spectroscopique n'a pu être obtenue.

Rdt : 48%.

Synthèse du chlorosilylgermylène complexé par le carbène N-hétérocyclique **45** :



Une suspension de **43** (0.50 g, 1.54 mmol) dans 6 mL de THF est ajoutée à une solution de **36** (0.58 g, 0.88 mmol) dans 10 mL de THF. La solution est laissée sous agitation magnétique durant 2 jours avant que le solvant ne soit éliminé sous pression réduite. Le précipité est lavé par du pentane avant filtration. Le précipité est séché sous pression réduite donnant 0.59 g de poudre jaune identifiée à **45**. Des cristaux ont été obtenus dans le toluène à $-24\text{ }^\circ\text{C}$.

Rdt : 71%.

P_f : $95\text{ }^\circ\text{C}$ (déc.).

RMN ¹H (C_6D_6 , 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.51 (s, $^2J_{\text{H-Si}} = 6.3\text{ Hz}$, 27H, Si- CH_3); 1.15 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0\text{ Hz}$, 6H, CH(CH_3) CH_3); 1.30 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0\text{ Hz}$, 6H, CH(CH_3) CH_3); 1.49 (s, 6H, CH_3); 5.48 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0\text{ Hz}$, 2H, CH(CH_3) CH_3).

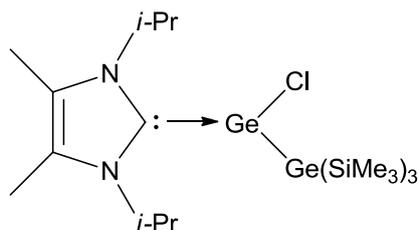
RMN ^{13}C (C_6D_6 , 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 3.63 ($^1J_{\text{C-Si}} = 43.4$ Hz, Si-CH $_3$); 9.69 (CH $_3$); 21.70, 21.80 (CH(CH $_3$)CH $_3$); 52.44 (CH(CH $_3$)CH $_3$); 126.71 (C=); 173.11 (C:).

RMN ^{29}Si (C_6D_6 , 59.63 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -119.12 (Ge-Si); -7.57 (Si-CH $_3$).

Données cristallographiques :

| | | | |
|---|--|--|--|
| Formule empirique | $\text{C}_{23.50}\text{H}_{51}\text{ClGeN}_2\text{Si}_4$ | Coefficient d'absorption (mm^{-1}) | 1.150 |
| Masse Molaire (g/mol) | 582.06 | F(000) | 622 |
| Température (K) | 193(2) | Taille du cristal (mm) | 0.22 x 0.18 x 0.04 |
| λ (Mo K α) (Å) | 0.71073 | Domaine θ (deg.) | 2.13 - 28.93 |
| Système cristallin | Triclinique | Domaines h k l | -13 \leq h \leq 13 -13 \leq k \leq 13 -24 \leq l \leq 24 |
| Groupe d'espace | $P \bar{1}$ | Réflexions mesurées / Uniques | 30749 / 8793 R(int) = 0.0403 |
| a (Å) | 9.6554(2) | Complétion à θ (%) | 99.3 |
| b (Å) | 9.8673(2) | Données / Restrictions / Paramètres | 8793 / 63 / 333 |
| c (Å) | 18.1655(3) | Qualité de l'ajustement sur F 2 | 1.023 |
| α (deg.) | 81.818(1) | R1, wR2 ($I > 2(\sigma)I$) | 0.0501, 0.1201 |
| β (deg.) | 88.883(1) | R1, wR2 (toutes les données) | 0.0851, 0.1377 |
| γ (deg.) | 78.117(1) | $\Delta\rho$ final (max / min) ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$) | 1.333 / -0.537 |
| Volume (Å 3) | 1676.26(6) | | |
| Z | 2 | | |
| Densité calculée (g/cm^3) | 1.153 | | |

Synthèse du chlorogermylgermylène complexé par le carbène N-hétérocyclique 46 :



Une suspension de **43** (0.63 g, 1.94 mmol) dans 6 mL de THF est ajoutée à une solution de **37** (0.73 g, 0.97 mmol) dans 10 mL de THF à -60 °C. La solution est laissée sous agitation magnétique durant 2 jours avant que le solvant ne soit éliminé sous pression réduite. Le résidu est traité par 10 mL de toluène. Après filtration, le filtrat est concentré sous pression réduite donnant 0.51 g de poudre orange-rouge identifiée à **46**.

Rdt : 45%.

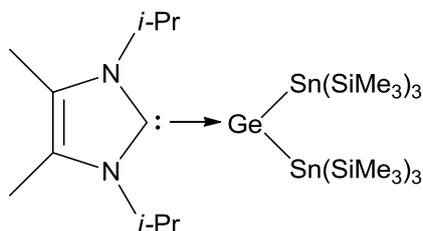
P_f = 107 °C (déc.).

RMN ^1H (C_6D_6 , 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.53 (s, $^2\text{J}_{\text{H-Si}} = 6.4$ Hz, 27H, Si- CH_3); 1.16 (d, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 6H, CH(CH_3) CH_3); 1.30 (d, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 6H, CH(CH_3) CH_3); 1.51 (s, 6H, CH_3); 5.48 (sept, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 2H, CH(CH_3) CH_3).

RMN ^{13}C (C_6D_6 , 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 4.45 ($^1\text{J}_{\text{C-Si}} = 43.4$ Hz, Si- CH_3); 9.84 (CH_3); 21.88, 22.02 (CH(CH_3) CH_3); 52.41 (CH(CH_3) CH_3); 126.73 (C=); 173.98 (C:).

RMN ^{29}Si (C_6D_6 , 59.63 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -2.76 (Si- CH_3).

Synthèse du distannylgermylène complexé par le carbène N-hétérocyclique **47 :**



A une suspension de **43** (0.25 g, 0.77 mmol) dans 10 mL de THF à -78 °C est ajoutée une solution de **38** (0.71 g, 0.84 mmol) dans 10 mL de THF. La solution est ramenée lentement à température ambiante et laissée sous agitation magnétique durant 12 heures avant que le solvant ne soit éliminé sous pression réduite. Le résidu est traité par 15 mL de pentane (3x5 mL). Après filtration, le filtrat est concentré sous pression réduite donnant 0.67 g de poudre orange identifiée à **47**. Des cristaux oranges ont été obtenus dans une solution saturée de pentane à -24 °C.

Rdt : 93%.

P_f = 69 °C (déc.).

RMN ^1H (C_6D_6 , 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.50 (s, $^3\text{J}_{\text{H-Sn}} = 16.7$ Hz, 54H, Si- CH_3); 1.13 (d, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz, 6H, CH(CH_3) CH_3); 1.32 (d, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz, 6H, CH(CH_3) CH_3); 1.57 (s, 3H, CH_3); 1.65 (s, 3H, CH_3); 5.92 (sept, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, 1H, CH(CH_3) CH_3); 6.41-6.60 (m, 1H, CH(CH_3) CH_3).

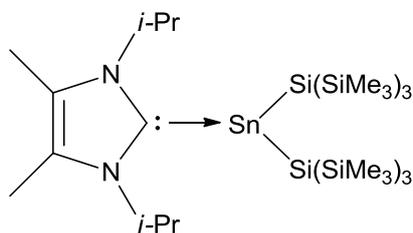
RMN ^{13}C (C_6D_6 , 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 5.39 ($^2\text{J}_{\text{C-Sn}} = 27.0$ Hz, $^1\text{J}_{\text{C-Si}} = 40.5$ Hz, Si- CH_3); 9.91, 10.26 (CH_3); 21.53, 21.84 (CH(CH_3) CH_3); 52.70 ($^1\text{J}_{\text{C-Sn}} = 36.1$ Hz, CH(CH_3) CH_3); 126.14, 127.34 (C=); 175.50 (C:).

RMN ^{29}Si (C_6D_6 , 59.63 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -9.76 ($^1\text{J}_{\text{Si-}^{117/119}\text{Sn}} = 203.7/213.2$ Hz, Si- CH_3).

RMN ^{119}Sn (C_6D_6 , 111.92 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -589.76 (Sn).

Données cristallographiques :

| | | | |
|---------------------------------------|--|--|--|
| Formule empirique | C ₂₉ H ₇₄ GeN ₂ Si ₆ Sn ₂ | Coefficient d'absorption (mm ⁻¹) | 1.791 |
| Masse Molaire (g/mol) | 929.41 | F(000) | 1912 |
| Température (K) | 193(2) | Taille du cristal (mm) | 0.34 x 0.2 x 0.14 |
| λ (Mo Kα) (Å) | 0.71073 | Domaine θ (deg.) | 5.10 - 26.37 |
| Système cristallin | Monoclinique | Domaines h k l | -15 ≤ h ≤ 15 -29 ≤ k ≤ 29 -23 ≤ l ≤ 19 |
| Groupe d'espace | P2 ₁ /c | Réflexions mesurées / Uniques | 54694 / 9903 R(int) = 0.0313 |
| a (Å) | 12.3418(3) | Complétion à θ (%) | 99.1 |
| b (Å) | 23.8447(6) | Données / Restrictions / Paramètres | 9903 / 594 / 514 |
| c (Å) | 18.6627(4) | Qualité de l'ajustement sur F ² | 1.036 |
| α (deg.) | 90 | R1, wR2 (I > 2(σ)I) | 0.0449, 0.1078 |
| β (deg.) | 117.187(2) | R1, wR2 (toutes les données) | 0.0566, 0.1162 |
| γ (deg.) | 90 | Δρ final (max / min) (e ^Å ⁻³) | 1.254 / -1.545 |
| Volume (Å ³) | 4885.4(2) | | |
| Z | 4 | | |
| Densité calculée (g/cm ³) | 1.264 | | |

Synthèse du disilylstannylène complexé par le carbène N-hétérocyclique **48** :

Une suspension de **44** (0.40 g, 1.08 mmol) dans 12 mL de THF est ajoutée à une solution de **36** (0.72 g, 1.09 mmol) dans 6 mL de THF à -60 °C. Après 40 minutes, la solution est ramenée à température ambiante et laissée sous agitation magnétique durant 12 heures avant que le solvant ne soit éliminé sous pression réduite. Le résidu est traité par du pentane. Après filtration, le filtrat est concentré sous pression réduite donnant 0.49 g de poudre marron identifiée à **48**. Des cristaux jaunes ont été obtenus dans une solution saturée de pentane à -24 °C.

Rdt : 57%.

P_f = 151 °C.

RMN ^1H (C_6D_6 , 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.45 (s, $^2\text{J}_{\text{H-Si}} = 6.2$ Hz, 54H, Si- CH_3); 1.12 (d, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 6H, CH(CH_3) CH_3); 1.35 (d, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 6H, CH(CH_3) CH_3); 1.54 (s, 3H, CH_3); 1.60 (s, 3H, CH_3); 5.31 (sept, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 1H, CH(CH_3) CH_3); 6.22 (sept, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 1H, CH(CH_3) CH_3).

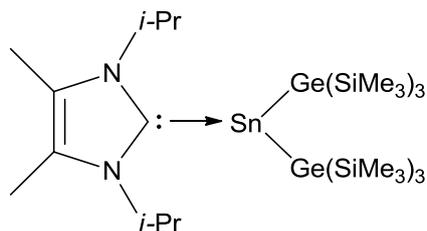
RMN ^{13}C (C_6D_6 , 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 4.70 (Si- CH_3); 9.87, 10.24 (CH_3); 21.49, 23.09 (CH(CH_3) CH_3); 53.84, 56.97 (CH(CH_3) CH_3); 126.29 (C=); 170.10 (C:).

RMN ^{29}Si (C_6D_6 , 59.63 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -131.62 (Sn-Si); -7.16 ($^2\text{J}_{\text{Si-Sn}} = 47.6$ Hz, Si- CH_3).

RMN ^{119}Sn (C_6D_6 , 111.92 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -196.80 (Sn).

Données cristallographiques :

| | | | |
|---|--|--|--|
| Formule empirique | $\text{C}_{29}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{Si}_8\text{Sn}$ | Coefficient d'absorption (mm^{-1}) | 0.762 |
| Masse Molaire (g/mol) | 794.33 | F(000) | 1696 |
| Température (K) | 193(2) | Taille du cristal (mm) | 0.30 x 0.20 x 0.02 |
| λ (Mo K α) (Å) | 0.71073 | Domaine θ (deg.) | 5.11 - 26.37 |
| Système cristallin | Monoclinique | Domaines h k l | -14 \leq h \leq 15 -29 \leq k \leq 29 -21 \leq l \leq 21 |
| Groupe d'espace | $P12_1/n1$ | Réflexions mesurées / Uniques | 42451 / 9603 R(int) = 0.0506 |
| a (Å) | 12.2201(5) | Complétion à θ (%) | 99.1 |
| b (Å) | 23.4489(10) | Données / Restrictions / Paramètres | 9603 / 931 / 723 |
| c (Å) | 17.0624(7) | Qualité de l'ajustement sur F^2 | 1.045 |
| α (deg.) | 90 | R1, wR2 ($I > 2(\sigma)I$) | 0.0475, 0.1312 |
| β (deg.) | 104.592(2) | R1, wR2 (toutes les données) | 0.0625, 0.1431 |
| γ (deg.) | 90 | $\Delta\rho$ final (max / min) ($\text{e}\text{Å}^{-3}$) | 0.714 / -0.607 |
| Volume (Å^3) | 4731.5(3) | | |
| Z | 4 | | |
| Densité calculée (g/cm^3) | 1.115 | | |

Synthèse du digermylstannylène complexé par le carbène N-hétérocyclique **49** :

Une suspension de **44** (0.30 g, 0.82 mmol) dans 12 mL de THF est ajoutée à une solution de **37** (0.62 g, 0.82 mmol) dans 6 mL de THF à -60 °C. Après 1 heure, la solution est ramenée à température ambiante et laissée sous agitation magnétique durant 12 heures avant que le solvant ne soit éliminé sous pression réduite. Le résidu est traité par du pentane. Après filtration, le filtrat est concentré sous pression réduite donnant 0.42 g de poudre rouge-orange identifiée à **49**.

Rdt : 58%.

P_f = 117 °C (déc.).

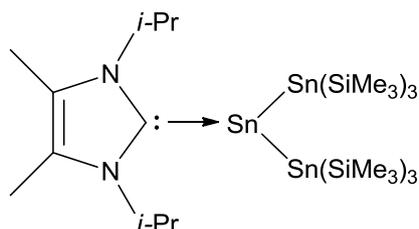
RMN ¹H (C₆D₆, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.49 (s, $^2J_{\text{H-Si}} = 6.4$ Hz, 54H, Si-CH₃); 1.11 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 6H, CH(CH₃)CH₃); 1.36 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 6H, CH(CH₃)CH₃); 1.54 (s, 3H, CH₃); 1.61 (s, 3H, CH₃); 5.38 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 1H, CH(CH₃)CH₃); 6.15 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 1H, CH(CH₃)CH₃).

RMN ¹³C (C₆D₆, 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 5.18 ($^1J_{\text{C-Si}} = 42.6$ Hz, $^3J_{\text{C-Sn}} = 5.8$ Hz, Si-CH₃); 9.84, 10.20 (CH₃); 21.46, 22.96 (CH(CH₃)CH₃); 53.92, 56.80 (CH(CH₃)CH₃); 126.23 (C=); 171.67 (C:).

RMN ²⁹Si (C₆D₆, 59.63 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -2.82 ($^2J_{\text{Si-Sn}} = 27.4$ Hz, Si-CH₃).

RMN ¹¹⁹Sn (C₆D₆, 111.92 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -115.00 (Sn).

Synthèse du distannylstannylène complexé par le carbène N-hétérocyclique **50 :**



A une suspension de **44** (0.19 g, 0.53 mmol) dans 6 mL de THF est ajoutée une solution de **38** (0.48 g, 0.57 mmol) dans 6 mL de THF à -78 °C. La solution est lentement ramenée à température ambiante et laissée sous agitation magnétique durant 12 heures avant que le solvant ne soit éliminé sous pression réduite. Le résidu est traité par 25 mL de pentane (5x5 mL). Après filtration, le filtrat est concentré sous pression réduite donnant 0.36 g de poudre marron identifiée à **50**. Des cristaux oranges sont obtenus dans une solution saturée de pentane à -24 °C.

Rdt : 69%.

P_f = 95 °C (déc.).

RMN ¹H (C₆D₆, 300.13 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 0.53 (s, ³J_{H-Sn} = 16.9 Hz, 54H, Si-CH₃); 1.11 (d, ³J_{H-H} = 7.1 Hz, 6H, CH(CH₃)CH₃); 1.32 (d, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, 6H, CH(CH₃)CH₃); 1.53 (s, 3H, CH₃); 1.62 (s, 3H, CH₃); 5.64 (sept, ³J_{H-H} = 7.1 Hz, 1H, CH(CH₃)CH₃); 6.03-6.16 (m, 1H, CH(CH₃)CH₃).

RMN ¹³C (C₆D₆, 75.48 MHz) (298 K) : δ (ppm) = 5.61 (²J_{C-Sn} = 26.7 Hz, ¹J_{C-Si} = 40.7 Hz, Si-CH₃); 10.00, 10.33 (CH₃); 21.53, 22.13 (CH(CH₃)CH₃); 54.35 (¹J_{C-Sn} = 32.9 Hz, CH(CH₃)CH₃); 58.02 (¹J_{C-Sn} = 23.4 Hz, CH(CH₃)CH₃); 126.19, 127.79 (C=); 170.13 (C:).

RMN ²⁹Si (C₆D₆, 59.63 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -9.19 (¹J_{Si-^{117/119}Sn} = 191.6/201.2 Hz, ²J_{Si-^{117/119}Sn} = 26.5/27.6 Hz, ³J_{Si-^{117/119}Sn} = 19.9/20.7 Hz, Si-CH₃).

RMN ¹¹⁹Sn (C₆D₆, 111.92 MHz) (298 K) : δ (ppm) = -655.50 (SnSn); -138.29 (Sn-Si).

Données cristallographiques :

| | | | |
|---------------------------------------|---------------------------|---|--|
| Formule empirique | $C_{29}H_{74}N_2Si_6Sn_3$ | Coefficient d'absorption (mm^{-1}) | 1.654 |
| Masse Molaire (g/mol) | 975.57 | F(000) | 1984 |
| Température (K) | 193(2) | Taille du cristal (mm) | 0.22 x 0.2 x 0.06 |
| λ (Mo K α) (Å) | 0.71073 | Domaine θ (deg.) | 5.14 - 26.37 |
| Système cristallin | Monoclinique | Domaines h k l | -15 \leq h \leq 15 -30 \leq k \leq 21 -23 \leq l \leq 23 |
| Groupe d'espace | $P2_1/c$ | Réflexions mesurées / Uniques | 42956 / 10105 R(int) = 0.0304 |
| a (Å) | 12.3736(4) | Complétion à θ (%) | 99.1 |
| b (Å) | 24.1136(6) | Données / Restrictions / Paramètres | 10105 / 478 / 633 |
| c (Å) | 18.6407(5) | Qualité de l'ajustement sur F ² | 1.029 |
| α (deg.) | 90 | R1, wR2 ($I > 2(\sigma)I$) | 0.0362, 0.0784 |
| β (deg.) | 116.323(2) | R1, wR2 (toutes les données) | 0.0514, 0.0872 |
| γ (deg.) | 90 | $\Delta\rho$ final (max / min) ($e\text{Å}^{-3}$) | 1.134 / -1.017 |
| Volume (Å ³) | 4985.2(2) | | |
| Z | 4 | | |
| Densité calculée (g/cm ³) | 1.300 | | |

Bibliographie

- [1] K. M. Baines, J. A. Cooke, *Organometallics* **1992**, *11*, 3487-3488.
- [2] M. Kira, T. Maruyama, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1993**, 1345-1348.
- [3] D. Lei, M. E. Lee, P. P. Gaspar, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 10179-10196.
- [4] K. M. Baines, J. A. Cooke, C. E. Dixon, H. W. Liu, M. R. Netherton, *Organometallics* **1994**, *13*, 631-634.
- [5] C. E. Dixon, H. W. Liu, C. M. Van der Kant, K. M. Baines, *Organometallics* **1996**, *15*, 5701-5705.
- [6] A. Sekiguchi, R. Izumi, V. Ya. Lee, M. Ichinohe, *Organometallics* **2003**, *22*, 1483-1486.
- [7] A. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1405-1408.
- [8] W. Setaka, K. Sakamoto, M. Kira, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 4460-4462.
- [9] A. F. Richards, A. D. Phillips, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3204-3205.
- [10] P. A. Rupar, M. C. Jennings, K. M. Baines, *Organometallics* **2008**, *27*, 5043-5051.
- [11] W.-P. Leung, K.-W. Kan, T. C. W. Mak, *Organometallics* **2010**, *29*, 1890-1896.
- [12] J. Vignolle, T. D. Tilley, *Chem. Commun.* **2009**, 7230-7232.
- [13] L. Aslanov, V. Zakharov, M. Zakharov, A. Kamyshny, Sh. Magdassi, A. Yatsenko, *Russ. J. Coord. Chem.* **2010**, *36*, 330-332.
- [14] A. Cicciooli, G. Gigli, G. Meloni, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9543-9560.
- [15] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 90th Edition*, CRC Press, **2010**.
- [16] H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 245-253.
- [17] G. Becker, M. Gekeler, H.-M. Hartmann, O. Mundt, M. Westerhausen, *Synthetic Methods in Organometallic and Inorganic Chemistry, Vol. 2*, Thieme, Stuttgart, **1996**.
- [18] A. G. Brook, F. Abdesaken, H. Söllradl, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, 9-13.
- [19] J. D. Farwell, M. F. Lappert, C. Marschner, C. Strissel, T. D. Tilley, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603*, 185-188.
- [20] R. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner, F. Uhlig, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 3174-3182.
- [21] L. Rösch, C. Krüger, A.-P. Chiang, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 855-860.

- [22] V. Ya. Lee, K. Takanashi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6703-6705.
- [23] B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats, M. Reyes, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832-2838.
- [24] C. J. Cardin, D. J. Cardin, S. P. Constantine, A. K. Todd, S. J. Teat, S. Coles, *Organometallics* **1998**, *17*, 2144-2146.
- [25] S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1480-1482.
- [26] K. M. Baines, W. G. Stibbs, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 157-200.
- [27] W. Wang, S. Inoue, S. Yao, M. Driess, *Chem. Commun.* **2009**, 2661-2663.
- [28] W. Hunks, P. S. Chen, T. Chen, M. Stender, G. T. Stauf, L. Maylott, C. Xu, J. F. Roeder, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2008**, *1071*, F09-11.
- [29] T. J. Boyle, L. J. Tribby, L. A. M. Ottley, S. M. Han, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5550-5560.
- [30] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 829-857.
- [31] P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862-892.
- [32] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1541-1542.
- [33] B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3094-3099.
- [34] P. A. Rugar, M. C. Jennings, P. J. Ragogna, K. M. Baines, *Organometallics* **2007**, *26*, 4109-4111.
- [35] P. A. Rugar, V. N. Staroverov, P. J. Ragogna, K. M. Baines, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15138-15139.
- [36] A. J. Ruddy, P. A. Rugar, K. J. Bladek, C. J. Allan, J. C. Avery, K. M. Baines, *Organometallics* **2010**, *29*, 1362-1367.
- [37] P. A. Rugar, V. N. Staroverov, K. M. Baines, *Organometallics* **2010**, *29*, 4871-4881.
- [38] P. A. Rugar, V. N. Staroverov, K. M. Baines, *Science* **2008**, *322*, 1360-1363.
- [39] A. Sidiropoulos, C. Jones, A. Stasch, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9701-9704.
- [40] K. C. Thimer, S. M. I. Al-Rafia, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chem. Commun.* **2009**, 7119-7121.
- [41] A. C. Filippou, O. Chernov, B. Blom, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2866-2872.

