



COORDINENCES NON USUELLES DU GERMANIUM

Sonia Garcia Alonso

► To cite this version:

Sonia Garcia Alonso. COORDINENCES NON USUELLES DU GERMANIUM. Autre. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2006. Français. NNT: . tel-00195193

HAL Id: tel-00195193

<https://theses.hal.science/tel-00195193>

Submitted on 10 Dec 2007

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

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

N° d'identification :

THESE

Présentée devant

L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie Moléculaire

Par

Sonia GARCIA ALONSO

COORDINENCES NON USUELLES DU GERMANIUM :

I. Complexes Germanium(II)-tungstène $[L^2(X)Ge]_n W(CO)_{6-n}$ stabilisés par le ligand β -diiminate L^2 ; vers les complexes cationiques $[L^2Ge^+]_n W(CO)_{6-n}$.

($L^2 = NPhC(Me)CHC(Me)NPh$; $n = 1$, $X = OTf$; $n = 2$, $X = Cl$).

II. Etude d'espèces du Germanium(IV) et du Germanium(II) à ligand 2-méthoxybenzyle $ArCH_2GeH_nS_{3-n}$ et $ArCH_2GeCl$.

($Ar = 2-(MeO)C_6H_4$ ou $5-Cl-2-(MeO)C_6H_3$; $n = 0$ et 3 , $S = X$, Me, Ph, OMe ;

$n = 1$, $S = X$, Me, Mes, OMe, OTf ; $n = 2$, $S = Cl$).

Soutenue publiquement le 12 Décembre 2006 devant la commission d'examen composée de :

G. Lanneau, Directeur de Recherche au CNRS à l'Université de Montpellier II	Rapporteur
T. Toupance, Professeur à l'Université de Bordeaux I	Rapporteur
R. Martino, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse III	Président
J. Barrau, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse III	Directeur de thèse

*Recherches effectuées au Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée,
Université Paul Sabatier – 118, Route de Narbonne – 31062 Toulouse Cedex 09.*

REMERCIEMENTS

Les recherches présentées dans ce mémoire ont été effectuées au sein du Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (UMR 5069), de l'Université Paul Sabatier de Toulouse.

Monsieur Martino R., Professeur à l'Université de Toulouse 3, a bien voulu faire parti de ce jury malgré ses nombreuses obligations. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

Monsieur Lanneau G., Directeur de Recherche à l'Université de Montpellier 2, a bien voulu analyser ce travail et participer au jury de thèse. Je lui adresse mes plus vifs et respectueux remerciements.

Monsieur Toupance T., Professeur à l'Université de Bordeaux 1, a consenti à examiner ce mémoire et à participer au jury de cette thèse. Qu'il veuille bien croire à ma sincère reconnaissance.

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à M. Barrau J., Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, qui m'a accueillie dans son équipe et a assuré la direction scientifique de cette thèse ; ses compétences, son enthousiasme, son engouement pour la recherche et ses encouragements ont permis à ce travail d'aboutir.

Je tiens aussi à remercier M. Gornitzka H., Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, qui a effectué les études par diffraction des rayons X et qui m'a initiée à cet « art ».

Je souhaite exprimer ma gratitude au Docteur Lemierre V. au Directeur de Recherche Chrostowska A. de l'Université de Pau, ainsi qu'au Professeur Poteau R. de l'Université de Toulouse 3, pour les études DFT présentées dans ce manuscrit.

Je souhaite également remercier le Docteur Massou S., responsable du service commun de RMN de Toulouse 3, sans qui les études RMN ^{17}O et DPGSE NOE n'auraient pu aboutir.

Plusieurs autres personnes ont