- [42] S. M. I. Al-Rafia, A. C. Malcolm, S. K. Liew, M. J. Ferguson, E. Rivard, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 777-779.
- [43] M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 828-856.
- [44] M. Weidenbruch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 373-381.
- [45] N. Tokitoh, R. Okazaki, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 251-277.
- [46] N. J. Hill, R. West, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4165-4183.
- [47] O. Köhl, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 411-427.
- [48] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9628-9629.
- [49] H. Ottosson, P. G. Steel, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1576-1585.
- [50] W.-P. Leung, K.-W. Kan, K.-H. Chong, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2253-2265.
- [51] S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4159-4162.
- [52] S. Nagendran, H. W. Roesky, *Organometallics* **2008**, *27*, 457-492.
- [53] A. V. Zabula, F. E. Hahn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5165-5179.
- [54] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479-3511.
- [55] Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7562-7563.
- [56] S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Chem. Commun.* **2009**, 6466-6468.
- [57] J. V. Dickschat, S. Urban, T. Pape, F. Glorius, F. E. Hahn, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 11519-11521.
- [58] M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354-396.
- [59] A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1157-1158.
- [60] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, M. Kühn, T. Lügger, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 629-634.
- [61] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561-562.
- [62] N. Kuhn, T. Kratz, D. Blaser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 245-250.
- [63] V. F. Mironov, T. K. Gar, *Kh. Obshch. Khim.* **1975**, *45*, 103-108.
- [64] A. Heine, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 113-115.
- [65] S. P. Mallela, S. Hill, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6247-6250.
- [66] P. A. Rupar, M. C. Jennings, P. J. Ragona, K. M. Baines, *Organometallics* **2007**, *26*, 4109-4111.
- [67] M. N. Hansen, K. Niedenzu, J. Serwatowska, J. Serwatowski, K. R. Woodrum, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 866-868.

- [68] Y. Ding, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 1190-1194.



Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse et à la caractérisation de nouvelles espèces divalentes du germanium et de l'étain dans le but de les utiliser comme précurseurs de nano-objets du groupe 14. Leurs réactivités ont été étudiées et leurs décompositions thermiques ont conduit à la formation de nanoparticules.

Dans le premier chapitre, nous avons rappelé les travaux déjà effectués sur les nano-objets de germanium. Les diverses approches ont été détaillées et montrent clairement que la voie chimique permet le meilleur compromis entre pureté et contrôle de la morphologie. Il en ressort également que la réduction thermique n'a pas permis à la fois le contrôle de la taille et l'obtention d'une faible polydispersité en raison de la faible réactivité des précurseurs utilisés. De plus, un lien entre structure du précurseur et morphologie des nano-objets obtenus semble exister mais les études n'en sont qu'à leur début.

Le second chapitre a porté sur la synthèse d'une série de nouveaux germylènes à ligand aminotroponimate diversement substitués par des groupements alcoyle, carboxyle, amino et thio. Des études physico-chimiques et structurales ont permis de mettre en évidence une stabilisation intramoléculaire par complexation du doublet électronique de l'azote sur l'atome de germanium.

Leur décomposition thermique en solution a été ensuite réalisée. Le méthoxygermylène conduit à la formation de nanoparticules de germanium (5.15 ± 0.74 nm de diamètre) uniquement en présence d'acide oléique. Ces nanoparticules ont été caractérisées par les méthodes spectroscopiques et de microscopie électronique et présentent un enrobage organique protecteur constitué majoritairement d'acide oléique interagissant fortement avec la surface des particules. Elles semblent être constituées d'un cœur de Ge(0) entouré d'une couche d'oxyde de germanium. Cette fraction oxydée peut s'expliquer par la présence de liaisons germanium-oléate en surface permettant une stabilisation stérique des objets. Les particules de germanium montrent une forte photoluminescence à 431 nm (excitation à 350 nm).

Un mécanisme de formation de ces particules en deux étapes a été proposé avec en particulier la mise en évidence du rôle de l'acide à longue chaîne carbonée. Ce dernier

réagirait partiellement avec le méthoxygermylène donnant une espèce carboxylée à décomposition plus lente et stabiliserait les particules en évitant toute agglomération.

Le troisième chapitre a été consacré à la conception de nouveaux précurseurs germaniés dans le but d'améliorer les conditions de décomposition thermique et d'obtenir en particulier une température plus basse.

L'utilisation d'un nouveau ligand bidenté, l'amidinate, a permis d'obtenir sélectivement des espèces mono- et disubstituées et d'isoler les premiers bromo- et iodogermylènes à ligand amidinate. Les études physico-chimiques et structurales ont mis en évidence la formation d'un cycle de chélation à quatre chaînons plus tendu que celui formé à partir du ligand aminotroponimate. Leurs réactions d'oxydation avec une *o*-quinone ont été étudiées et leurs cycloadduits parfaitement caractérisés. Des réactions de complexation avec des métaux de transition du groupe 6 (Mo, W) ont montré un bon pouvoir σ -donneur de ces espèces divalentes avec formation de complexes digermaniés. Une évaluation du pouvoir σ -donneur a été effectuée à partir d'un complexe de rhodium et par comparaison avec les complexes carbéniques analogues. Le germylène bis(amidinate) présentant un groupement *tert*-butyle sur l'azote s'est avéré être un meilleur donneur que la plupart des carbènes N-hétérocycliques.

Les études thermogravimétriques montrent de plus basses températures de décomposition comparativement aux germylènes à ligand aminotroponimate. Les premiers tests de décomposition ont montré la formation de nanoparticules dès 200 °C.

Le dernier chapitre a été dédié à la conception de précurseurs d'alliages du groupe 14 (Ge/Si, Ge/Sn, Sn/Si) en utilisant des substituants hypermétallyles.

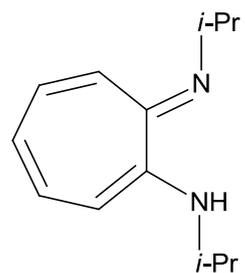
Les premiers silyl-, germyl- et stannylgermylènes à ligand amidinate ainsi que les premiers hypermétallylgermylènes et -stannylènes stabilisés par un carbène N-hétérocyclique ont été synthétisés et caractérisés. L'étude de leurs structures par diffraction des rayons X a montré un fort encombrement stérique des substituants hypermétallyles en partie responsable de la stabilité de ces espèces. Cependant, les faibles énergies de liaisons Si-Ge, Ge-Sn, Sn-Si, devraient en faire de bons précurseurs de nano-objets ce qui est confirmé par des températures de décomposition inférieures à 200 °C.

Ce travail a permis d'ouvrir de nouvelles perspectives dans la synthèse de nano-objets du groupe 14. Nous disposons actuellement de divers précurseurs mono- et polymétallés

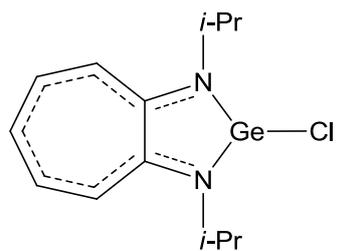
suffisamment stables pour les manipuler et labiles pour les décomposer dans les conditions les plus douces possibles. Les germylènes à ligand amidinate paraissent très prometteurs et la synthèse d'espèces divalentes polymétallées ouvre une voie originale à des alliages très peu connus jusqu'à présent.



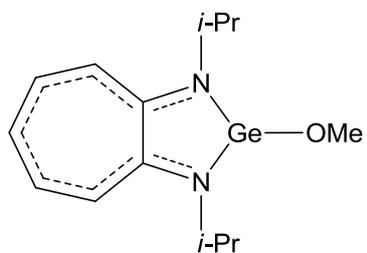
Liste des produits



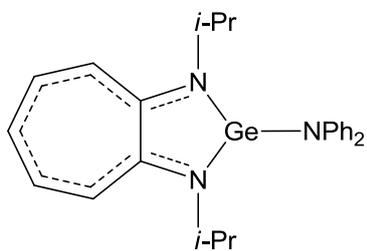
1



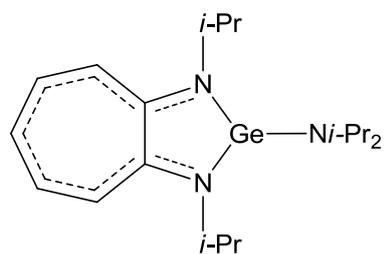
2



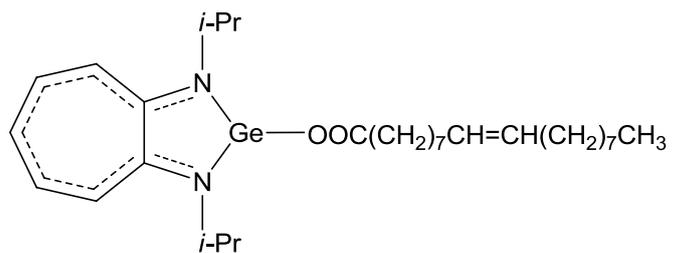
3



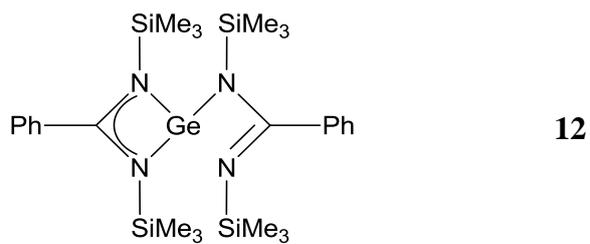
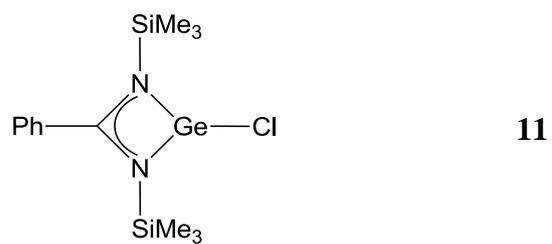
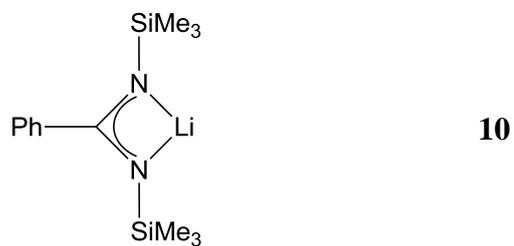
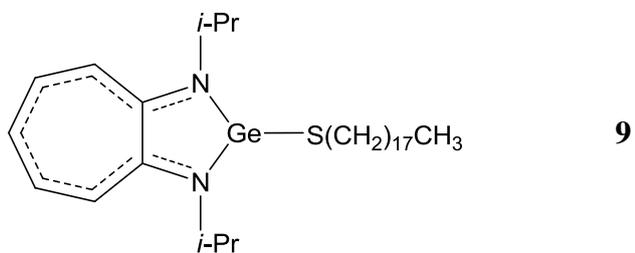
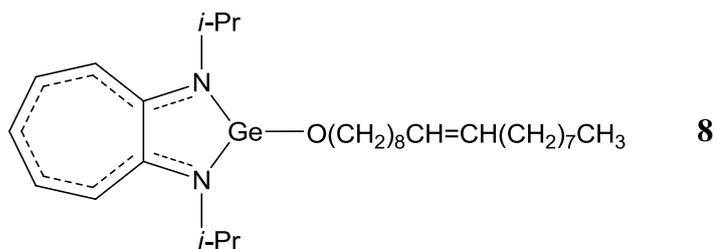
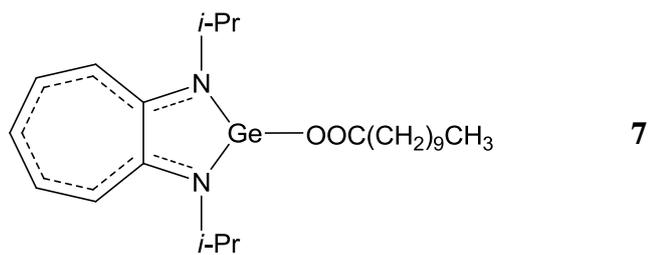
4

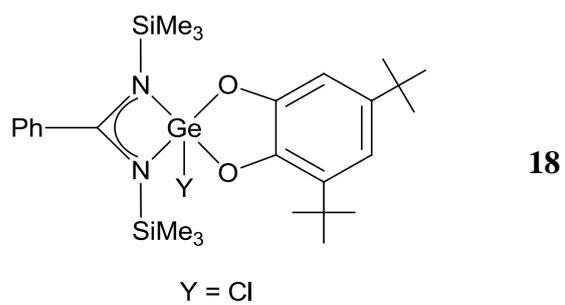
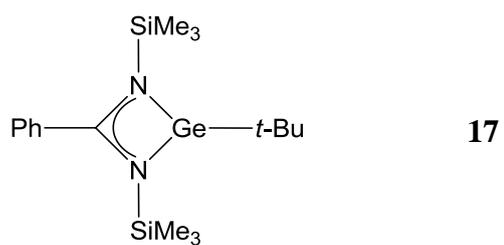
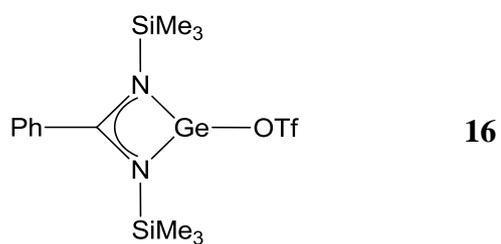
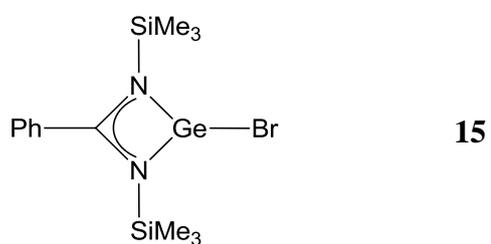
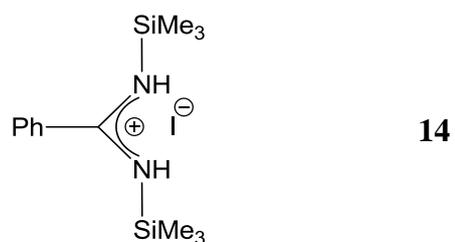
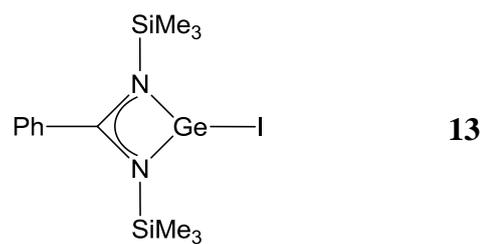


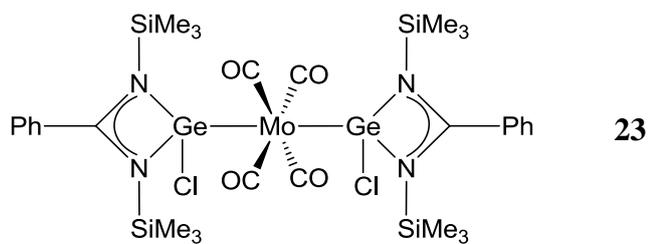
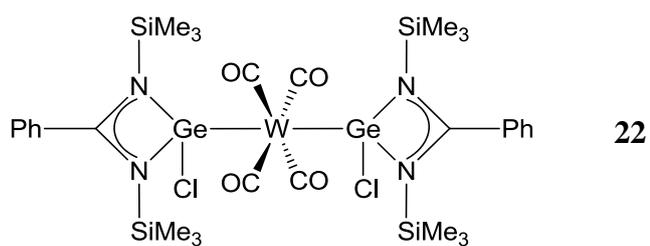
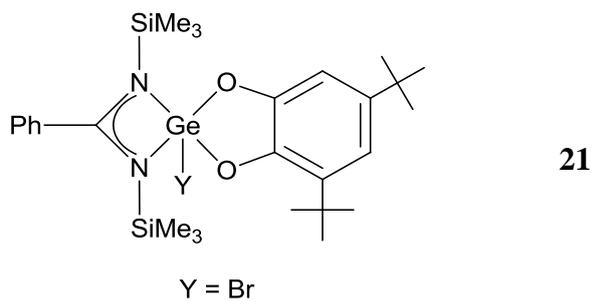
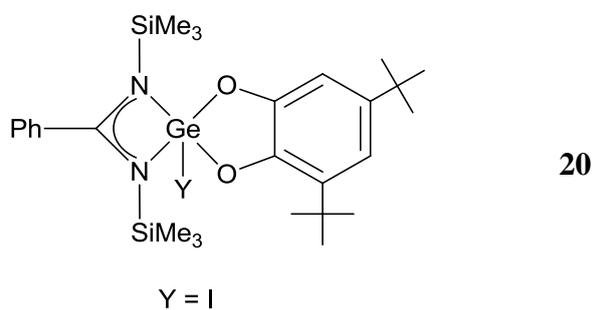
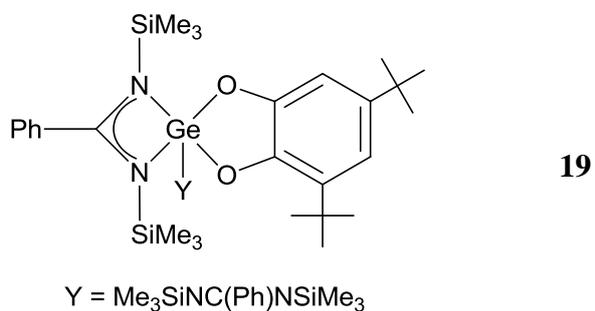
5

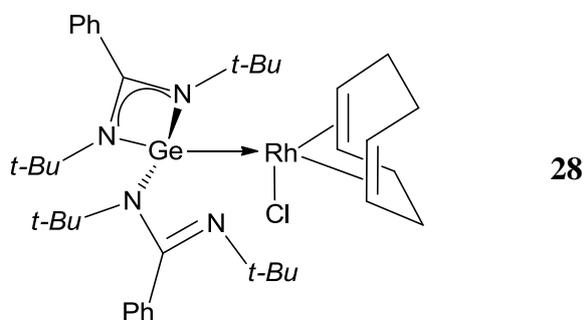
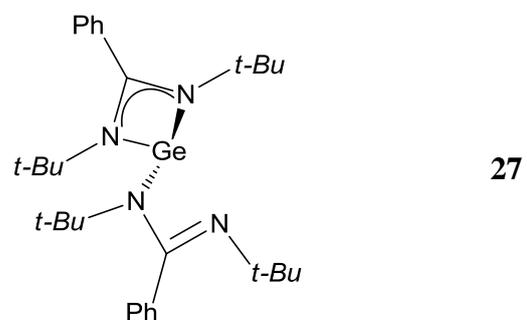
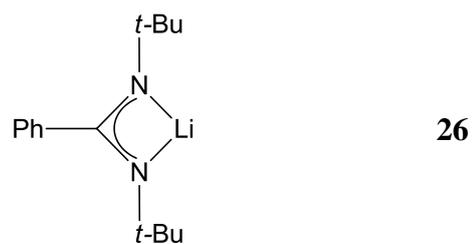
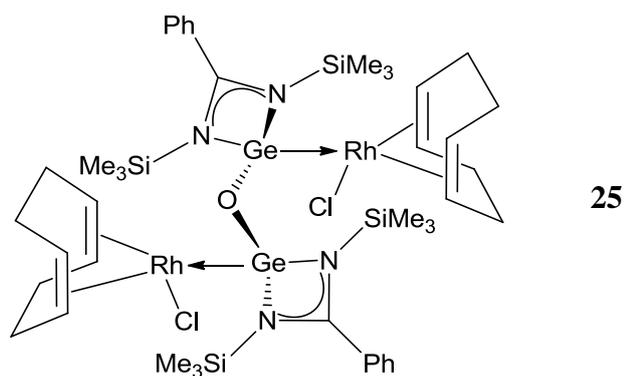
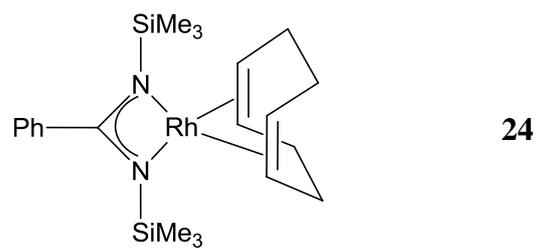


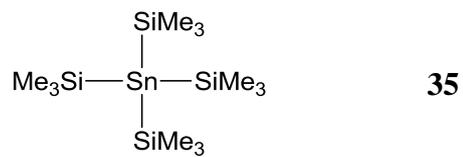
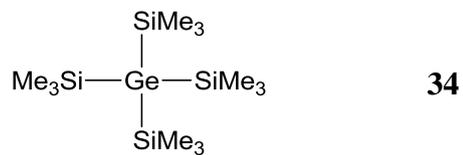
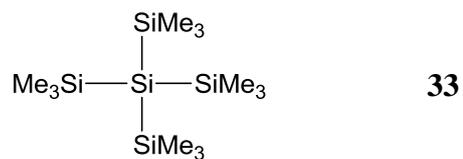
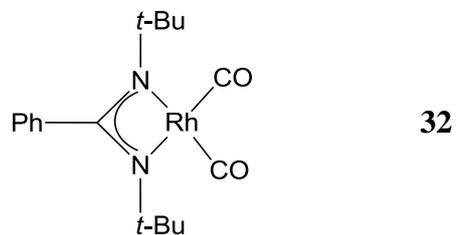
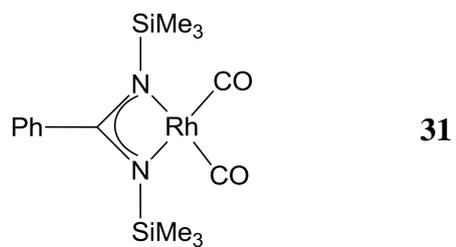
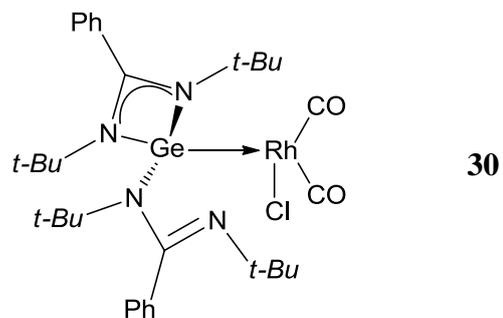
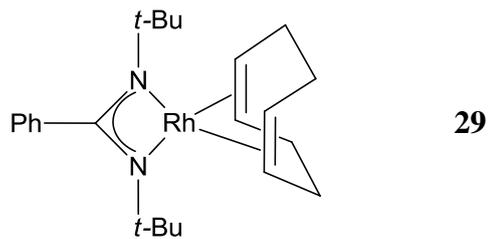
6

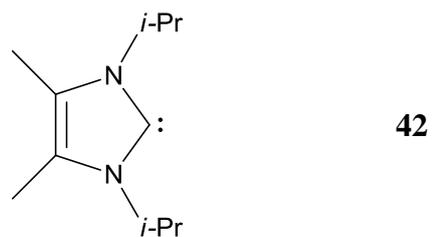
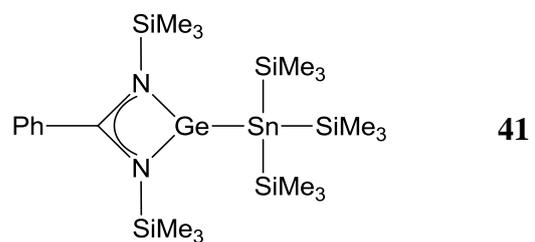
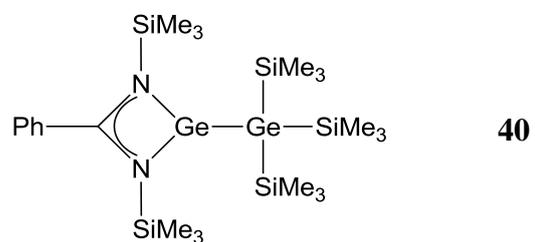
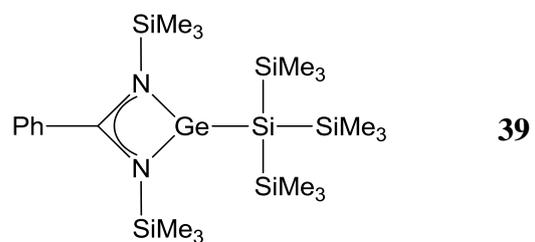
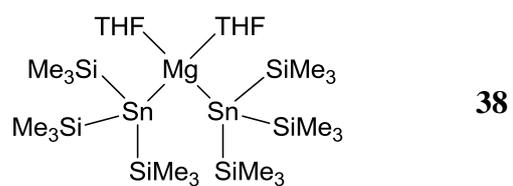
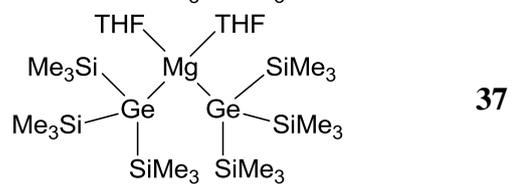
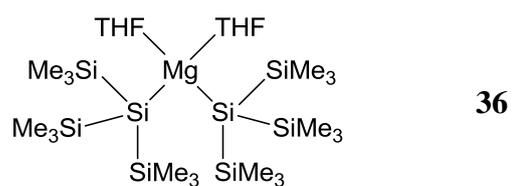


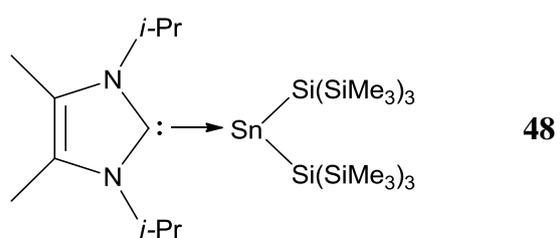
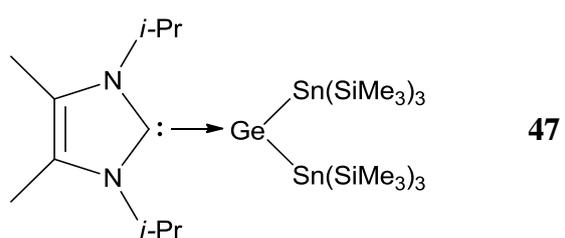
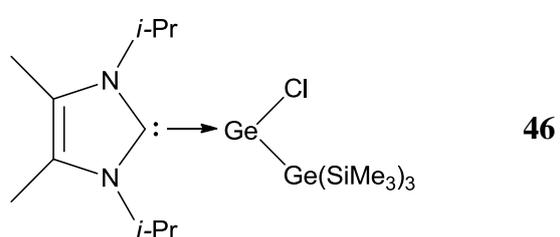
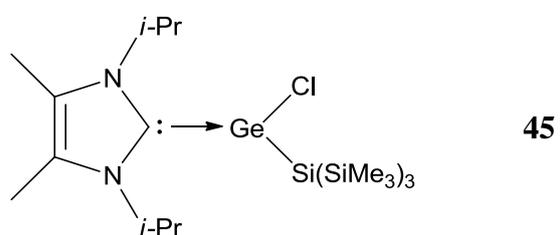
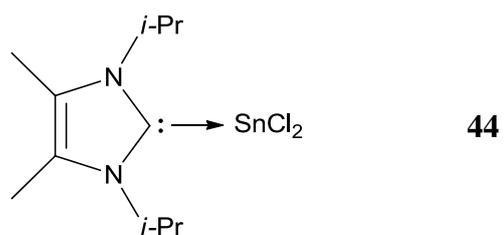
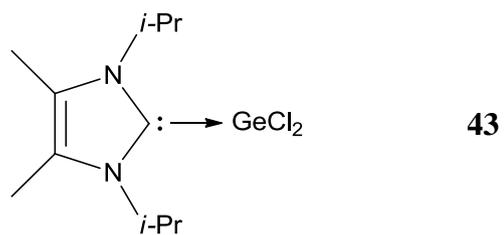


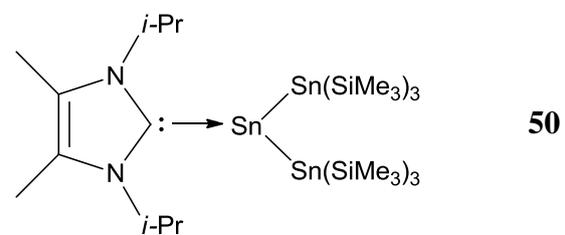
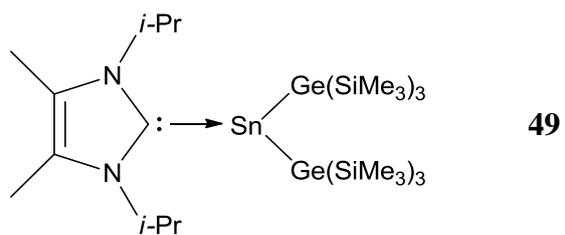














Publications

Halogermanium(II) Complexes Having Phenylamidinate As Supporting Ligands: Syntheses, Characterizations, and Reactivities

Dimitri Matioszek,[†] Nadia Katir,[†] Nathalie Saffon,[‡] and Annie Castel^{*†}

[†]Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, UMR/CNRS 5069, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 09, France, and [‡]Structure Fédérative Toulousaine en Chimie Moléculaire (FR2599), Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 09, France

Received April 26, 2010

Novel germylenes [$\{\text{Me}_3\text{SiNC}(\text{Ph})\text{NSiMe}_3\}\text{GeX}$] ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) and [$\{\text{Me}_3\text{SiNC}(\text{Ph})\text{NSiMe}_3\}_2\text{Ge}$] with the bidentate phenylamidinato ligand have been synthesized in high yields by a salt metathesis reaction between $\text{Cl}_2\text{Ge}\cdot\text{dioxane}$ or I_2Ge and the lithium salt of the ligand. They were characterized by ^1H and ^{13}C NMR and mass spectrometry and single-crystal X-ray structure analyses, which confirmed N-chelation and a three-coordinate germanium center. The cycloaddition reactions with *o*-quinone led to cycloadducts, whose structures were determined by X-ray analyses. The chelation of the ligand to the metal center was conserved, affording penta- and hexacoordinated germanium(IV) atoms. Complexation reactions with $[\text{codW}(\text{CO})_4]$ and $[\text{nbdMo}(\text{CO})_4]$ resulted in trinuclear bis(germanium(II)) transition-metal complexes in “*trans*” octahedral geometry.

Introduction

During the last three decades, the stabilization and isolation of compounds with group 14 elements in unusual or low oxidation states has received considerable attention, particularly since the discovery of the Arduengo-type carbene in 1991.¹ The rapid development of the chemistry of N-heterocyclic carbenes (NHC) and their use in transition-metal catalysis² and more recently as organocatalysts³ have increased interest in their higher congeners, NHGe or NHSn, although they had been discovered earlier.⁴ Since these initial reports, the chemistry of stable NHGe has largely been developed.⁵ Besides the divalent NHGe featuring two normal covalent Ge–N bonds, the tricoordinated species having amino/imino ligands with a covalent Ge–N bond and a coordinative Ge→N bond have also been reported. Examples of such ligands include amidinates,^{5b} aminotroponiminates,⁶ and β -diketiminates.^{5d} In this context, we have recently reported the preparation of new germylenes and

stannylenes with chelating anilido-imine ligands showing both the chelating and electron donor properties of these ligands.⁷ Although a large number of germanium(II) compounds have been isolated, the search for new ligands able to stabilize low-coordinate compounds is still very important today. Indeed, an unexpected application of dicyclopentadienyl, amido, and alkoxy germylenes as precursors of nanomaterials has recently been described and opens a wide field of investigation.⁸ Likewise, amidinate ligands have been emphasized as convenient precursors for CVD methods.⁹ They are bidentate, three-atom-bridging moieties with the general formula $[\text{R}'\text{NC}(\text{R})\text{NR}']^-$. Another characteristic is the possibility of modifying their steric and electronic properties by changing the organic substituents at the nitrogen atom as well as the bridging carbon atom. Only a few chlorogermylenes with amidinate or guanidinate ligands¹⁰ and with alkyl or aryl substituents at nitrogen atoms^{5d,e,11} have been reported so far. With the bulky trimethylsilyl group as substituent, only the mixed amidinato amido complex [$\{\text{Me}_3\text{SiNC}(t\text{-Bu})\text{NSiMe}_3\}\text{Ge}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$] was obtained because of a rearrangement of the lithium amidinate salt.¹² 1,3

*To whom correspondence should be addressed. E-mail: castel@chimie.ups-tlse.fr.

(1) Arduengo, A. J., III; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.

(2) Glorius, F. *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*, 1st ed.; Springer: Berlin, 2006.

(3) Marion, N.; Diez-Gonzalez, S.; Nolan, S. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988.

(4) (a) Veith, M.; Grosser, M. *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 1375. (b) Herrmann, W. A.; Denk, M.; Behm, J.; Scherer, W.; Klingan, F.-R.; Bock, H.; Solouki, B.; Wagner, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1992**, *31*, 1485.

(5) (a) Lappert, M. F. *Main Group Met. Chem.* **1994**, *17*, 183. (b) K  hl, O. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 411. (c) Leung, W.-P.; Kan, K.-W.; Chong, K.-H. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2253. (d) Nagendran, S.; Roesky, H. W. *Organometallics* **2008**, *27*, 457. (e) Mizuhata, Y.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479.

(6) Dias, H. V. R.; Wang, Z.; Jin, W. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 67.

(7) Mcheik, A.; Katir, N.; Castel, A.; Gornitzka, H.; Massou, S.; Riviere, P.; Hamieh, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5397.

(8) (a) Mathur, S.; Shen, H.; Sivakov, V.; Werner, U. *Chem. Mater.*

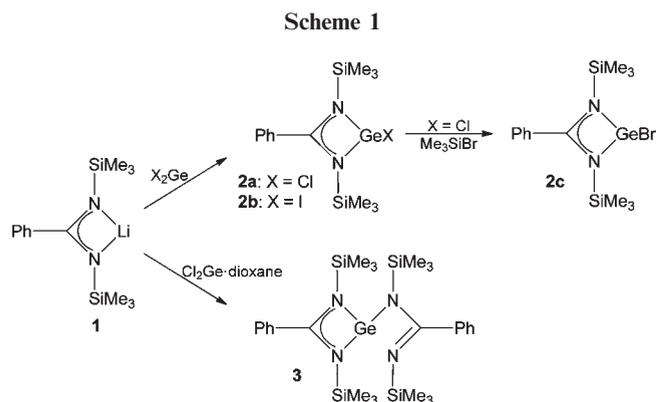
2004, *16*, 2449. (b) Gerung, H.; Bunge, S. D.; Boyle, T. J.; Brinker, C. J.; Han, S. M. *Chem. Commun.* **2005**, 1914. (c) Gerung, H.; Boyle, T. J.; Tribby, L. J.; Bunge, S. D.; Brinker, C. J.; Han, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5244. (d) Boyle, T. J.; Tribby, L. J.; Ottey, L. A. M.; Han, S. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5550. (e) Lee, D. C.; Pietryga, J. M.; Robel, I.; Werder, D. J.; Schaller, R. D.; Klimov, V. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3436.

(9) Riedel, R.; Greiner, A.; Mische, G.; Dressler, W.; Fuess, H.; Bill, J.; Aldinger, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 603.

(10) Jones, C.; Rose, R. P.; Stasch, A. *Dalton Trans.* **2008**, 2871.

(11) (a) Nagendran, S.; Sen, S. S.; Roesky, H. W.; Koley, D.; Grubmüller, H.; Pal, A.; Herbst-Irmer, R. *Organometallics* **2008**, *27*, 5459. (b) Green, S. P.; Jones, C.; Junk, P. C.; Lippert, K.-A.; Stasch, A. *Chem. Commun.* **2006**, 3978.

(12) Foley, S. R.; Zhou, Y.; Yap, G. P. A.; Richeson, D. S. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 924.



Trimethylsilyl shifts within the amidinate framework were suggested to lose *t*-BuCN and generate $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$, which in turn reacted with the transient chlorogermylene. Changing a *tert*-butyl to a methyl group partially stabilizes the lithium salt. With a phenyl group at the methine carbon, while the unstable amidonato chlorosilylene decomposed into a six-coordinate $[\{\text{Me}_3\text{SiNC}(\text{Ph})\text{NSiMe}_3\}_2\text{SiCl}_2]$,¹³ the corresponding tin analogue was obtained by treatment in situ with lithium hexamethyldisilazide.¹⁴ However to the best of our knowledge, this ligand remains unknown in germanium chemistry. Thus, our study in this area will explore the use of a phenylamidinato ligand to stabilize halogermanium(II) species and investigate its effect on their reactivity.

The present work reports the preparation of novel phenylamidinate-based germanium(II) complexes and their full characterization including single-crystal X-ray diffraction structure determinations. In order to gain insights into the chemical behavior of these species, oxidative cycloadditions with *o*-quinone and complexation with transition-metal complexes will be described.

Results and Discussion

Ge(II) Complexes of the $[(\text{Me}_3\text{SiNC}(\text{Ph})\text{NSiMe}_3)]^-$ Anion.

The lithium amidinate salt **1** was prepared by treatment of benzonitrile with $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ in diethyl ether according to the method previously described.¹⁵ Stoichiometric reactions of **1** with $\text{Cl}_2\text{Ge}\cdot\text{dioxane}$ and with I_2Ge led to the formation of new halogermynes **2a** and **2b** in almost quantitative yields, 95% and 98%, respectively. No trace of the amidinato amido complex was detected in the crude reaction product, confirming the stability of **1**. In addition, the reaction is highly selective without forming bis(amidinate)germylene **3** which could be easily prepared using two equivalents of **1** (Scheme 1). Note that it is the first example of such selectivity in the group 14 series. Recently, Gibson et al. reported that the nature of the group on methine carbon highly regulates such reactions.¹⁶ By using the methyl group, a mixture of chloromonoamidinate $[\{\text{ArNC}(\text{Me})\text{NAr}\}\text{SnCl}]$ and bis(amidinate) tin(II) complexes $[\{\text{ArNC}(\text{Me})\text{NAr}\}_2\text{Sn}]$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) was obtained, whereas the bulkier *tert*-butyl ligand gave the monochloride complex $[\{\text{ArNC}(\text{t-Bu})\text{NAr}\}]$ -

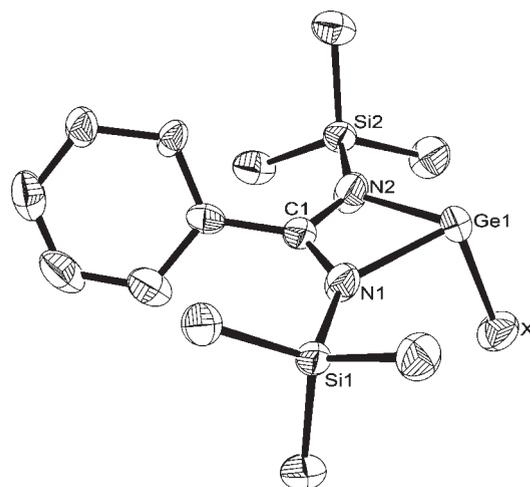


Figure 1. Molecular structures of **2a** ($\text{X} = \text{Cl}$) and **2c** ($\text{X} = \text{Br}$). Thermal ellipsoids are set at 50% probability. Hydrogen atoms and disordered atoms have been omitted for clarity. Selected bond distances [\AA] and bond angles [deg] for **2a**: $\text{Ge}(1)\text{---Cl}(1)$ 2.2632(18); $\text{Ge}(1)\text{---N}(1)$ 2.031(4); $\text{Ge}(1)\text{---N}(2)$ 2.059(4); $\text{C}(1)\text{---N}(1)$ 1.337(6); $\text{C}(1)\text{---N}(2)$ 1.326(6); $\text{N}(1)\text{---Ge}(1)\text{---N}(2)$ 65.56(16); $\text{N}(1)\text{---Ge}(1)\text{---Cl}(1)$ 95.69(13); $\text{N}(2)\text{---Ge}(1)\text{---Cl}(1)$ 97.27(15). Selected bond distances [\AA] and bond angles [deg] for **2c**: $\text{Ge}(1)\text{---Br}(1)$ 2.4239(12); $\text{Ge}(1)\text{---N}(1)$ 2.049(6); $\text{Ge}(1)\text{---N}(2)$ 2.037(5); $\text{C}(1)\text{---N}(1)$ 1.316(8); $\text{C}(1)\text{---N}(2)$ 1.351(8); $\text{N}(1)\text{---Ge}(1)\text{---N}(2)$ 66.0(2); $\text{N}(1)\text{---Ge}(1)\text{---Br}(1)$ 97.55(17); $\text{N}(2)\text{---Ge}(1)\text{---Br}(1)$ 95.81(16).

$\text{SnCl}]$ exclusively. In our case, the combination of trimethylsilyl and phenyl substituents on the amidinato moieties allowed stabilization of both the amidinate salt **1** and halogermynes without preventing access to **3**.

Addition of an excess of Me_3SiBr to **2a** at room temperature led to bromogermylene **2c** quantitatively.

These germanium(II) species were isolated as pale yellow powders which are stable under inert atmosphere and can be stored for long periods at low temperature ($-30\text{ }^\circ\text{C}$). They show high solubility in organic solvents such as pentane, hexanes, diethyl ether, THF and toluene. Their stability in solution decreases rapidly from **2a**, **2c**, **3** to **2b**. All attempts to crystallize **2b** failed, and only the salt $[\{\text{H}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NC}(\text{Ph})\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{H}\}^+\text{I}^-]$ ¹⁷ was isolated and its structure elucidated by X-ray diffraction method. All the compounds were perfectly characterized by ^1H and ^{13}C NMR, and mass spectrometry. In all cases, only a single methyl group signal was observed in the NMR spectra. When a dynamic ^1H NMR experiment was performed in the temperature range $+20\text{ }^\circ\text{C}$ to $-80\text{ }^\circ\text{C}$ for **3**, a singlet was always observed indicating fluxional behavior with equivalent nitrogen atoms and the existence of a symmetrical coordination at the germanium center on the NMR time-scale.

To establish the geometries of these germanium(II) compounds, X-ray crystal structure determinations were done. The halogermynes **2a** and **2c** are isomorphous and their structures are very similar to those recently described for chloroamidinato^{11a} and guanidinato germynes.¹⁰ Structures of **2a** and **2c** are given in Figure 1 together with selected bond lengths and angles. The amidinato ligand chelates to the germanium center to form a four membered ring with the

(13) So, C.-W.; Roesky, H. W.; Gurubasavaraj, P. M.; Oswald, R. B.; Gamer, M. T.; Jones, P. G.; Blaurock, S. J. *Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12049.

(14) Aubrecht, K. B.; Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B. *Macromolecules* **2002**, *35*, 644.

(15) Edelmann, F. T. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 403.

(16) Nimitsiriwat, N.; Gibson, V. C.; Marshall, E. L.; White, A. J. P.; Dale, S. H.; Elsegood, M. R. *J. Dalton Trans.* **2007**, 4464.

(17) Molecular structure of $[\{\text{H}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NC}(\text{Ph})\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{H}\}^+\text{I}^-]$ are given in the Supporting Information.

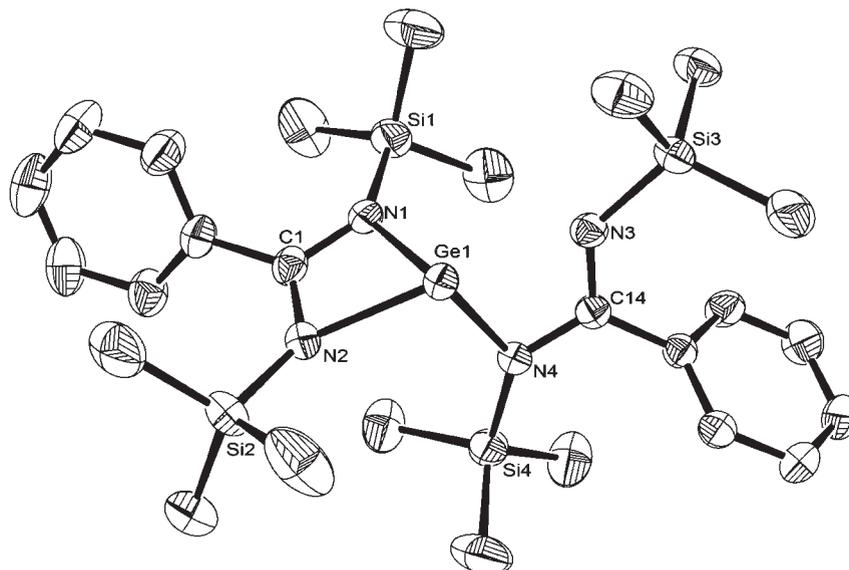
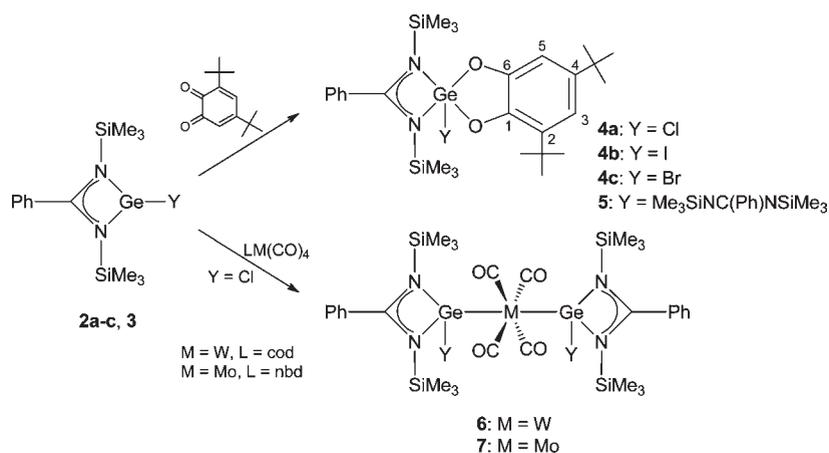


Figure 2. ORTEP view of compound **3** (50% probability level for the thermal ellipsoids). Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Selected bond distances [Å] and bond angles [deg]: Ge(1)–N(1) 2.0106(18); Ge(1)–N(2) 2.1948(19); Ge(1)···N(3) 2.3397(18); Ge(1)–N(4) 2.0121(18); C(1)–N(1) 1.346(3); C(1)–N(2) 1.322(3); C(14)–N(3) 1.308(3); C(14)–N(4) 1.348(3); N(1)–Ge(1)–N(2) 64.21(7); N(1)–Ge(1)–N(3) 100.68(7); N(1)–Ge(1)–N(4) 98.22(8); N(2)–Ge(1)–N(3) 155.07(7); N(2)–Ge(1)–N(4) 99.04(7); N(3)–Ge(1)–N(4) 62.01(7).

Scheme 2



germanium atom lying 0.38 Å (**2a**) and 0.39 Å (**2c**) out of the plane defined by the other three atoms. The three-coordinate germanium atom adopts a significantly distorted pyramidal geometry (the sums of the bond angles are 258° and 259° for **2a** and **2c**, respectively) with the Ge–halogen bond approximately orthogonal to the cycle. The Ge–Cl distance (2.2632(18) Å) is very close to that observed by Roesky et al. in [*t*-BuNC(Ph)N*t*-Bu}GeCl] (2.2572(13) Å)] which also has a phenyl group in the bridging carbon.^{11a} The Ge–Br bond length (2.4239(12) Å) lies in the range of standard Ge–Br bonds.¹⁸ Regarding the bis(amidinate)germylene **3** (Figure 2), we observed two amidinato systems, one presenting a chelated ring with the Ge–N distances (2.0106(18) and 2.1948(19) Å) in the range of those observed previously¹⁰ and the second with a more distorted structure having two different Ge–N distances, the Ge–N(4) (2.0121(18) Å) being significantly

shorter than the Ge–N(3) (2.3397(18) Å). The latter value is between that of the axial Ge–N bond (2.300(2) Å) found in [*i*-PrNC(Me)N*i*-Pr]₂Ge,¹⁹ which displays a four-coordinate germanium center and that of the Ge–N interaction (2.474 Å) in the complex [{CyNC(Me)NCy]₂Ge]^{20,21} having three-coordinate germanium. In our case, the slight shortening of the neighboring N–C bond, C(14)–N(3) (1.308(3) Å), the lack of symmetry of the molecule and a sum of angles at germanium atom (261°) which approximates the ideal trigonal pyramidal geometry (270°), are consistent with a three-coordinate germanium center with one bidentate and one monodentate amidinate ligand. Accordingly, the Me₃Si groups are different in the solid-state structure, but in solution a rapid exchange between the two amidinato moieties

(18) (a) Driess, M.; Yao, S.; Brym, M.; van Wüllen, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4349. (b) Rupar, P. A.; Jennings, M. C.; Baines, K. M. *Organometallics* **2008**, *27*, 5043.

(19) Karsch, H. H.; Schlüter, P. A.; Reisky, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 433.

(20) Foley, S. R.; Bensimon, C.; Richeson, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10359.

(21) This value was extracted from the CIF file.

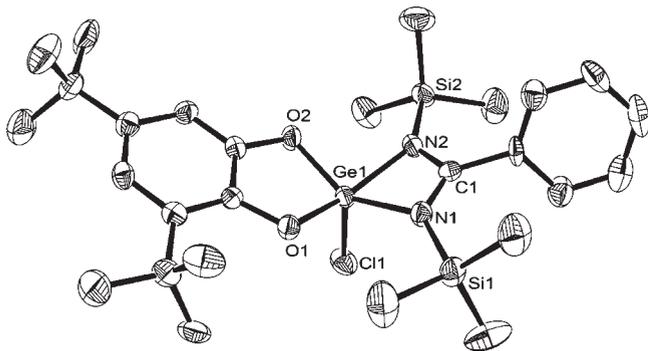


Figure 3. ORTEP view of compound **4a** (50% probability level for the thermal ellipsoids). Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Selected bond distances [Å] and bond angles [deg]: Ge(1)–Cl(1) 2.1556(8); Ge(1)–N(1) 1.978 (3); Ge(1)–N(2) 1.969(3); C(1)–N(1) 1.342(4); C(1)–N(2) 1.319(4); Ge(1)–O(1) 1.8326(19); Ge(1)–O(2) 1.823(2); N(1)–Ge(1)–N(2) 68.04(10); N(1)–Ge(1)–Cl(1) 105.44(8); N(2)–Ge(1)–Cl(1) 101.69(8); O(1)–Ge(1)–Cl(1) 103.17(7); O(2)–Ge(1)–Cl(1) 108.50(7); O(1)–Ge(1)–N(1) 97.05(10); O(1)–Ge(1)–N(2) 153.74(10); O(2)–Ge(1)–N(1) 143.15(10); O(2)–Ge(1)–N(2) 91.18(10); O(1)–Ge(1)–O(2) 88.92(9).

could explain the equivalence of these substituents in the ^1H and ^{13}C NMR spectra as previously mentioned.

Reactivity. These structural results imply that the geometry of the germanium atom is in good agreement with a nonhybridized system with bonds formed by using nearly pure p orbitals while the lone-pair must occupy an orbital with high s character. To verify whether these germanium complexes retain their specific character of a divalent species, an oxidative cycloaddition reaction with 3,5-di-*tert*-butyl-*ortho*-quinone was examined.²²

Oxidative Cycloaddition. Treatment of **2a–c** and **3** with *ortho*-quinone at room temperature in toluene (or diethyl ether for **3**) led to a progressive disappearance of the green color of *ortho*-quinone. After evaporation of the solvents, the cycloadducts **4a–c** and **5** were isolated as powders which could be crystallized from toluene (or diethylether for **5**) at $-24\text{ }^\circ\text{C}$ (Scheme 2).

While the ^1H NMR spectra of **4a–c** revealed the equivalence of the two Me_3Si groups, the four Me_3Si groups in **5** are nonequivalent and four signals were observed at -0.10 , 0.00 , 0.14 , and 0.19 ppm probably because of the steric hindrance of the molecule. ^{13}C and ^{29}Si NMR spectra showed the same nonequivalence of trimethylsilyl groups. A complete assignment of these signals was obtained by 2D homonuclear (COSY) and heteronuclear experiments (HSQC and HMBC).

Molecular structures of **4a** and **5** were determined by single-crystal X-ray analysis and are shown in Figures 3 and 4, respectively with selected bond lengths and angles. In **4a**, the chelating character of the ligand to the metal center, as was observed for the corresponding germylene, is conserved. The germanium atom is penta-coordinate and the geometry around this atom is in between a distorted trigonal bipyramidal geometry with one nitrogen atom of the amidinato group N(2) and one oxygen atom O(1) of the quinonic cycle in axial positions as we previously observed with anilido-imine ligands⁷ and a distorted square pyramid with the chlorine atom on the top. A comparable structure

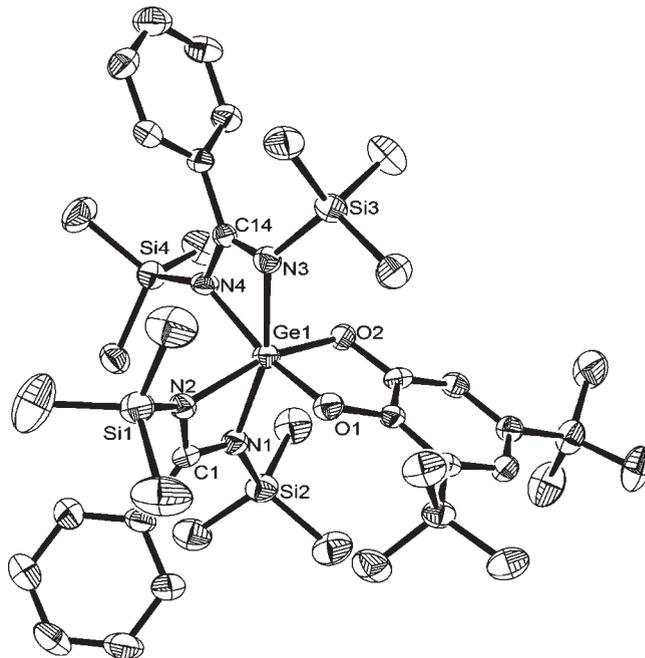


Figure 4. ORTEP view of compound **5** (50% probability level for the thermal ellipsoids). Hydrogen atoms and disordered atoms have been omitted for clarity. Selected bond distances [Å] and bond angles [deg]: Ge(1)–N(1) 2.023(4); Ge(1)–N(2) 2.025(4); Ge(1)–N(3) 2.004(4); Ge(1)–N(4) 2.065(3); C(1)–N(1) 1.332(5); C(1)–N(2) 1.342(5); C(14)–N(3) 1.332(5); C(14)–N(4) 1.338(5); Ge(1)–O(1) 1.860(3); Ge(1)–O(2) 1.868(3); N(1)–Ge(1)–N(2) 66.85(13); N(1)–Ge(1)–N(3) 162.67(14); N(1)–Ge(1)–N(4) 99.37(14); N(2)–Ge(1)–N(3) 102.46(14); N(2)–Ge(1)–N(4) 94.57(14); N(3)–Ge(1)–N(4) 66.96(14); O(1)–Ge(1)–N(1) 93.73(14); O(1)–Ge(1)–N(2) 88.10(13); O(1)–Ge(1)–N(3) 99.67(14); O(1)–Ge(1)–N(4) 166.63(13); O(2)–Ge(1)–N(1) 96.73(14); O(2)–Ge(1)–N(2) 162.91(14); O(2)–Ge(1)–N(3) 94.62(12); O(2)–Ge(1)–N(4) 92.77(12); O(1)–Ge(1)–O(2) 88.31(12).

was recently reported for a monosilaepoxide stabilized by amidinato ligand.²³ As expected, the Ge–N bond distances (1.969(3) and 1.978(3) Å) are shortened compared to those of the germanium(II) starting compound because of the loss of their conjugated character.^{7,20} The X-ray analysis of **5** reveals a six coordinate germanium center that has distorted octahedral coordination geometry with the four nitrogen atoms of the amidinato ligands and with the two oxygen atoms of the quinonic cycle. By contrast with the corresponding germylene **3**, the two amidinate ligands exhibit only a very slight difference in the Ge–N bond lengths (in the range from 2.004 to 2.065 Å) and are almost perfectly chelated to the germanium atom in spite of the increased steric hindrance compared to the germanium(II) compound **3**. As a consequence of this steric congestion, the Ge–O distances (1.860(3) and 1.868(3) Å) are longer than those of the chloromonoamidinate germanium(IV) **4a** (1.8326(19) and 1.823(2) Å) but still lie in the range of covalent Ge–O bonds.^{7,24} ^1H and ^{13}C NMR

(23) Ghadwal, R. S.; Sen, S. S.; Roesky, H. W.; Granitzka, M.; Kratzert, D.; Merkel, S.; Stalke, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 3952.

(24) Zemlyansky, N. N.; Borisova, I. V.; Khurstalev, V. N.; Antipin, M. Yu.; Ustyynyuk, Y. A.; Nechaev, M. S.; Lunin, V. V. *Organometallics* **2003**, *22*, 5441.

(22) Rivière, P.; Castel, A.; Satgé, J.; Guyot, D. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 157.

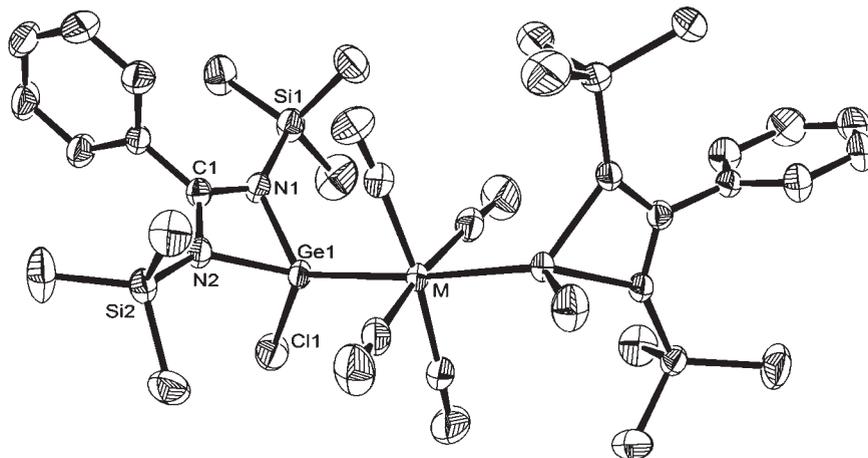


Figure 5. Molecular structures of **6** ($M = W$) and **7** ($M = Mo$). Thermal ellipsoids are set at 50% probability. Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Selected bond distances [\AA] and bond angles [deg] for **6**: Ge(1)–Cl(1) 2.2124(10); Ge(1)–N(1) 1.988(2); Ge(1)–N(2) 1.979(2); C(1)–N(1) 1.335(4); C(1)–N(2) 1.330(4); Ge(1)–W(1) 2.4984(3); N(1)–Ge(1)–N(2) 67.77(10); N(1)–Ge(1)–Cl(1) 99.67(8); N(2)–Ge(1)–Cl(1) 99.58(8); N(1)–Ge(1)–W(1) 124.61(8); N(2)–Ge(1)–W(1) 126.34(8); Cl(1)–Ge(1)–W(1) 124.01(3). Selected bond distances [\AA] and bond angles [deg] for **7**: Ge(1)–Cl(1) 2.2156(6); Ge(1)–N(1) 1.9886(15); Ge(1)–N(2) 1.9810(17); C(1)–N(1) 1.327(2); C(1)–N(2) 1.338(2); Ge(1)–Mo(1) 2.4990(19); N(1)–Ge(1)–N(2) 67.63(6); N(1)–Ge(1)–Cl(1) 99.34(5); N(2)–Ge(1)–Cl(1) 99.31(5); N(1)–Ge(1)–Mo(1) 124.89(5); N(2)–Ge(1)–Mo(1) 126.47(5); Cl(1)–Ge(1)–Mo(1) 124.146(18).

data are in good agreement with the solid-state structure and the observation of distinct trimethylsilyl and phenyl groups.

Ge(II) Complexes with Transition Metals. Like N-heterocyclic carbenes, the NHGe are usually regarded as σ -donors, although the weakness of the $N \rightarrow Ge$ π -donation could involve the π -acceptor strength when used as ligands for transition metals. With amidinate as ligand, the p-orbital of germanium is filled by the coordinative bond from the imino nitrogen atom which diminishes the Lewis character of these tricoordinate germynes. In order to test their ability to coordinate with transition-metal, complexations of **2a** with $[\text{codW}(\text{CO})_4]$ (cod = 1,5-cyclooctadiene) and $[\text{nbdMo}(\text{CO})_4]$ (nbd = 2,5-norbornadiene) were examined. Displacement of the ligand (cod or nbd) by two germanium(II) species **2a** occurred easily in THF solution (Scheme 2).

Complexes **6** and **7** were isolated as pale yellow powders in moderate yields, 22% and 24%, respectively. They were crystallized from toluene at low temperature to give analytically pure colorless crystals. Their ^1H and ^{13}C NMR spectra showed only small differences from the spectra of the corresponding germylene except for a slight shift of the signals of the trimethylsilyl group ($\Delta\delta \sim 0.20$ ppm, ^1H NMR). However, it is noteworthy that in the ^{13}C NMR spectrum there is only one carbonyl resonance (210.4 and 210.2 ppm) for **6** and **7**, respectively. Furthermore a strong band in the IR spectrum (1894 and 1903 cm^{-1}) indicates a “*trans*” octahedral geometry for these complexes.²⁵ An X-ray structure study confirmed the “*trans*” orientation of the two chloroamidinato germanium fragments in both cases (Figure 5). Compounds **6** and **7** are the first di(amidinato-germylene)-tungsten and -molybdenum complexes to be isolated and structurally characterized. The germanium atom adopts a distorted tetrahedral geometry, and the transition metals (W, Mo) are octahedrally coordinated with

almost linear Ge–M–Ge bond angles, 174° both for **6** and **7**. The W–Ge bond length (2.4984(3) \AA) is very similar to that in the closely related chelated complex $[\{\text{ArNC}(t\text{-Bu})\text{NAr}\}-\text{Ge}(\text{Cl})\text{W}(\text{CO})_5]$ (2.5564(6) \AA) (Ar = $\text{C}_6\text{H}_3i\text{-Pr}_2\text{-2,6}$)¹⁰ and to that observed with the β -diketiminato ligand.²⁵ The same small variations were observed for the Mo–Ge bond length (2.4990 \AA) compared to those of the five-membered N-heterocyclic germylene complex $[(\text{NHGe})_3\text{Mo}(\text{CO})_3]$ (2.5285(2), 2.5445(2), and 2.5452(3) \AA).²⁶ The two Ge–N bonds are shorter ($\Delta = 0.044\text{--}0.081$ \AA) than those of the starting chlorogermylene. Recently, molybdenum complexes of benzaannulated bisstannylenes were reported.²⁷ In this last case, the two tin(II) centers lie in neighboring positions probably because of the presence of an alkyl bridging group through the ring nitrogen atoms.

These results are very encouraging and open up new perspectives for the involvement of these germanium(II) compounds as valuable ligands for transition-metal complexes and their applications as new catalysts.

Conclusion

The first bromide and iodide amidinatogermanium(II) species have been isolated and characterized. Besides the steric hindrance of the trimethylsilyl groups on the nitrogen atoms, the presence of a phenyl group on the bridging carbon is significant. It not only stabilizes the germynes into their monomeric forms but also induces a perfect selectivity of the metalation reaction on $\text{Cl}_2\text{Ge}\cdot\text{dioxane}$, giving either monoamidinato or diamidinato compounds according to the stoichiometry used. NMR spectroscopic data and single-crystal X-ray analyses confirm the perfect chelation of this ligand to the metal center, forming three-coordinate germanium. Moreover, these complexes preserve their specific reactivity, as was shown in the cycloaddition reaction with

(25) Saur, I.; Garcia Alonso, S.; Gornitzka, H.; Lemierre, V.; Chrostowska, A.; Barrau, J. *Organometallics* **2005**, *24*, 2988.

(26) Ullah, F.; Kühn, O.; Bajor, G.; Veszpremi, T.; Jones, P. G.; Heinicke, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 221.

(27) Hahn, F. E.; Zabala, A. V.; Pape, T.; Hepp, A.; Tonner, R.; Haunschild, R.; Frenking, G. *Chem.—Eur. J.* **2008**, *14*, 10716.

o-quinone. Their σ -donor character was highlighted by their easy complexation with transition-metal complexes. For the first time, two trinuclear bis(germanium(II)) tungsten and molybdenum complexes were prepared and their structures elucidated by X-ray single-crystal diffraction studies.

Experimental Section

General Procedures. All manipulations with air-sensitive materials were performed in a dry and oxygen-free atmosphere of argon by using standard Schlenk-line and glovebox techniques. Solvents were purified with the MBraun SBS-800 purification system except THF, which was distilled on Na/benzophenone. Benzonitrile and hexamethyldisilazane were distilled on potassium hydroxide and degassed using three consecutive freeze–pump–thaw cycles and vacuum before storage on molecular sieves (4 Å). NMR spectra were recorded with the following spectrometers: ^1H , Bruker Avance II 300 (300.13 MHz) and Avance II 500 (500.13 MHz); ^{13}C , Bruker Avance II 300 (75.47 MHz) and Avance II 500 (125.77 MHz); ^{29}Si , Bruker Avance II 300 (59.63 MHz) at 298 K. Mass spectra were measured with a Hewlett-Packard 5989A in the electron impact mode (70 eV). Melting points were measured with a capillary electrothermal apparatus. Elemental analyses were done on a Perkin Elmer 2400. IR spectra were measured on a Varian 640-IR FT-IR spectrometer. The germanium(II) derivatives $\text{Cl}_2\text{Ge}\cdot\text{dioxane}^{28}$ and I_2Ge^{29} were prepared according to literature procedures.

[{Me₃SiNC(Ph)NSiMe₃}GeCl] (2a). A solution of freshly prepared lithium benzamidinate [{Me₃SiNC(Ph)NSiMe₃}Li] (6.20 mmol) in diethyl ether (7 mL) was added to a suspension of $\text{Cl}_2\text{Ge}\cdot\text{dioxane}$ (1.44 g, 6.20 mmol) in diethyl ether (5 mL) at -78°C . The reaction mixture was warmed to room temperature, stirred for 2.5 h, and then refluxed for 4 h. The solvents were removed under reduced pressure, and the residue was extracted with toluene (50 mL). After filtration on Celite, the filtrate was concentrated in vacuo to give **2a** as a pale yellow solid. Yield: 2.20 g (95%). Crystallization from a mixture of toluene/THF at -24°C gave colorless crystals suitable for X-ray study. Mp: 60°C . ^1H NMR (300.13 MHz, C_6D_6): δ (ppm) -0.06 (s, 18H, SiMe₃); 6.90–7.03 (m, 5H, C_6H_5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.47 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 0.3 (SiMe₃); 125.9 (C_{ortho}); 128.1 (C_{meta}); 129.7 (C_{para}); 137.3 (C_{ipso}); 181.8 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}$). ^{29}Si NMR (59.63 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 3.0 (SiMe₃). MS m/z (%): $[\text{M}]^+ = 372$ (13); $[\text{M} - \text{Cl}]^+ = 337$ (6); $[\text{M} - \text{GeCl}]^+ = 263$ (13); $[\text{SiMe}_3]^+ = 73$ (100). Anal. Calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{ClGeN}_2\text{Si}_2$: C, 42.02; H, 6.24; N, 7.54. Found: C, 41.52; H, 6.19; N, 7.07.

[{Me₃SiNC(Ph)NSiMe₃}GeI] (2b). By using the same procedure as that described for **2a**, [{Me₃SiNC(Ph)NSiMe₃}Li] (6.20 mmol) in diethyl ether (7 mL) and I_2Ge (2.03 g, 6.20 mmol) in diethyl ether (15 mL) gave **2b** as a yellow solid. Yield: 2.83 g (98%). Mp: 82°C . ^1H NMR (300.13 MHz, C_6D_6): δ (ppm) -0.03 (s, 18H, SiMe₃); 6.87–6.98 (m, 5H, C_6H_5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.47 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 0.0 (SiMe₃); 125.5 (C_{ortho}); 127.8 (C_{meta}); 129.5 (C_{para}); 137.0 (C_{ipso}); 180.4 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}$). ^{29}Si NMR (59.63 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 4.0 (SiMe₃). MS m/z (%): $[\text{M}]^+ = 464$ (1); $[\text{M} - \text{I}]^+ = 337$ (25); $[\text{M} - \text{GeI}]^+ = 263$ (17); $[\text{SiMe}_3]^+ = 73$ (100). Anal. Calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{GeI}_2\text{N}_2\text{Si}_2$: C, 33.72; H, 5.01; N, 6.05. Found: C, 33.93; H, 5.19; N, 5.45.

[{Me₃SiNC(Ph)NSiMe₃}GeBr] (2c). An excess of trimethylsilyl bromide (0.20 mL, 1.50 mmol) was added to a suspension of **2a** (0.20 g, 0.54 mmol) in toluene (5 mL). The mixture was stirred for 24 h. The volatiles were removed in vacuo, giving quantitatively **2c** as a white solid. Crystallization from toluene at -24°C gave colorless crystals. Mp: 53°C . ^1H NMR (300.13 MHz, C_6D_6): δ (ppm) -0.04 (s, 18H, SiMe₃); 6.92–6.99 (m, 5H, C_6H_5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.47 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 0.3 (Si-

Me₃); 125.9 (C_{ortho}); 128.1 (C_{meta}); 129.7 (C_{para}); 137.3 (C_{ipso}); 181.6 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}$). ^{29}Si NMR (59.63 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 3.5 (SiMe₃). MS m/z (%): $[\text{M}]^+ = 416$ (32); $[\text{M} - \text{Br}]^+ = 337$ (58); $[\text{M} - \text{GeBr}]^+ = 263$ (16); $[\text{SiMe}_3]^+ = 73$ (100). Anal. Calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{BrGeN}_2\text{Si}_2$: C, 37.53; H, 5.57; N, 6.73. Found: C, 36.93; H, 5.23; N, 6.18.

[{Me₃SiNC(Ph)NSiMe₃}₂Ge] (3). By using the same procedure as that described for **2a**, except the reaction time (20 h at room temperature then refluxed for 8 h), [{Me₃SiNC(Ph)NSiMe₃}Li] (4.10 mmol) in diethyl ether (10 mL) and $\text{Cl}_2\text{Ge}\cdot\text{dioxane}$ (0.48 g, 2.07 mmol) gave **3** as a yellow, sticky solid, which was crystallized in toluene at -24°C . Yield: 1.22 g (98%). ^1H NMR (300.13 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 0.16 (s, 36H, SiMe₃); 6.98–7.03 (m, 6H, $\text{C}_{\text{meta}}\text{H}$ and $\text{C}_{\text{para}}\text{H}$); 7.20 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 4H, $\text{C}_{\text{ortho}}\text{H}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.47 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 1.8 (SiMe₃); 127.2 (C_{ortho}); 127.8 (C_{meta}); 128.7 (C_{para}); 141.6 (C_{ipso}); 174.1 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}$). ^{29}Si NMR (59.63 MHz, C_6D_6): δ (ppm) -1.0 (SiMe₃). MS m/z (%): $[\text{M}]^+ = 600$ (12); $[\text{M} - \text{CH}_3]^+ = 585$ (6); $[\text{SiMe}_3]^+ = 73$ (100). Anal. Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{GeN}_4\text{Si}_4$: C, 52.08; H, 7.73; N, 9.34. Found: C, 51.86; H, 8.42; N, 8.94.

Reactivity of 3,5-Di-*tert*-butylorthoquinone toward 2a (4a). To a solution of **2a** (0.19 g, 0.51 mmol) in toluene (3 mL) was added a solution of 3,5-di-*tert*-butylorthoquinone (0.11 g, 0.51 mmol) in toluene (2 mL). The solution was stirred for 30 min. The solvent was removed in vacuo to yield **4a** as a light brown powder. Yield: 0.30 g (99%). Crystallization from a mixture of toluene/THF at -24°C gave colorless crystals. Mp: 160°C . ^1H NMR (300.13 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 0.07 (s, 18H, SiMe₃); 1.33 (s, 9H, $\text{C}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 1.66 (s, 9H, $\text{C}_6\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 6.77 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{ortho}}\text{H}$); 6.88 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{meta}}\text{H}$); 6.94–6.99 (m, 1H, $\text{C}_{\text{para}}\text{H}$); 7.05 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 1H, C_5H); 7.25 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 1H, C_3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.47 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 0.5 (SiMe₃); 29.8 ($\text{C}_6\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 31.8 ($\text{C}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 34.4 ($\text{C}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 34.7 ($\text{C}_6\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 108.2 (C_3); 113.3 (C_5); 126.3 (C_{ortho}); 128.2 (C_{meta}); 130.1 (C_{para}); 131.9 (C_{ipso}); 133.4 (C_6); 141.1 (C_4); 143.4 (C_1); 147.6 (C_2); 178.8 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}$). ^{29}Si NMR (59.63 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 6.2 (SiMe₃). MS m/z (%): $[\text{M}]^+ = 592$ (15); $[\text{M} - \text{CH}_3]^+ = 577$ (6); $[\text{M} - \text{Cl}]^+ = 557$ (1); $[\text{SiMe}_3]^+ = 73$ (100). Anal. Calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{-GeClN}_2\text{O}_2\text{Si}_2$: C, 54.79; H, 7.32; N, 4.73. Found: C, 54.54.25; H, 7.15; N, 4.32.

Reactivity of Di-*tert*-butylorthoquinone toward 2b (4b). By using the same procedure as that described for **4a**, **2b** (0.38 g, 0.83 mmol) in toluene (4 mL) and 3,5-di-*tert*-butylorthoquinone (0.18 g, 0.83 mmol) in toluene (3 mL) gave **4b** as a brown powder. Yield: 0.56 g (99%). Mp: 77°C . ^1H NMR (300.13 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 0.10 (s, 18H, SiMe₃); 1.33 (s, 9H, $\text{C}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 1.70 (s, 9H, $\text{C}_6\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 6.79–6.80 (m, 2H, $\text{C}_{\text{ortho}}\text{H}$); 6.85–6.94 (m, 2H, $\text{C}_{\text{meta}}\text{H}$); 6.99–7.03 (m, 1H, $\text{C}_{\text{para}}\text{H}$); 7.12 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 1H, C_5H); 7.32 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 1H, C_3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.47 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 0.7 (SiMe₃); 29.9 ($\text{C}_6\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 31.7 ($\text{C}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 34.4 ($\text{C}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 34.8 ($\text{C}_6\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 108.3 (C_3); 113.5 (C_5); 126.3 (C_{ortho}); 128.2 (C_{meta}); 129.9 (C_{para}); 132.1 (C_{ipso}); 133.5 (C_6); 141.2 (C_4); 143.3 (C_1); 147.5 (C_2); 177.7 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}$). ^{29}Si NMR (59.63 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 6.4 (SiMe₃). MS m/z (%): $[\text{M} - \text{I}]^+ = 557$ (4); $[\text{SiMe}_3]^+ = 73$ (100). Anal. Calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{GeIN}_2\text{O}_2\text{Si}_2$: C, 47.46; H, 6.34; N, 4.10. Found: C, 47.67; H, 6.41; N, 3.71.

Reactivity of Di-*tert*-butylorthoquinone toward 2c (4c). By using the same procedure as that described for **4a**, except the reaction time (40 min), **2c** (0.21 g, 0.50 mmol) in toluene (3 mL) and 3,5-di-*tert*-butylorthoquinone (0.11 g, 0.50 mmol) in toluene (3 mL) gave **4c** quantitatively as a yellow-green powder. Mp: 154°C . ^1H NMR (300.13 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 0.10 (s, 18H, SiMe₃); 1.35 (s, 9H, $\text{C}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 1.72 (s, 9H, $\text{C}_6\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 6.74–6.84 (m, 4H, $\text{C}_{\text{ortho}}\text{H}$, $\text{C}_{\text{meta}}\text{H}$); 6.88–6.94 (m, 1H, $\text{C}_{\text{para}}\text{H}$); 7.12 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 1H, C_5H); 7.33 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 1H, C_3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.47 MHz, C_6D_6): δ

(28) Mironov, V. F.; Gar, T. K. *Kh. Obshch. Khim.* **1975**, *45*, 103.

(29) Foster, L. S. *Inorg. Synth.* **1950**, *63*.

Table 1. Crystal Data and Structure Refinements of Complexes 2a,c, 3, 4a, and 5–7

| | 2a | 2c | 3 | 4a |
|--|---|---|---|---|
| empirical formula | C ₁₃ H ₂₃ ClGeN ₂ Si ₂ | C ₁₃ H ₂₃ BrGeN ₂ Si ₂ | C ₂₆ H ₄₆ GeN ₄ Si ₄ | C ₂₇ H ₄₃ ClGeN ₂ O ₂ Si ₂ |
| fw (g/mol) | 371.55 | 416.01 | 599.62 | 591.85 |
| temp (K) | 193(2) | 193(2) | 193(2) | 193(2) |
| cryst syst | monoclinic | monoclinic | orthorhombic | orthorhombic |
| space group | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | <i>P</i> na2 ₁ |
| <i>a</i> (Å) | 12.4571(3) | 12.5760(6) | 11.4651(2) | 18.8621(3) |
| <i>b</i> (Å) | 10.7366(2) | 10.7725(6) | 12.8058(2) | 14.8137(2) |
| <i>c</i> (Å) | 14.8710(3) | 15.0109(8) | 23.5802(4) | 11.2794(2) |
| α (deg) | 90 | 90 | 90 | 90 |
| β (deg) | 110.190(1) | 110.286(3) | 90 | 90 |
| γ (deg) | 90 | 90 | 90 | 90 |
| volume (Å ³) | 1866.73(7) | 1907.46(17) | 3462.04(10) | 3151.66(9) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 | 4 | 4 |
| density calcd (g/cm ³) | 1.322 | 1.449 | 1.150 | 1.247 |
| absorp coeff (mm ⁻¹) | 1.903 | 3.817 | 1.043 | 1.157 |
| <i>F</i> (000) | 768 | 840 | 1272 | 1248 |
| θ _{max} (deg) | 28.28 | 26.37 | 28.28 | 25.34 |
| reflns collected/unique | 34 119/4602 | 29 815/3870 | 56 792/8489 | 29 818/5678 |
| <i>R</i> _{merge} | 0.0551 | 0.1011 | 0.0608 | 0.0537 |
| data/restraints/params | 4602/207/252 | 3870/238/252 | 8489/0/328 | 5678/1/328 |
| goodness-of-fit | 1.221 | 1.224 | 0.991 | 1.019 |
| <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2(σ) <i>I</i>] | <i>wR</i> ₂ = 0.1478 <i>R</i> ₁ = 0.0631 | <i>wR</i> ₂ = 0.1341 <i>R</i> ₁ = 0.0587 | <i>wR</i> ₂ = 0.0678 <i>R</i> ₁ = 0.0333 | <i>wR</i> ₂ = 0.0718 <i>R</i> ₁ = 0.0326 |
| <i>R</i> indices (all data) | <i>wR</i> ₂ = 0.1538 <i>R</i> ₁ = 0.0825 | <i>wR</i> ₂ = 0.1454 <i>R</i> ₁ = 0.0946 | <i>wR</i> ₂ = 0.0727 <i>R</i> ₁ = 0.0484 | <i>wR</i> ₂ = 0.0759 <i>R</i> ₁ = 0.0420 |
| largest diff peak and hole (e Å ⁻³) | 0.401, -0.860 | 0.571, -0.502 | 0.331, -0.193 | 0.436, -0.257 |
| | 5 | 6 | 7 | |
| empirical formula | C ₄₀ H ₆₆ GeN ₄ O ₂ Si ₄ | C ₃₀ H ₄₆ Cl ₂ Ge ₂ N ₄ O ₄ Si ₄ W | C ₃₀ H ₄₆ Cl ₂ Ge ₂ MoN ₄ O ₄ Si ₄ | |
| fw (g/mol) | 819.92 | 1039.00 | 951.09 | |
| temp (K) | 193(2) | 193(2) | 193(2) | |
| cryst syst | orthorhombic | monoclinic | monoclinic | |
| space group | <i>P</i> na2 ₁ | <i>C</i> 2/ <i>c</i> | <i>C</i> 2/ <i>c</i> | |
| <i>a</i> (Å) | 19.9585(6) | 29.3454(5) | 29.3886(5) | |
| <i>b</i> (Å) | 21.4419(6) | 9.2756(2) | 9.2725(2) | |
| <i>c</i> (Å) | 11.2036(3) | 19.3970(3) | 19.4268(4) | |
| α (deg) | 90 | 90 | 90 | |
| β (deg) | 90 | 124.3860(10) | 124.4100(10) | |
| γ (deg) | 90 | 90 | 90 | |
| volume (Å ³) | 4794.6(2) | 4357.15(14) | 4367.56(15) | |
| <i>Z</i> | 4 | 4 | 4 | |
| density calcd (g/cm ³) | 1.136 | 1.584 | 1.446 | |
| absorp coeff (mm ⁻¹) | 0.773 | 4.272 | 1.918 | |
| <i>F</i> (000) | 1752 | 2056 | 1928 | |
| θ _{max} (deg) | 26.37 | 30.03 | 30.51 | |
| reflns collected/unique | 72 086/9718 | 28 508/6304 | 34 688/6623 | |
| <i>R</i> _{merge} | 0.1568 | 0.0459 | 0.0482 | |
| data/restraints/parameters | 9718/37/503 | 6304/0/219 | 6623/0/219 | |
| goodness-of-fit | 1.009 | 1.014 | 1.008 | |
| <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2(σ) <i>I</i>] | <i>wR</i> ₂ = 0.0827 <i>R</i> ₁ = 0.0504 | <i>wR</i> ₂ = 0.0632 <i>R</i> ₁ = 0.0300 | <i>wR</i> ₂ = 0.0707 <i>R</i> ₁ = 0.0303 | |
| <i>R</i> indices (all data) | <i>wR</i> ₂ = 0.0982 <i>R</i> ₁ = 0.0997 | <i>wR</i> ₂ = 0.0688 <i>R</i> ₁ = 0.0451 | <i>wR</i> ₂ = 0.0787 <i>R</i> ₁ = 0.0480 | |
| largest diff. peak and hole (e Å ⁻³) | 0.287, -0.329 | 1.760, -0.543 | 0.572, -0.400 | |

(ppm) 0.5 (SiMe₃); 29.8 (C₆-C(CH₃)₃); 31.7 (C₄-C(CH₃)₃); 34.4 (C₄-C(CH₃)₃); 34.8 (C₆-C(CH₃)₃); 108.3 (C₃); 113.5 (C₅); 126.4 (C_{ortho}); 128.1 (C_{meta}); 129.9 (C_{para}); 132.1 (C_{ipso}); 133.6 (C₆); 141.3 (C₄); 143.4 (C₁); 147.5 (C₂); 178.3 (C₆H₅-C). ²⁹Si NMR (59.63 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 6.2 (SiMe₃). MS *m/z* (%): [M]⁺ = 636 (50); [M - CH₃]⁺ = 621 (21); [SiMe₃]⁺ = 73 (100). Anal. Calcd for C₂₇H₄₃BrGeN₂O₂Si₂: C, 50.96; H, 6.81; N, 4.40. Found: C, 50.92; H, 6.99; N, 4.22.

Reactivity of Di-*tert*-butylorthoquinone toward 3 (5). By using the same procedure as that described for 4a, except the reaction time (1 h), 3 (0.27 g, 0.44 mmol) in diethyl ether (4 mL) and 3,5-di-*tert*-butylorthoquinone (0.10 g, 0.44 mmol) in diethyl ether (3 mL) gave quantitatively 5 as a green powder. Mp: 170 °C. ¹H NMR (300.13 MHz, C₆D₆): δ (ppm) -0.10, 0.00, 0.14, and 0.19 (s, 36H, SiMe₃); 1.43 (s, 9H, C₄-C(CH₃)₃); 1.87 (s, 9H, C₆-C(CH₃)₃); 6.95-6.99 (m, 6H, C₆H₅); 7.01 (d, ⁴*J*_{HH} = 2.3 Hz, 1H, C₅H); 7.21 (d, ⁴*J*_{HH} = 2.2 Hz, 1H, C₃H); 7.26-7.32 (m, 3H,

C₆H₅); 7.43-7.45 (m, 1H, C₆H₅). ¹³C{¹H} NMR (75.47 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 1.0, 1.5, 1.7 (SiMe₃); 31.8 (C₆-C(CH₃)₃); 31.9 (C₄-C(CH₃)₃); 34.3 (C₄-C(CH₃)₃); 35.0 (C₆-C(CH₃)₃); 109.3 (C₃); 111.4 (C₅); 126.2, 126.6, 126.7, 126.8, 127.9, 128.1, 128.3, 128.4, 128.9, 129.1 (C₆H₅); 131.3 (C₆); 136.2 and 136.3 (C_{ipso}); 138.9 (C₄); 147.6 (C₁); 149.8 (C₂); 176.6 and 178.1 (C₆H₅-C). ¹H NMR (THF-*d*₈): δ (ppm) -0.40 (s, 9H, Si_aMe₃), -0.21 (s, 9H, Si_bMe₃), 0.04 (s, 9H, Si_cMe₃), 0.09 (s, 9H, Si_dMe₃); 1.26 (s, 9H, C₄-C(CH₃)₃); 1.50 (s, 9H, C₆-C(CH₃)₃); 6.57 (d, ⁴*J*_{HH} = 2.3 Hz, 1H, C₅H); 6.67 (d, ⁴*J*_{HH} = 2.3 Hz, 1H, C₃H); 7.27-7.22 (m, 10H, C₆H₅). ¹³C{¹H} NMR (75.47 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) 1.5 (Si_aMe₃); 2.0 (Si_bMe₃); 2.1 and 2.3 (Si_{c,d}Me₃); 31.3 (C₆-C(CH₃)₃); 32.6 (C₄-C(CH₃)₃); 35.1 (C₄-C(CH₃)₃); 35.7 (C₆-C(CH₃)₃); 109.7 (C₃); 111.8 (C₅); 127.7, 128.1, 128.2, 128.9, 129.1, 129.4, 129.5, 130.3, 130.6 (C₆H₅); 131.9 (C₆); 137.2 and 137.3 (C_{ipso}); 139.2 (C₄); 148.5 (C₁); 150.6 (C₂); 177.8 and 179.5 (C₆H₅-C). ²⁹Si NMR (59.63 MHz, C₆D₆): δ

(ppm) 0.4, 0.6, 1.1, 3.0 (SiMe₃). MS *m/z* (%): [M]⁺ = 820 (27); [M - CH₃]⁺ = 805 (1); [SiMe₃]⁺ = 73 (100). HRMS C₄₀H₆₆GeN₄O₂Si₄: calcd mass 820.3484, measured mass 820.3479.

[{(Me₃SiNC(Ph)NSiMe₃)Ge(Cl)}₂W(CO)₄] (6). A solution of tetracarbonyl(1,5-cyclooctadiene)tungsten (0.22 g, 0.54 mmol) in THF (10 mL) was added to a solution of **2a** (0.40 g, 1.08 mmol) in THF (10 mL) at -78 °C. The reaction mixture was warmed to room temperature and stirred at 60 °C for 4 h. The volatiles were removed under reduced pressure, leading to **6** after crystallization from toluene at 4 °C to give yellow crystals. Yield: 0.12 g (22%). Mp: 190 °C. ¹H NMR (300.13 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 0.14 (s, 36H, SiMe₃); 6.82–6.86 (m, 4H, C₆H₅); 6.88–6.91 (m, 3H, C₆H₅); 6.95–6.99 (m, 3H, C₆H₅). ¹H NMR (500.13 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) 0.10 (s, 36H, SiMe₃); 7.49–7.51 (m, 4H, C₆H₅); 7.52–7.54 (m, 3H, C₆H₅); 7.56–7.57 (m, 3H, C₆H₅). ¹³C{¹H} NMR (125.77 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) -0.5 (SiMe₃); 126.7 (C_{ortho}); 128.5 (C_{meta}); 130.6 (C_{para}); 134.9 (C_{ipso}); 182.1 (C_{H₅-C}); 210.4 (CO). ²⁹Si NMR (59.63 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) 5.7 (SiMe₃). IR (KBr pellet): ν (cm⁻¹) 1894 (s) and 1941 (sh) (CO). Anal. Calcd for C₃₀H₄₆Cl₂Ge₂N₄O₄Si₄W: C, 34.68; H, 4.46; N, 5.39. Found: C, 34.62; H, 4.41; N, 5.22.

[{(Me₃SiNC(Ph)NSiMe₃)Ge(Cl)}₂Mo(CO)₄] (7). By using the same procedure as that described for **6**, (bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene)tetracarbonylmolybdenum (0.16 g, 0.54 mmol) and **2a** (0.40 g, 1.08 mmol) gave **7** as pale yellow crystals. Yield: 0.12 g (24%). Mp: 140 °C dec. ¹H NMR (300.13 MHz, C₆D₆): δ

(ppm) 0.13 (s, 36H, SiMe₃); 6.81–6.87 (m, 4H, C₆H₅); 6.89–6.92 (m, 3H, C₆H₅); 6.96–6.99 (m, 3H, C₆H₅). ¹H NMR (300.13 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) 0.10 (s, 36H, SiMe₃); 7.49–7.51 (m, 4H, C₆H₅); 7.52–7.54 (m, 3H, C₆H₅); 7.55–7.56 (m, 3H, C₆H₅). ¹³C{¹H} NMR (75.47 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) -0.5 (SiMe₃); 126.7 (C_{ortho}); 128.5 (C_{meta}); 130.5 (C_{para}); 134.9 (C_{ipso}); 181.7 (C_{H₅-C}); 210.2 (CO). ²⁹Si NMR (59.63 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) 5.6 (SiMe₃). MS *m/z* (%): [M]⁺ = 952 (1); [M - 2CO]⁺ = 896 (1); [M - 3CO]⁺ = 868 (1); [M - 4CO]⁺ = 840 (1); [SiMe₃]⁺ = 73 (100). IR (KBr pellet) ν (cm⁻¹) 1903 (s) (CO). Anal. Calcd for C₃₀H₄₆Cl₂Ge₂MoN₄O₄Si₄: C, 37.88; H, 4.87; N, 5.89. Found: C, 38.34; H, 4.97; N, 5.71.

X-ray Structure Determinations. X-ray data (Table 1) were collected at low temperature (193(2) K) using an oil-coated shock-cooled crystal on a Bruker-AXS APEX II diffractometer with Mo Kα radiation (λ = 0.71073 Å). The structures were solved by direct phase determination (SHELXS-97)³⁰ and refined for all non-hydrogen atoms by full-matrix least-squares methods on *F*² and subjected to anisotropic refinement.³¹

Acknowledgment. The authors thank the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS, ANR-08-BLAN-0105-01) for financial support. D.M. is grateful to the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche for his Ph.D. grant.

Supporting Information Available: CIF files for the structural determinations of compounds **2a**, **2c**, **3**, **4a**, **5**, **6**, **7**, and [H(Me₃Si)NC(Ph)N(SiMe₃)H]⁺I⁻. These materials are available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

(30) Sheldrick, G. M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*; University of Göttingen, 1997.

(31) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467.

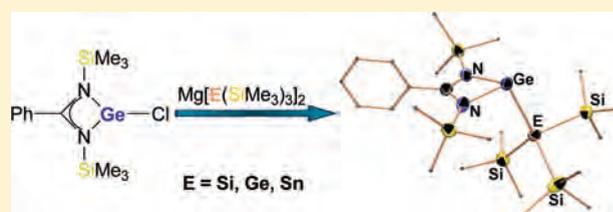
Novel Stable Silyl, Germyl, and Stannyl Germanium(II) Compounds Containing an Amidinato Ligand

Dimitri Matioszek,[†] Nadia Katir,[†] Sonia Ladeira,[‡] and Annie Castel^{*,†}

[†]Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, UMR/CNRS 5069, and [‡]Structure Fédérative Toulousaine en Chimie Moléculaire (FR2599), Université Paul Sabatier, 118, Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 09, France

S Supporting Information

ABSTRACT: Reactions of the N,N'-chelated chlorogermanium(II) compound $[\text{Me}_3\text{SiNC}(\text{Ph})\text{NSiMe}_3]\text{GeCl}$ with the magnesium reagents $\text{Mg}[\text{E}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) gave the new metallyl germynes $[\text{Me}_3\text{SiNC}(\text{Ph})\text{NSiMe}_3]\text{GeE}(\text{SiMe}_3)_3$, representing the first isolated silyl- and stannylgermylenes. These compounds have been fully characterized by multinuclear NMR spectroscopy and their structures determined by X-ray diffraction analysis.



INTRODUCTION

The chemistry of germanium(II) compounds has received considerable attention, due to their carbene-like properties.¹ Such compounds are very reactive and tend to polymerize. They can be stabilized kinetically by incorporating bulky ligands and/or thermodynamically by using electron-donating substituents at the group 14 metal center. Among the large number of stable monomeric germanium(II) compounds reported to date,¹ there are few examples of germynes having electropositive silyl or germyl substituents. For a long time, silyl-,² germyl-,³ and stannylgermylenes⁴ have been postulated as transient species or intermediates in mechanistic studies. Only two aminosilylgermylenes (**I**; Chart 1) have been prepared; the first ($\text{R} = 2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_2$) is monomeric in the solid state, whereas the second ($\text{R} = i\text{-Pr}$) dimerizes to give disilyldigermene.⁵ The germylgermylenes⁶ are more accessible, and some of them have been isolated and structurally characterized (**II**,^{6a} **III**,^{6b} **IV**,^{6c} **V**,^{6d} Chart 1). In contrast, no stable germylene with a stannyl substituent has been synthesized until now.

Recently, we stabilized the chlorogermylene $[\text{Me}_3\text{SiNC}(\text{Ph})\text{NSiMe}_3]\text{GeCl}$ (**1**) by using a bulky amidinate ligand. These bidentate ligands of general formula $\text{R}'\text{NC}(\text{R})\text{NR}'^-$ offer the possibility of modifying their steric and electronic properties by changing the organic substituents at the nitrogen atom as well as the bridging carbon atom. They have already been used in transition-metal⁸ and group 14 chemistry (Si ,⁹ Ge ,¹⁰ Sn ,¹¹ Pb ¹²). The steric hindrance necessary to stabilize low-valent species is generally governed by the substituents on the nitrogen atom, while the substituent on the bridging carbon could influence the degree of substitution. We have found that the presence of both trimethylsilyl groups on nitrogen and a phenyl group on the carbon atom induces a perfect selectivity of the metalation reaction on $\text{Cl}_2\text{Ge}\cdot$ (dioxane), giving either mono- or diamidinato compounds according to the stoichiometry used. The purpose of this study is to prepare stable tris(trimethylsilyl), tris(trimethylgermyl),

and tris(trimethylstannyl) germanium(II) compounds by taking advantage of such a ligand.

This paper starts with the synthesis of an unknown bis-(germyl)magnesium species. Then, we report a convenient route to the metallyl low-coordinate derivatives and their full characterization, including single-crystal X-ray diffraction structure determinations.

RESULTS AND DISCUSSION

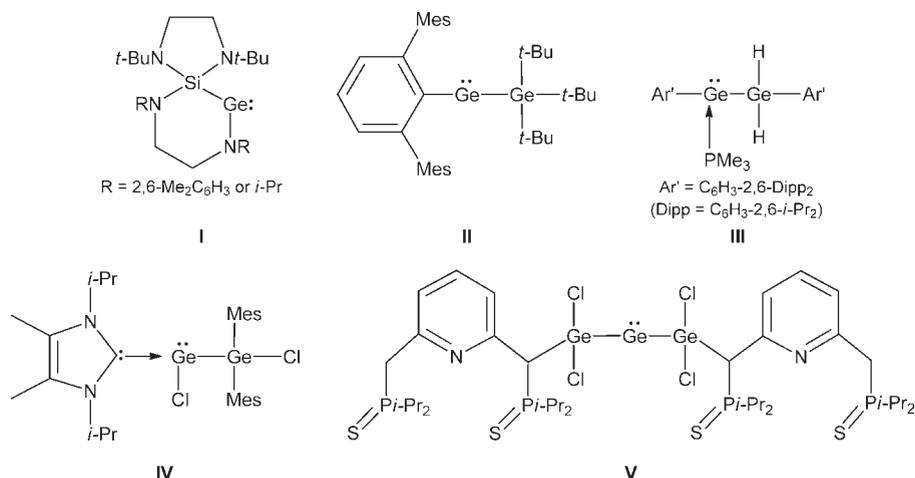
The chlorogermanium(II) compound **1** was prepared as previously described⁷ by a metathesis reaction between $\text{Cl}_2\text{Ge}\cdot$ (dioxane) and lithium amidinate salts. All attempts at nucleophilic displacement of chloride with silyllithium or -potassium reagents ($(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiM}$, $\text{M} = \text{Li}, \text{K}$) failed and led to complex mixtures. Herein, we envisage an alternate route using magnesium reagents. The unknown digermylmagnesium derivative **2b** was prepared according to a literature procedure described for **2a**¹³ and **2c**.¹⁴ The reaction of 2 equiv of potassium germanide $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeK}$ ¹⁵ with magnesium bromide in THF led cleanly to bis[tris(trimethylsilyl)germyl]magnesium in high yield (70%) and purity (Scheme 1).

The ¹H NMR spectrum reveals that compound **2b** was obtained as an adduct with two THF molecules. Crystals suitable for a single-crystal X-ray diffraction analysis were grown from a saturated pentane solution at 4 °C. The molecule crystallizes in the monoclinic space group $\text{C}2/c$ (Figure 1). This structure very much resembles that of the silicon analogue.^{13a} The magnesium and the two germanium atoms have distorted-tetrahedral configurations with wide $\text{Ge}(1)\text{—Mg}(1)\text{—Ge}(1)'$ and $\text{Mg}(1)\text{—Ge}(1)\text{—Si}(1)$ bond angles (130.82(3) and 115.65(2)°, respectively). There are surprisingly only two compounds reported (**VI**¹⁶ and **VII**,¹⁷ Chart 2) that contain the Ge—Mg—Ge moiety in the Cambridge

Received: January 13, 2011

Published: March 23, 2011

Chart 1



Scheme 1

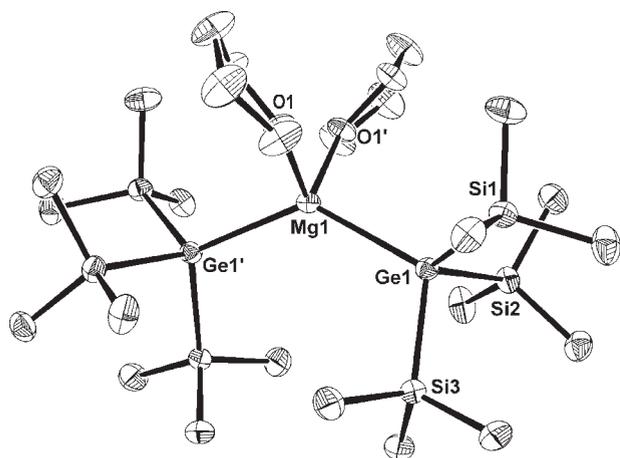
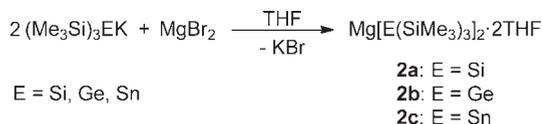
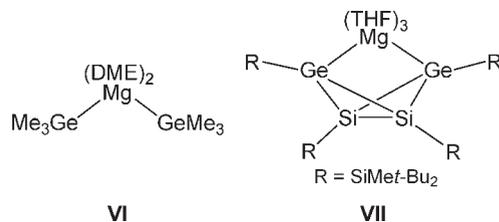


Figure 1. ORTEP view of **2b** (30% probability level for the thermal ellipsoids). Hydrogen atoms and solvent (pentane) have been omitted for clarity. Selected bond distances (Å) and bond angles (deg): Mg(1)–Ge(1), 2.679(1); Ge(1)–Si(1), 2.390(1); Ge(1)–Si(2), 2.394(1); Ge(1)–Si(3), 2.388(1); Mg(1)–O(1), 2.065(2); Ge(1)–Mg(1)–Ge(1)', 130.82(3); O(1)–Mg(1)–Ge(1), 108.13(4); O(1)–Mg(1)–Ge(1)', 105.46(4); O(1)–Mg(1)–Ge(1), 105.46(4); O(1)–Mg(1)–Ge(1)', 108.13(4); O(1)–Mg(1)–O(1)', 92.07(9).

Structural Database.¹⁸ However, owing to the different coordination numbers (6 and 5, respectively) of the magnesium atom in these two examples, it is not possible to compare the Ge–Mg–Ge bond angles. We can only note that the Mg–Ge bond length (2.679(1) Å) in **2b** lies in the range of those previously observed (2.727, 2.717 Å for **VI**^{16,19} and 2.626(2), 2.766(2) Å for **VII**¹⁷).

Chart 2



During the preparation of **2c**, colorless crystals suitable for X-ray analysis were obtained from a saturated pentane solution at 4 °C. Compound **2c** crystallizes in the monoclinic space group *C2/c* (Figure 2). The geometries of the magnesium and tin atoms are similar to those in the germanium analogue **2b**, with Sn(1)–Mg(1)–Sn(1)' and Mg(1)–Sn(1)–Si(1) bond angles of 130.83(8) and 116.1(3)°, respectively. The Sn–Mg bond length (2.817(1) Å) agrees with the sum of covalent radii (2.80 Å).²⁰ To the best of our knowledge, this is the first structurally characterized stannylmagnesium compound.

The reaction of 1 equiv of the magnesium reagent Mg[E(SiMe₃)₃]₂ (**2**; E = Si, Ge, Sn) with 2 equiv of the chlorogermylene **1** in THF at –78 °C afforded compounds **3a–c** (Scheme 2). They were obtained as an air-sensitive solid for **3a** (63% yield) or waxy products for **3b,c** (96% and 99% yield, respectively). It is noteworthy that compounds **3a,c** are the first silylgermylene and stannylgermylene to be synthesized, isolated, and characterized.

In the solid state, these germanium(II) species are stable under an inert atmosphere at room temperature for a few days; however, it is better to store them at low temperature (–24 °C) for a longer period. They show a high solubility in organic solvents such as pentane, hexane, diethyl ether, THF, and toluene. However, they are less stable in solution at room temperature and their stability decreases rapidly from **3a** to **3c**. This probably results from a decrease in the bulkiness of the E(SiMe₃)₃ substituent. Indeed, the steric demand of –M(EMe₃)₃ (M and E are group 14 elements) substituents has been gauged by using cone angles, and it was shown that the cone angles decrease when the M–E distance is increased.²¹ The stannyl substituent, due to the longer Sn–Si distance, should

present a smaller steric hindrance. Another factor, the strength of the Ge–E bond, can be also taken into account. The Ge–E bond dissociation energies decrease from Si to Sn (297.0 (E = Si), 264.4 (E = Ge) and 230.1 (E = Sn) kJ/mol);²² this explains the easier dissociation of the Ge–Sn bond.

Compounds **3a–c** have been characterized by spectroscopic methods and X-ray diffraction analysis. The ¹H and ¹³C NMR spectra reveal very close resonances for the trimethylsilyl moieties E(SiMe₃)₃ accompanied by ²⁹Si satellites and similar coupling constants (²J_{H–Si} = 6.4–6.8 Hz and ¹J_{C–Si} = 41.4–43.4 Hz). Additional ^{117/119}Sn satellites with coupling constants (³J_{H–Sn} = 17.7 Hz and ²J_{C–Sn} = 28.9 Hz, respectively) were observed for **3c**. The same weak variation (from –2.6 to –7.7 ppm) was observed in the ²⁹Si NMR spectra. In compound **3a**, the chemical shift of the Si atom bonded to the Ge atom is at high field (–111.74 ppm). The ¹¹⁹Sn NMR spectrum of **3c** exhibits a signal at –574 ppm which is shifted downfield compared to that of the magnesium precursor Mg[Sn(SiMe₃)₃]₂ (–828 ppm) and is comparable with that observed in the stannylstannylene **VIII** (Chart 3) at –502 ppm.²³

The UV–vis spectrum of **1** only displayed intense absorptions below 300 nm. We have not observed the higher energy band

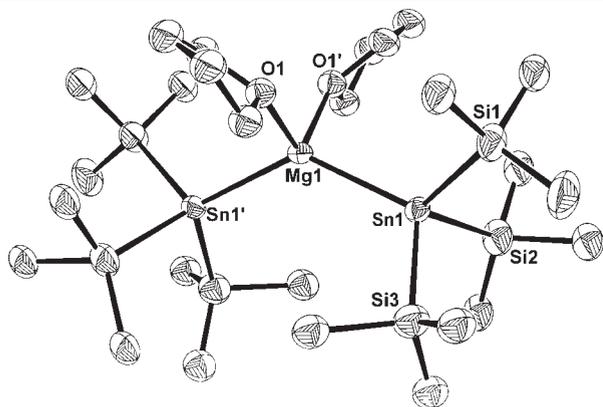
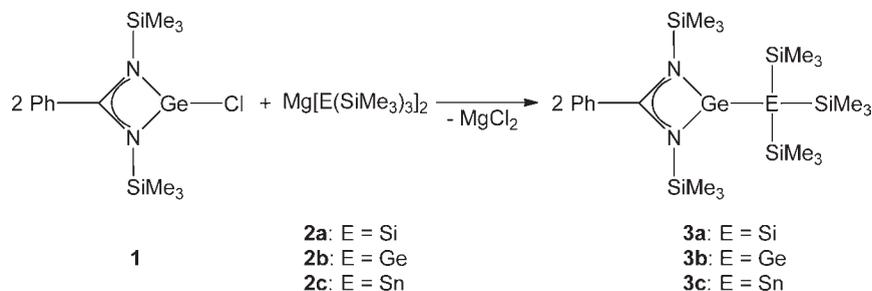


Figure 2. ORTEP view of **2c** (30% probability level for the thermal ellipsoids). Hydrogen atoms and disorder have been omitted for clarity. THF and SiMe₃ groups are disordered over two positions. THF is shown with 53% occupancy, and Si1Me₃, Si2Me₃, and Si3Me₃ are shown with 56%, 52%, and 46% occupancy, respectively. Selected bond distances (Å) and bond angles (deg): Mg(1)–Sn(1), 2.817(1); Sn(1)–Si(1), 2.584(14); Sn(1)–Si(2), 2.552(10); Sn(1)–Si(3), 2.521(9); Mg(1)–O(1), 2.062(9); Sn(1)–Mg(1)–Sn(1)', 130.83(8); O(1)–Mg(1)–Sn(1), 108.8(4); O(1)–Mg(1)–Sn(1)', 108.8(4); O(1)–Mg(1)–Sn(1)', 105.4(5); O(1)–Mg(1)–Sn(1)', 107.6(6); O(1)–Mg(1)–O(1)', 95.8(3).

Scheme 2



generally attributed to the n–p transition for two-coordinate germanium(II) species (393–430 nm)²⁴ and for an iron germylene (428 nm).²⁵ Due to the low stability in solution of compounds **3**, especially during successive dilutions, it was not possible to conduct an UV–vis study.

The molecular structures of germylenes **3a–c** were unambiguously established by X-ray diffraction analysis, as shown in Figure 3. These molecules are isostructural and crystallize in the monoclinic *P*2₁/*c* space group. They show the same general features in the solid state, consisting of a perfect N-chelation of the amidinato ligand to the germanium center.⁷ The three-coordinate germanium atoms exhibit a distorted-pyramidal geometry (sums of the bond angles 274.37° (**3a**), 273.86° (**3b**), 269.32° (**3c**)) with a Ge–E bond nearly orthogonal to the GeN₂C cycle. The presence of metallyl substituents results in a slight widening of the Ge–E(vector)–GeN₂C(plane) angle (111.46° (**3a**), 111.14° (**3b**), 108.25° (**3c**)) in comparison to that observed in **1** (104.40°). Moreover, the NSiMe₃ groups present an “eclipsed” conformation, probably due to a steric repulsion between the metallyl ligand and the NSiMe₃ unit. The smallest angle (108.25°) and the most unsymmetrical structure were observed for **3c**, in agreement with a decrease in the steric strain.

With regard to the Ge–E bond distance, the Ge–Si distance (2.525(1) Å) in **3a** is similar to that of the silyldigermene [(Me₃Si)₃SiGeCl₂]₂ (2.514(44) Å)^{21b} but longer than that in normal covalent bonds (~2.40 Å).²⁶ The Ge–Ge bond length in **3b** (2.557(1) Å) is very close to those of the known germylgermylenes (2.544(1) Å for **II**,^{6a} 2.536(2) Å for **III**^{6c}). The Ge–Sn (2.746(1) Å) bond length in **3c** is consistent with the Ge–Sn distances in the germylenestannylene **IX** (2.721(1) Å)²⁷ or in the germylstannylene **X** (2.722(1) Å).^{6a} (Chart 3).

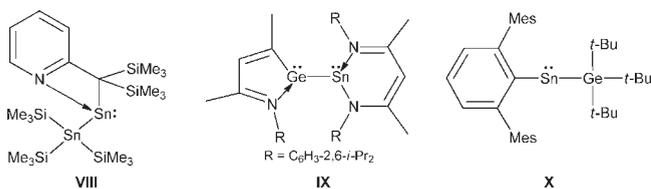
CONCLUSION

The first stable silyl, germyl, and stannyl germanium(II) compounds containing an amidinato ligand have been prepared by a convenient route using dimetallylmagnesium reagents and fully characterized, including single-crystal X-ray diffraction analysis. We are currently investigating the reactivity of these complexes and their ability to produce nanomaterials by controlled thermolysis.

EXPERIMENTAL SECTION

General Procedures. All manipulations with air-sensitive materials were performed under a dry and oxygen-free atmosphere of argon by using standard Schlenk-line and glovebox techniques. Solvents were

Chart 3



purified with the MBRAUN SBS-800 purification system, except for THF, which was distilled upon Na/benzophenone. NMR spectra were recorded with a Bruker Avance II 300: ^1H (300.13 MHz), ^{13}C (74.48 MHz), ^{29}Si (59.63 MHz), and ^{119}Sn (111.92 MHz) at 298 K. Chemical shifts are expressed in parts per million with residual solvent signals as internal reference (^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) or with an external reference (SiMe_4 for ^{29}Si and SnMe_4 for ^{119}Sn). Mass spectra were measured with a Hewlett-Packard 5989A in the electron impact mode (70 eV). Melting points were measured with an Electrothermal capillary apparatus. UV-vis data were recorded on a Hewlett-Packard 8453 instrument. The compounds $[\text{Me}_3\text{SiNC}(\text{Ph})\text{NSiMe}_3]\text{GeCl}_7$, $\text{Mg}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2 \cdot 2\text{THF}$,²⁸ $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Ge}$,²⁹ and $\text{Mg}[\text{Sn}(\text{SiMe}_3)_3]_2 \cdot 2\text{THF}$ ¹⁴ were prepared according to literature procedures. Reproducible microanalyses on all compounds could not be obtained, due to the extreme air sensitivity of the compounds.

Preparation of 2b. A solution of tetrakis(trimethylsilyl)germane (5.00 g, 13.66 mmol) in THF (20 mL) was added to a solution of potassium *tert*-butoxide (1.53 g, 13.66 mmol) in THF (30 mL). After 1 h at room temperature, 1.25 g (6.83 mmol) of MgBr_2 was added to the resulting mixture, which was stirred for another 1 h, after which the solvent was removed under reduced pressure. The residue was extracted with pentane and filtered through a Celite-layered filter frit. The yellow solution was reduced to incipient crystallization and stored at 4 °C. Colorless crystals were obtained (3.59 g, 70%). Mp: 170 °C dec. ^1H NMR (C_6D_6): δ (ppm) 0.48 (s, 54 H, SiMe_3), 1.33–1.37 (m, 8 H, CH_2), 3.72–3.77 (m, 8 H, OCH_2). ^{13}C NMR (C_6D_6): δ (ppm) 5.65 (SiMe_3); 24.18 (CH_2), 69.02 (OCH_2). ^{29}Si NMR (C_6D_6): δ (ppm) –4.73 (SiMe_3).

Preparation of 3a. A solution of bis[tris(trimethylsilyl)silyl]magnesium (0.18 g, 0.27 mmol) in THF (3 mL) was added to a solution of amidinatogermylene (0.20 g, 0.54 mmol) in THF (4 mL) at –78 °C. After 45 min, the reaction mixture was warmed to room temperature and stirred for 20 h. The solvent was removed under vacuum, and the residue was extracted with pentane (15 mL). After filtration, the filtrate was concentrated to 1 mL and stored at –24 °C. Orange crystals of **3a** (0.99 g, 63%) were obtained after 8 h. Mp: 89 °C. ^1H NMR (C_6D_6): δ (ppm) 0.05 (s, $^2J_{\text{H-Si}} = 6.7$ Hz, 18H, NSiMe_3); 0.51 (s, $^2J_{\text{H-Si}} = 6.4$ Hz, 27H, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$); 6.91–6.99 (m, 3H, C_6H_5); 7.28–7.31 (m, 2H, C_6H_5). ^{13}C NMR (C_6D_6): δ (ppm) 1.57 (NSiMe_3); 4.26 ($^1J_{\text{C-Si}} = 43.4$ Hz, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$); 127.71 (C_o); 127.76 (C_m); 129.23 (C_p); 138.78 (C_i); 169.26 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}$). ^{29}Si NMR (C_6D_6): δ (ppm) –111.74 (GeSi); –7.72 ($\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$); 2.17 (NSi). MS m/z (%): 584 [M]⁺ (4%); 569 [$\text{M} - \text{Me}$]⁺ (1%); 337 [$\text{M} - \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$]⁺ (43%); 73 [SiMe_3]⁺ (100%).

Preparation of 3b. By using the same procedure as described for **3a**, 0.28 mmol of bis[tris(trimethylsilyl)germyl]magnesium in THF (4 mL) and 0.54 mmol of amidinatogermylene in THF (4 mL) gave **3b** as an orange waxy product (0.33 g, 96%). Yellow crystals were obtained from a saturated solution of pentane at –24 °C. ^1H NMR (C_6D_6): δ (ppm) 0.05 (s, 18H, NSiMe_3); 0.55 (s, $^2J_{\text{H-Si}} = 6.5$ Hz, 27H, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$); 6.94–6.97 (m, 3H, C_6H_5); 7.27–7.30 (m, 2H, C_6H_5). ^{13}C NMR (C_6D_6): δ (ppm) 1.45 (NSiMe_3); 4.86 ($^1J_{\text{C-Si}} = 43.1$ Hz, $\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3$); 127.56 (C_o); 127.79 (C_m); 129.21 (C_p); 138.78 (C_i); 169.26 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}$). ^{29}Si NMR (C_6D_6): δ (ppm) –2.63 (GeSi);

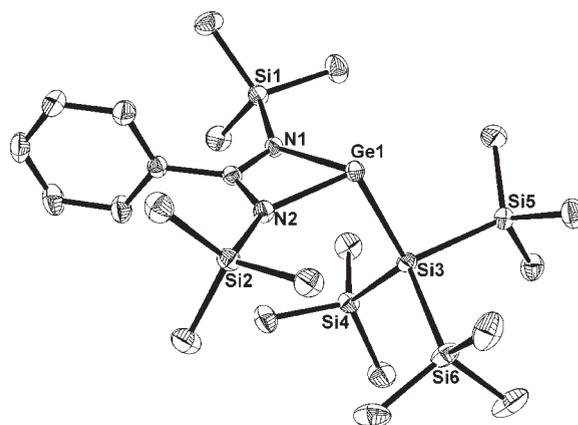


Figure 3. ORTEP view of compound **3a** (30% probability level for the thermal ellipsoids). Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Selected bond distances (Å) and bond angles (deg): Ge(1)–Si(3), 2.525(1); Ge(1)–N(1), 2.043(2); Ge(1)–N(2), 2.053(2); Si(3)–Si(4), 2.347(1); Si(3)–Si(5), 2.362(1); Si(3)–Si(6), 2.353(1); N(1)–Ge(1)–N(2), 65.63(7); N(1)–Ge(1)–Si(3), 103.81(5); N(2)–Ge(1)–Si(3), 104.93(5). Compounds **3b,c** are isostructural with **3a** and are not shown. Structural metrics are given as follows. **3b** (E = Ge): Ge(1)–E, 2.557(1); Ge(1)–N(1), 2.055(2); Ge(1)–N(2), 2.042(2); E–Si(4), 2.382(1); E–Si(5), 2.391(1); E–Si(6), 2.398(1); N(1)–Ge(1)–N(2), 65.66(6); N(1)–Ge(1)–E, 104.66(5); N(2)–Ge(1)–E, 103.54(5). **3c** (E = Sn): Ge(1)–E, 2.746(1); Ge(1)–N(1), 2.050(2); Ge(1)–N(2), 2.056(2); E–Si(4), 2.572(1); E–Si(5), 2.583(1); E–Si(6), 2.579(1); N(1)–Ge(1)–N(2), 65.36(9); N(1)–Ge(1)–E, 101.55(7); N(2)–Ge(1)–E, 102.41(7).

2.01 (NSi). MS m/z (%): 629 [$\text{M} + 1$]⁺ (1%); 337 [$\text{M} - \text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3$]⁺ (32%); 73 [SiMe_3]⁺ (100%).

Preparation of 3c. By using the same procedure as described for **3a**, 0.5 mmol of bis[tris(trimethylsilyl)stannyl]magnesium in THF (6 mL) and 1.0 mmol of amidinatogermylene in THF (4 mL) gave **3c** as a dark brown waxy product (0.67 g, 99%). Orange crystals were obtained from a saturated solution of pentane at –24 °C. ^1H NMR (C_6D_6): δ (ppm) 0.05 (s, $^2J_{\text{H-Si}} = 6.8$ Hz, 18H, NSiMe_3); 0.58 (s, $^2J_{\text{H-Si}} = 6.6$ Hz, $^3J_{\text{H-Sn}} = 17.7$ Hz, 27H, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$); 6.92–7.04 (m, 3H, C_6H_5); 7.23–7.26 (m, 2H, C_6H_5). ^{13}C NMR (C_6D_6): δ (ppm) 0.95 (NSiMe_3); 5.49 ($^2J_{\text{C-Sn}} = 28.9$ Hz, $^1J_{\text{C-Si}} = 41.4$ Hz, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$); 127.30 (C_o); 127.94 (C_m); 129.71 (C_p); 138.79 (C_i); 166.57 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}$). ^{29}Si NMR (C_6D_6): δ (ppm) –6.52 ($^1J_{^{29}\text{Si}-^{117/119}\text{Sn}} = 219.4/228.7$ Hz, SnSi); 1.89 (NSi). ^{119}Sn NMR (C_6D_6): δ (ppm) –574.18. MS m/z (%): 601 [$\text{M} - \text{SiMe}_3$]⁺ (1%); 339 [$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{C}[\text{NSiMe}_3]_2\text{Ge}$]⁺ (4%); 73 [SiMe_3]⁺ (100%).

X-ray Structure Determinations. All data were collected at low temperature (193(2) K) using an oil-coated shock-cooled crystal on a Bruker-AXS APEX II diffractometer or a Bruker APEX II Quazar with $\text{I}\mu\text{S}$, using Mo $\text{K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). The structures were solved by direct methods (SHELXS-97),³⁰ and all non-hydrogen atoms were refined anisotropically using the least-squares method³¹ on F^2 . Structural data are summarized in Table 1.

■ ASSOCIATED CONTENT

S Supporting Information. Figures giving ^1H and ^{13}C NMR spectra of **2b** and **3a–c** and CIF files giving X-ray crystal structure data for **2b,c** and **3a–c**. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>. In addition, CCDC-800058 (**2b**), -812308 (**2c**), -800059 (**3a**), -800060 (**3b**), and -800061 (**3c**) also contain the supplementary crystallographic data for this

Table 1. Crystal Data for Compounds 2b,c and 3a–c

| | 2b | 2c | 3a | 3b | 3c |
|---|---|--|--|--|---|
| empirical formula | C ₂₆ H ₇₀ Ge ₂ MgO ₂ Si ₆ C ₃ H ₁₂ | C ₂₆ H ₇₀ MgO ₂ Si ₆ Sn ₂ | C ₂₂ H ₅₀ GeN ₂ Si ₆ | C ₂₂ H ₅₀ Ge ₂ N ₂ Si ₅ | C ₂₂ H ₅₀ GeN ₂ Si ₅ Sn |
| formula wt | 825.04 | 845.09 | 583.77 | 628.31 | 674.41 |
| temp (K) | 193(2) | 193(2) | 193(2) | 193(2) | 193(2) |
| cryst syst | monoclinic | monoclinic | monoclinic | monoclinic | monoclinic |
| space group | C2/c | C2/c | P2 ₁ /c | P2 ₁ /c | P2 ₁ /c |
| a (Å) | 18.7428(3) | 27.4165(15) | 12.0229(2) | 12.0398(2) | 12.2717(3) |
| b (Å) | 15.5144(3) | 9.8904(5) | 15.1530(3) | 15.1685(3) | 15.2516(4) |
| c (Å) | 18.7568(3) | 19.4619(10) | 20.1949(4) | 20.2419(4) | 20.4014(6) |
| α (deg) | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| β (deg) | 115.691(1) | 119.091(2) | 112.2390(10) | 112.2830(10) | 112.933(2) |
| γ (deg) | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| V (Å ³) | 4914.99(15) | 4611.6(4) | 3405.49(11) | 3420.63(11) | 3516.59(16) |
| Z | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| calcd density (g/cm ³) | 1.115 | 1.217 | 1.139 | 1.22 | 1.274 |
| abs coeff (mm ⁻¹) | 1.404 | 1.271 | 1.123 | 1.945 | 1.748 |
| F(000) | 1776 | 1752 | 1248 | 1320 | 1392 |
| cryst size (mm) | 0.5 × 0.4 × 0.22 | 0.2 × 0.16 × 0.04 | 0.60 × 0.40 × 0.05 | 0.40 × 0.30 × 0.10 | 0.28 × 0.2 × 0.16 |
| θ range for data collectn (deg) | 1.78–30.50 | 3.04–25.35 | 2.18–25.35 | 1.73–30.68 | 2.55–30.38 |
| no. of collected/unique rflns | 40 766/7451 | 16 354/4193 | 31 585/6226 | 49 515/10 411 | 50 426/10 425 |
| R _{int} | 0.0308 | 0.0317 | 0.0388 | 0.052 | 0.0663 |
| no. of data/restraints/params | 7451/2/201 | 4193/232/231 | 6226/0/295 | 10 411/0/295 | 10 425/0/295 |
| goodness of fit | 1.036 | 1.040 | 1.057 | 0.991 | 0.996 |
| R indices [I > 2(σ)I] | | | | | |
| R1 | 0.0331 | 0.0501 | 0.0287 | 0.0351 | 0.0397 |
| wR2 | 0.0846 | 0.1224 | 0.0677 | 0.0727 | 0.0721 |
| R indices (all data) | | | | | |
| R1 | 0.0530 | 0.0620 | 0.0453 | 0.0698 | 0.0852 |
| wR2 | 0.0971 | 0.1304 | 0.0760 | 0.0832 | 0.0845 |
| largest diff peak and hole (e Å ⁻³) | 0.872, -0.461 | 0.617, -0.918 | 0.364, -0.204 | 0.483, -0.286 | 0.656, -0.499 |

paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre at www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

ACKNOWLEDGMENT

We thank the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS, ANR-08-BLAN-0105-01) for financial support. D.M. is grateful to the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche for his Ph.D. grant.

REFERENCES

- (1) (a) Kühl, O. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 411. (b) Leung, W.-P.; Kan, K.-W.; Chong, K.-H. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2253. (c) Nagendran, S.; Roesky, H. W. *Organometallics* **2008**, *27*, 457. (d) Mizuhata, Y.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479. (e) Mandal, S. K.; Roesky, H. W. *Chem. Commun.* **2010**, 6016. (f) Asay, M.; Jones, C.; Driess, M. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354.
- (2) (a) Baines, K. M.; Cooke, J. A. *Organometallics* **1992**, *11*, 3487. (b) Kira, M.; Maruyama, T.; Sakurai, H. *Chem. Lett.* **1993**, 1345. (c) Lei, D.; Lee, M. E.; Gaspar, P. P. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 10179.
- (3) (a) Baines, K. M.; Cooke, J. A.; Dixon, C. E.; Liu, H. W.; Netherton, M. R. *Organometallics* **1994**, *13*, 631. (b) Dixon, C. E.; Liu, H. W.; Vander Kant, C. M.; Baines, K. M. *Organometallics* **1996**, *15*, 5701.
- (4) Sekiguchi, A.; Izumi, R.; Lee, V. Ya.; Ichinohe, M. *Organometallics* **2003**, *22*, 1483.
- (5) Schäfer, A.; Saak, W.; Weidenbruch, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1405.
- (6) (a) Setaka, W.; Sakamoto, K.; Kira, M.; Power, P. P. *Organometallics* **2001**, *20*, 4460. (b) Richards, A. F.; Phillips, A. D.; Olmstead, M. M.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3204. (c) Rupar, P. A.; Jennings, M. C.; Baines, K. M. *Organometallics* **2008**, *27*, 5043. (d) Leung, W.-P.; Kan, K.-W.; Mak, T. C. W. *Organometallics* **2010**, *29*, 1890.
- (7) Matisoszek, D.; Katir, N.; Saffon, N.; Castel, A. *Organometallics* **2010**, *29*, 3039.
- (8) (a) Dick, D. G.; Duchateau, R.; Edema, J. J. H.; Gambarotta, S. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1959. (b) Barker, J.; Kilner, M. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *133*, 219. (c) Edelmann, F. T. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 403. (d) Herskovics-Korine, D.; Eisen, M. S. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 307. (e) Thiele, K.-H.; Windisch, H.; Windisch, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 713. (f) Nijhuis, C. A.; Jellema, E.; Sciarone, T. J. J.; Meetsma, A.; Budzelaar, P. H. M.; Hessen, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2089. (g) Kissounko, D. A.; Zabalov, M. V.; Brusova, G. P.; Lemenovskii, D. A. *Russ. Chem. Rev.* **2006**, *75*, 351. (h) Volkis, V.; Lisovskii, A.; Tumanskii, B.; Shuster, M.; Eisen, M. S. *Organometallics* **2006**, *25*, 2656.
- (9) (a) So, C.-W.; Roesky, H. W.; Gurubasavaraj, P. M.; Oswald, R. B.; Gamer, M. T.; Jones, P. G.; Blaurock, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12049. (b) Sen, S. S.; Roesky, H. W.; Stern, D.; Henn, J.; Stalke, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1123.
- (10) (a) Foley, S. R.; Bensimon, C.; Richeson, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10359. (b) Foley, S. R.; Zhou, Y.; Yap, G. P. A.; Richeson,

D. S. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 924. (c) Jones, C.; Rose, R. P.; Stasch, A. *Dalton trans.* **2008**, 2871. (d) Nagendran, S.; Sen, S. S.; Roesky, H. W.; Koley, D.; Grubmüller, H.; Pal, A.; Herbst-Irmer, R. *Organometallics* **2008**, *27*, 5459. (e) Sen, S. S.; Kratzert, D.; Stern, D.; Roesky, H. W.; Stalke, D. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5786.

(11) (a) Kilimann, U.; Noltemeyer, M.; Edelmann, F. T. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 35. (b) Aubrecht, K. B.; Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B. *Macromolecules* **2002**, *35*, 644. (c) Nimitsiriwat, N.; Gibson, V. C.; Marshall, E. L.; White, A. J. P.; Dale, S. H.; Elsegood, M. R. *J. Dalton Trans.* **2007**, 4464. (d) Sen, S. S.; Kritzler-Kosch, M. P.; Nagendran, S.; Roesky, H. W.; Beck, T.; Pal, A.; Hernst-Irmer, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5304.

(12) Stasch, A.; Forsyth, C. M.; Jones, C.; Junk, P. C. *New J. Chem.* **2008**, *32*, 829.

(13) (a) Farwell, J. D.; Lappert, M. F.; Marschner, C.; Strissel, C.; Tilley, T. D. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603*, 185. (b) Gaderbauer, W.; Zirngast, M.; Baumgartner, J.; Marschner, C. *Organometallics* **2006**, *25*, 2599.

(14) Fischer, R.; Baumgartner, J.; Marschner, C.; Uhlig, F. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 3174.

(15) Teng, W.; Ruhlandt-Senge, K. *Organometallics* **2004**, *23*, 952.

(16) Rösch, L.; Krüger, C.; Chiang, A.-P. *Z. Naturforsch., B* **1984**, *39*, 855.

(17) Lee, V. Ya.; Takanashi, K.; Ichinohe, M.; Sekiguchi, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6703.

(18) Cambridge Structural Database, version 5.31 (August 2010).

(19) Data extracted from CIF files.

(20) Cordero, B.; Gomez, V.; Platero-Prats, A. E.; Reyes, M.; Echeverria, J.; Cremades, E.; Barragan, F.; Alvarez, S. *Dalton Trans.* **2008**, 2832.

(21) (a) Aggarwal, M.; Geanangel, R. A.; Ghuman, M. A. *Main Group Met. Chem.* **1991**, *14*, 263. (b) Mallela, S. P.; Geanangel, R. A. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1480.

(22) Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2010.

(23) Cardin, C. J.; Cardin, D. J.; Constantine, S. P.; Todd, A. K.; Teat, S. J.; Coles, S. *Organometallics* **1998**, *17*, 2144.

(24) (a) Pu, L.; Olmstead, M. M.; Power, P. P.; Schiemenz, B. *Organometallics* **1998**, *17*, 5602. (b) Jutzi, P.; Schmidt, H.; Neumann, B.; Stammeler, H.-G. *Organometallics* **1996**, *15*, 741.

(25) Inoue, S.; Driess, M. *Organometallics* **2009**, *28*, 5032.

(26) Baines, K. M.; Stibbs, W. G. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 157.

(27) Wang, W.; Inoue, S.; Yao, S.; Driess, M. *Chem. Commun.* **2009**, 2661.

(28) Gaderbauer, W.; Zirngast, M.; Baumgartner, J.; Marschner, C.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2006**, *25*, 2599.

(29) Brook, A. G.; Abdesaken, F.; Söllradl, H. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, 9.

(30) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467.

(31) Sheldrick, G. M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*; University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.

Stable N-Heterocyclic Carbene Complexes of Hypermetallyl Germanium(II) and Tin(II) Compounds**

Nadia Katir, Dimitri Matioszek, Sonia Ladeira, Jean Escudié,* and Annie Castel*

The chemistry of the heavier Group 14 element carbene analogues has received wide interest because of their special properties and reactivity.^[1] Recently, an unexpected application of cyclopentadienyl, amido, or alkoxy germylenes and cyclic diazastannylenes as precursors of nanomaterials has been described, thus opening a wide and promising field for investigation.^[2] Germanium nanowires have also been obtained by decomposition of hexakis(trimethylsilyl)digermane,^[3] highlighting the labile character of trimethylsilyl groups. Thus, the hypermetallyl germylenes or stannylenes, which contain both a low-coordinate Group 14 atom and a good leaving substituent, might be suitable candidates for nanomaterial alloys preparations.

However, to the best of our knowledge, germylenes or stannylenes having electropositive silyl or germyl substituents have only been postulated as transient species; for example, in the reaction of Cl₂Ge·dioxane with (Me₃Si)₃ELi (E = Si, Ge),^[4] chloro(silyl)germylenes rapidly oligomerize with the formation of cyclotetragermans [(Me₃Si)₃EGeCl]₄ or rearrange leading to cyclotrimetallanes [(Me₃Si)₂E{Ge(SiMe₃)₂}E(SiMe₃)₂]. To date, only one bis(hypersilyl)stannylenes has been reported, but in its dimeric form in equilibrium with the monomeric form in solution and as a dimer in the solid state.^[5] Recently, a thermally unstable bis(hypergermyl)stannylenes was synthesized (requiring preparation and handling below -30 °C),^[6] but like its hypersilyl substituted analogue, the X-ray structural analysis revealed the presence of dimers in the solid state. These results show the limitations of the steric shielding of the hypersilyl or hypergermyl ligands for the stabilization of low-coordinate species.

Among the stabilization strategies of germylenes or stannylenes, the intermolecular coordination has aroused a great interest in the last decades, particularly with the use of N-heterocyclic carbenes (NHC) as stabilizing co-ligand.^[7] The first examples of carbene–germanium(II) adducts were described by Arduengo et al. ((NHC)GeI₂)^[8] and then by Lappert et al. (NHC–heterocyclic germylene).^[9] Later, NHCs were successfully employed for the stabilization of transient germanium(II) species.^[10] In contrast, there are few examples of carbene–stannylenes adducts.^[11] In all of these cases, the carbene coordination is one of the key factors to obtain divalent species in their monomeric state.

Herein we describe the synthesis of hypermetallyl germylenes and stannylenes that are stabilized by complexation with carbene units. We investigated the reactivity of the carbene–germylene adduct **1**^[10a] and of the carbene–stannylenes adduct **3**,^[12] which were obtained as previously reported from the known carbene [C(N(*i*Pr)C(Me))₂]^[13] and Cl₂Ge·dioxane or Cl₂Sn, respectively, towards various sources of hypermetallyl units.

All attempts to displace the chloride from germylenes with hypersilyl salts (Me₃Si)₃SiLi^[14] or (Me₃Si)₃SiK^[15] were unsuccessful and led to complex mixtures in which only some amounts of disilagermirane [(Me₃Si)₂Si{Ge(SiMe₃)₂}Si(SiMe₃)₂] could be identified.^[4a] The latter has been previously obtained by mixing (Me₃Si)₃SiLi and Cl₂Ge·dioxane. By contrast, treatment of **1** with one half equivalent of [(Me₃Si)₃Si]₂Mg^[16] in THF solution at room temperature gave the complex **2a** as the only product in a good yield (71 %) (Scheme 1).

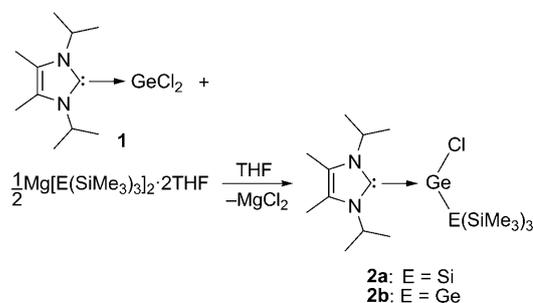
Compound **2a** is the first example of a donor-stabilized hypersilyl(chloro)germylene that could be isolated by the combination of both steric hindrance of the hypersilyl ligand and strong Lewis base coordination. Similarly, the addition of a stoichiometric amount of digermylmagnesium [(Me₃Si)₃Ge]₂Mg^[17] to **1** produces the hypergermyl-

[*] Dr. N. Katir, D. Matioszek, Dr. J. Escudié, Dr. A. Castel
Université de Toulouse, UPS, LHFA
118 route de Narbonne, 31062 Toulouse (France)
and
CNRS, LHFA UMR 5069
31062 Toulouse (France)
Fax: (+33) 561-556-172
E-mail: escudie@chimie.ups-tlse.fr
castel@chimie.ups-tlse.fr

S. Ladeira
Structure Fédérative Toulousaine en Chimie Moléculaire
31062 Toulouse (France)

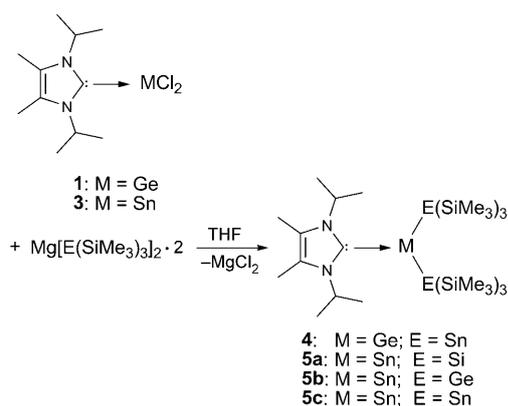
[**] Financial support from the Centre National de la Recherche Scientifique, the Université de Toulouse, and ANR-08-BLAN-0105-01 are gratefully acknowledged. D.M. is grateful to the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche for his PhD grant.

Supporting information for this article, including experimental procedures and physicochemical data for **2a**, **2b**, **4**, **5a**, **5b**, and **5c**, is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201100634>.



Scheme 1. Syntheses of carbene-stabilized hypermetallyl-(chloro)germylenes.

(chloro)germylene **2b** in a moderate yield (45%). In this case as well, the carbene coordination allows the sole formation of the chlorogermanium(II) species into its monomeric state by preventing its polycondensation in cyclic tetragermane.^[4b] Thus, although the Ge and Si atoms exhibit some differences in their atomic radius (1.20 Å for Ge and 1.11 Å for Si)^[18] and in their electronegativity (2.01 and 1.90), (Me₃Si)₃Si and (Me₃Si)₃Ge groups appear to induce similar substituent effects.^[4b] In contrast, using the same experimental process did not afford the corresponding hyperstannyl-(chloro)germylene: we have only been able to isolate the bis(hyperstannyl)germylene **4** in a moderate yield (30%). However, the later was prepared nearly quantitatively using one equivalent of distannylmagnesium^[19] (Scheme 2).



Scheme 2. Syntheses of carbene-stabilized hypermetallyl germylene and stannylenes.

For the carbene-stabilized stannylene analogue **3**,^[12] we observed the exclusive formation of bis(hypermetallyl)tin(II) derivatives **5** in all cases (Scheme 2). This great difference with the corresponding germylene analogue is probably due to the larger covalent radius of the tin atom (1.39 Å)^[18] compared to that of germanium.

All of the compounds **2**, **4**, and **5** are stable in the solid state at room temperature for a few days, with the exception of the stannylenes **5b–c**, which slowly decompose after 24 h. They can be stored at low temperatures (−24 °C) under an inert atmosphere for months. In solution, their stability decreases when going from hypersilyl to hyperstannyl substituents, in agreement with their decreasing steric hindrance.

The products were characterized by multinuclear NMR spectroscopy. The ¹H NMR spectra reveal very similar chemical shifts for the Me₃Si groups and either a 1/1 ratio between the carbene and the (Me₃Si)₃E fragment for compounds **2** or a 1/2 ratio for **4** and **5**. The carbene signals (Me on the C=C double bond and *i*Pr groups) are non equivalent in the disubstituted derivatives **4** and **5** owing to a slow rotation around the M–C_{carbene} bond on the NMR timescale. The ¹³C NMR spectra exhibit significantly upfield-shifted resonances for the carbene carbons (δ = 170–175 ppm) in comparison to that of the free carbene^[13] (δ = 206 ppm), in agreement with a carbene coordination.^[20] The hypersilyl derivatives **2a** and **5a** display characteristic ²⁹Si NMR signals

at δ = −7.57 and δ = −7.16 ppm, which were assigned to the Me₃Si groups and at δ = −119.12 and δ = −131.62 ppm corresponding to the silicon of the Si(SiMe₃)₃ ligand. For **5a**, additional ^{117/119}Sn satellites with a ²J_{Si–Sn} coupling of 47.6 Hz were observed. The ¹¹⁹Sn NMR spectra of tin(II) complexes **5a–c** displayed singlet resonances at δ = −196.8, −115.0, and −138.3 ppm, respectively, in agreement with the electronegativity of E; they are upfield relative to the range (from δ = −240 to −350 ppm) of three-coordinate triamido-tin.^[21]

The molecular structures of **2a** (Figure 1), **4** (Figure 2), and **5a** and **5c** (Figure 3) were unambiguously determined by single-crystal X-ray diffraction studies. These analyses showed similar features in the solid state, consisting of an almost planar environment around the carbenic carbon atom

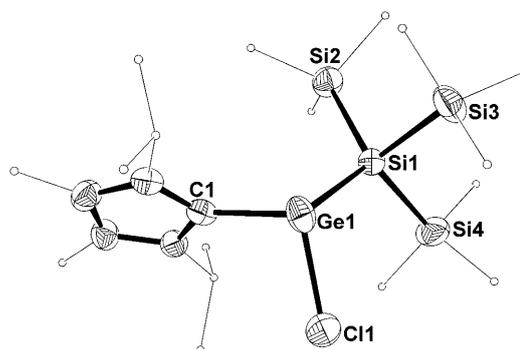


Figure 1. Molecular structure of compound **2a** in the solid state (ellipsoids set at 50% probability). For clarity, hydrogen atoms and crystallization solvent (toluene) have been omitted and methyl/isopropyl groups are simplified. Selected bond distances [Å] and bond angles [°]: Ge1–C1 2.093(3), Ge1–Si1 2.510(1), Ge1–C11 2.325(1), Si1–Si2 2.361(2), Si1–Si3 2.353(2), Si1–Si4 2.359(2); C1–Ge1–C11 97.21(8), C1–Ge1–Si1 104.92(8), Si1–Ge1–C11 99.87(3).

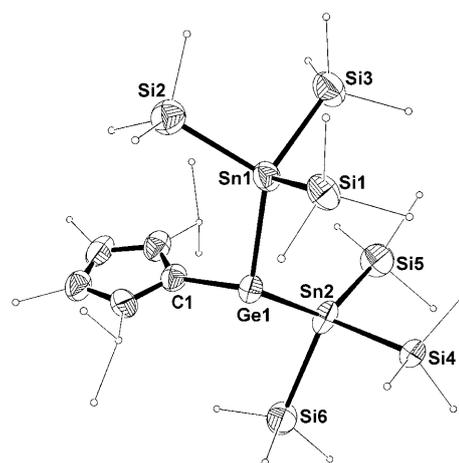


Figure 2. Molecular structure of compound **4** in the solid state (ellipsoids set at 50% probability). For clarity, hydrogen atoms and disorder are omitted and methyl/isopropyl groups are simplified. Selected bond distances [Å] and bond angles [°]: Ge1–C1 2.082(4), Ge1–Sn1 2.703(1), Ge1–Sn2 2.686(1), Sn1–Si1 2.606(9), Sn1–Si2 2.569(4), Sn1–Si3 2.562(5), Sn2–Si4 2.573(2), Sn2–Si5 2.674(4), Sn2–Si6 2.730(5); C1–Ge1–Sn1 99.51(12), C1–Ge1–Sn2 104.26(12), Sn1–Ge1–Sn2 113.13(2).

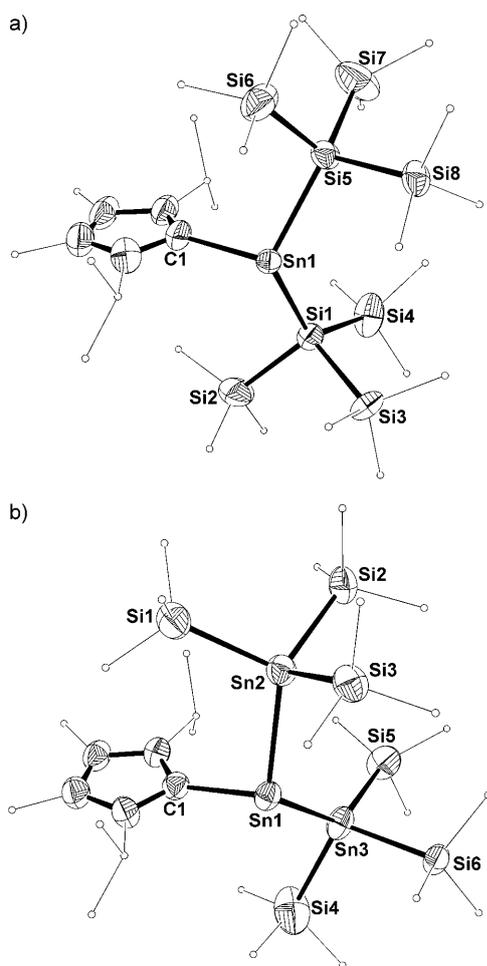


Figure 3. Molecular structure of compounds a) **5a** and b) **5c** in the solid state (ellipsoids set at 50% probability). For clarity, hydrogen atoms and disorder are omitted and methyl/isopropyl groups are simplified. Selected bond distances [Å] and bond angles [°]: **5a**: Sn1–C1 2.328(5), Sn1–Si1 2.713(4), Sn1–Si5 2.665(3), Si1–Si2 2.349(4), Si1–Si3 2.369(4), Si1–Si4 2.349(4), Si5–Si6 2.382(4), Si5–Si7 2.342(4), Si5–Si8 2.369(4); C1–Sn1–Si1 101.1(2), C1–Sn1–Si5 102.9(2), Si1–Sn1–Si5 118.09(10). **5c**: Sn1–C1 2.309(4), Sn1–Sn2 2.883(1), Sn1–Sn3 2.864(1), Sn2–Si1 2.626(12), Sn2–Si2 2.554(4), Sn2–Si3 2.578(10), Sn3–Si4 2.574(9), Sn3–Si5 2.640(5), Sn3–Si6 2.642(16); C1–Sn1–Sn2 97.71(10), C1–Sn1–Sn3 102.50(10), Sn2–Sn1–Sn3 113.22(2).

(sum of angles ca. 359°) and a flattened pyramidal geometry at the three-coordinated Group 14 atom (Ge, Sn). The Ge–C_{carbene} bonds of **2a** and **4** (2.093(3) and 2.082(4) Å, respectively) compare well with those of (NHC)GeMe₂ (2.078(3) Å)^[20] and of (NHC)GeCl₂ (2.106(3) Å).^[10a] The Sn–C_{carbene} bond distances in **5a** and **5c** (2.328(5) Å and 2.309(4) Å, respectively) are close to that reported for **3** (2.290(5) Å),^[12] but are slightly shorter than the Sn–C distance (2.379(5) Å) in (NHC)SnR₂ (R = 2,4,6-*i*-Pr₃C₆H₂).^[11a]

Thus, the replacement of a chlorine atom by a E(SiMe₃)₃ group (E = Si, Ge, Sn) has almost no influence on the E–C bond lengths, despite a very different electronic effect. Our results are in good agreement with the work performed by Baines et al. on the lack of a substituent effect on the carbenic carbon–germanium bond length.^[10g]

In summary, the first stable hypermetallyl germanium(II) and tin(II) compounds have been prepared by a convenient route using dimetallyl magnesium reagents. Depending on the Group 14 element, mono- and disubstituted divalent species coordinated to a nucleophilic carbene have been isolated and fully characterized, including X-ray diffraction analysis. We are currently investigating the reactivity of these complexes and their ability to produce nanomaterials by controlled thermolysis.

Experimental Section

All manipulations with air-sensitive materials were performed in a dry and oxygen-free atmosphere of argon by using standard Schlenk and glove-box techniques. NMR spectra were recorded with a Bruker Avance II 300: ¹H (300.13 MHz), ¹³C (74.48 MHz), ²⁹Si (59.63 MHz), ¹¹⁹Sn (111.92 MHz) at 298 K.

2a: A solution of (NHC)GeCl₂ (0.50 g, 1.54 mmol) in THF (6 mL) was added dropwise to a solution of Mg[Si(SiMe₃)₃]₂·2 THF (0.58 g, 0.88 mmol) in THF (10 mL). The solution was stirred for 2 days at room temperature. Volatile components were removed under reduced pressure and the red residue was washed with pentane. After filtration, the yellow solid was dried under vacuum to give **2a** (0.59 g, 71%). Crystallization from toluene at 4°C gave yellow crystals suitable for an X-ray study. M.p.: 95°C (dec). ¹H NMR (C₆D₆): δ = 0.51 (s, ²J_{H–Si} = 6.3 Hz, 27H, SiMe₃), 1.15 (d, ³J_{H–H} = 7.0 Hz, 6H, CHMeMe'), 1.30 (d, ³J_{H–H} = 7.0 Hz, 6H, CHMeMe'), 1.49 (s, 6H, Me), 5.48 ppm (sept, ³J_{H–H} = 7.0 Hz, 2H, CHMeMe'). ¹³C NMR (C₆D₆): δ = 3.63 (¹J_{C–Si} = 43.4 Hz, SiMe₃); 9.69 (Me); 21.70 and 21.80 (CHMeMe'); 52.44 (CHMeMe'); 126.71 (MeC=CMe); 173.11 ppm (N–C–N). ²⁹Si NMR (C₆D₆): δ = –119.12 (GeSi); –7.57 ppm (SiMe₃).

2b: Red-orange powder (45%), M.p.: 107°C (dec). ²⁹Si NMR (C₆D₆): δ = –2.76 ppm.

5a: A solution of (NHC)SnCl₂ (0.40 g, 1.08 mmol) in THF (12 mL) was added to a solution of Mg[Si(SiMe₃)₃]₂·2 THF (0.72 g, 1.09 mmol) in THF (6 mL) at –60°C. After 40 min, the mixture was warmed to room temperature and stirred overnight. The volatiles were removed under reduced pressure, and the residue was extracted with pentane. The filtrate was concentrated under vacuum to give **5a** (0.49 g, 57%). Yellow crystals were obtained from a saturated pentane solution at –24°C. M.p.: 151°C. ¹H NMR (C₆D₆): δ = 0.45 (s, ²J_{H–Si} = 6.2 Hz, 54H, SiMe₃); 1.12 (d, ³J_{H–H} = 7.1 Hz, 6H, CHMe₂); 1.35 (d, ³J_{H–H} = 7.1 Hz, 6H, CHMe₂); 1.54 (s, 3H, Me); 1.60 (s, 3H, Me); 5.31 (sept, ³J_{H–H} = 7.1 Hz, 1H, CHMe₂); 6.22 ppm (sept, ³J_{H–H} = 7.1 Hz, 1H, CHMe₂). ¹³C NMR (C₆D₆): δ = 4.70 (SiMe₃); 9.87 and 10.24 (Me); 21.49 and 23.09 (CHMe₂); 53.84 and 56.97 (CHMe₂); 126.29 (MeC=CMe); 170.10 ppm (N–C–N). ²⁹Si NMR (C₆D₆): δ = –131.62 (SnSi); –7.16 (²J_{Si–Sn} = 47.6 Hz, SiMe₃). ¹¹⁹Sn NMR (C₆D₆): δ = –196.8.

4, **5b**, and **5c** were obtained according to the same experimental procedure. **4**: Orange powder (93%), M.p.: 69°C (dec). ²⁹Si NMR (C₆D₆): δ = –9.96 ppm (¹J(²⁹Si–^{117/119}Sn) = 203.7/213.2 Hz, SnSi). ¹¹⁹Sn NMR (C₆D₆): δ = –589.76 ppm. **5b**: Red-orange powder (58%), M.p.: 117°C (dec). ²⁹Si NMR (C₆D₆): δ = –2.82 ppm (²J_{Si–Sn} = 27.4 Hz). ¹¹⁹Sn NMR (C₆D₆): δ = –115.0 ppm. **5c**: Brown powder (69%), M.p.: 95°C (dec). ²⁹Si NMR (C₆D₆): δ = –9.19 (¹J(²⁹Si–^{117/119}Sn) = 191.6/201.2 Hz, ²J(²⁹Si–^{117/119}Sn) = 26.5/27.6 Hz, ³J(²⁹Si–^{117/119}Sn) = 19.9/20.7 Hz). ¹¹⁹Sn NMR (C₆D₆): δ = –655.5 (SnSn), –138.3 ppm (SnSi).

CCDC 809284 (**2a**), CCDC 809285 (**4**), CCDC 809286 (**5a**), and CCDC 809287 (**5c**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Received: January 25, 2011
Published online: April 28, 2011

Keywords: carbene homologues · carbene ligands · germanium · hypermetallyl ligands · tin

- [1] a) M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 900–929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 828–856; b) M. Weidenbruch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 373–381; c) N. Tokitoh, R. Okazaki, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 251–277; d) N. J. Hill, R. West, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4165–4183; e) O. Köhl, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 411–427; f) H. Ottosson, P. G. Steel, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1576–1585; g) M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9628–9629; h) W.-P. Leung, K.-W. Kan, K.-H. Chong, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2253–2265; i) S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, M. Driess, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4237–4240; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4159–4162; j) S. Nagendran, H. W. Roesky, *Organometallics* **2008**, *27*, 457–492; k) A. V. Zabula, F. E. Hahn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5165–5179; l) Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479–3511; m) S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Chem. Commun.* **2009**, 6466–6468; n) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7562–7563; o) J. V. Dickschat, S. Urban, T. Pape, F. Glorius, F. E. Hahn, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 11519–11521; p) M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354–396.
- [2] a) S. Mathur, H. Shen, V. Sivakov, U. Werner, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2449–2456; b) H. Gerung, S. D. Bunge, T. J. Boyle, C. J. Brinker, S. M. Han, *Chem. Commun.* **2005**, 1914–1916; c) M. Veith, J. Frères, P. König, O. Schütt, V. Huch, J. Blin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3699–3710; d) H. Gerung, T. J. Boyle, L. J. Tribby, S. D. Bunge, C. J. Brinker, S. M. Han, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5244–5250; e) T. J. Boyle, L. J. Tribby, L. A. M. Ottley, S. M. Han, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5550–5560; f) D. C. Lee, J. M. Pietryga, I. Robel, D. J. Werder, R. D. Schaller, V. I. Klimov, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3436–3437.
- [3] R. G. Hobbs, S. Barth, N. Petkov, M. Zirngast, C. Marschner, M. A. Morris, J. D. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13742–13749.
- [4] a) A. Heine, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 121–123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 113–115; b) S. P. Mallela, S. Hill, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6247–6250.
- [5] a) K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1448–1451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1334–1336; b) K. W. Klinkhammer, *Polyhedron* **2002**, *21*, 587–598.
- [6] D. Kurzbach, S. Yao, D. Hinderberger, K. W. Klinkhammer, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6449–6459.
- [7] a) N. Kuhn, A. Al-Sheikh, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 829–857; b) P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862–892.
- [8] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1541–1542.
- [9] B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3094–3099.
- [10] a) P. A. Rugar, V. N. Staroverov, P. J. Ragogna, K. M. Baines, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15138–15139; b) P. A. Rugar, M. C. Jennings, K. M. Baines, *Organometallics* **2008**, *27*, 5043–5051; c) P. A. Rugar, V. N. Staroverov, K. M. Baines, *Science* **2008**, *322*, 1360–1363; d) A. Sidiropoulos, C. Jones, A. Stasch, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9881–9884; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9701–9704; e) K. C. Thimer, S. M. I. Al-Rafia, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chem. Commun.* **2009**, 7119–7121; f) A. C. Filippou, O. Chernov, B. Blom, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2866–2872; g) A. J. Ruddy, P. A. Rugar, K. J. Bladec, C. J. Allan, J. C. Avery, K. M. Baines, *Organometallics* **2010**, *29*, 1362–1367; h) S. M. I. Al-Rafia, A. C. Malcolm, S. K. Liew, M. J. Ferguson, E. Rivard, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 777–779.
- [11] a) A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1157–1158; b) F. E. Hahn, L. Wittenbecher, M. Kühn, T. Lügger, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 629–634.
- [12] N. Kuhn, T. Kratz, D. Blaser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 245–250.
- [13] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561–562.
- [14] a) H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 91–101; b) G. Gutekunst, A. G. Brook, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *225*, 1–3.
- [15] a) K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1777–1789; b) C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 221–226.
- [16] a) J. D. Farwell, M. F. Lappert, C. Marschner, C. Strissel, T. D. Tilley, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603*, 185–188; b) W. Gaderbauer, M. Zirngast, J. Baumgartner, C. Marschner, T. D. Tilley, *Organometallics* **2006**, *25*, 2599–2606.
- [17] D. Matioszek, N. Katir, S. Ladeira, A. Castel, *Organometallics*, DOI: 10.1021/om200024d.
- [18] B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838.
- [19] R. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner, F. Uhlig, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 3174–3182.
- [20] P. A. Rugar, M. C. Jennings, P. J. Ragogna, K. M. Baines, *Organometallics* **2007**, *26*, 4109–4111.
- [21] Y. Ding, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 1190–1194.

Conception de nouvelles espèces divalentes du groupe 14 (Ge, Sn) : réactivité et synthèse contrôlée de nano-objets

Ce travail concerne la synthèse de nano-objets mono-élément (Ge, Sn) et d'alliages (SiGe, GeSn, SnSi) à partir de dérivés du groupe 14 spécialement conçus à cet effet. Ces espèces présentent un double enjeu : elles doivent être suffisamment stables pour les manipuler aisément tout en restant labiles pour les décomposer dans des conditions douces de température. Pour cela, deux séries d'espèces germaniées à basse valence (degré d'oxydation II) ont été préparées et caractérisées. La première présente des ligands N-chélatants (aminotroponimate et amidinate) permettant une stabilisation par complexation intramoléculaire. Des réactions spécifiques d'oxydation en présence d'une *ortho*-quinone et de complexation avec des métaux de transition ont confirmé leur caractère divalent. Leur thermolyse en solution a permis l'obtention de nanoparticules photoluminescentes de 2.5 à 5 nm de diamètre protégées de l'oxydation par un enrobage organique. La seconde série concerne des espèces divalentes di- et poly-métallées du groupe 14 (hypermétallyl-germylènes et -stannylènes) stabilisées par complexation inter- ou intra-moléculaire. Elles pourraient s'avérer être des précurseurs de choix d'alliages nanométriques possédant des propriétés tout à fait inédites.

Mots clés : germyle, stannyle, carbène, nanoparticule, aminotroponimate, amidinate, hypermétallyle, caractérisation structurale.

Design of new divalent group 14 (Ge, Sn) compounds: reactivity and controlled synthesis of nano-objects

This work concerns the synthesis of single-element (Ge, Sn) and alloys (SiGe, GeSn, SnSi) nano-objects from group 14 derivatives specifically designed for this purpose. These species present a double challenge: they have to be stable enough to be handled easily and to remain labile to decompose in mild conditions of temperature. For this, two sets of low-coordinate germanium compounds (oxidation state II) have been prepared and characterized. The first one contains N-chelating ligands (aminotroponimate and amidinate) which allow stabilization by intramolecular complexation. The oxidative reaction with an *ortho*-quinone and the complexation reaction with transition metals have confirmed their specific character of divalent sites. Their thermolysis in solution led to photoluminescent nanoparticles with a size in the range of 2.5 to 5 nm surrounded by an organic layer that protected them from oxidation. The second set was devoted to the synthesis of di- and poly-metallated group 14 complexes (hypermétallyl-germylenes and -stannylenes) stabilized by inter- or intra-molecular complexation. They are potential precursors for group 14 nanoscale alloys with totally unique properties.

Keywords: germylene, stannylene, carbene, nanoparticle, aminotroponimate, amidinate, hypermetallyl, structural characterization.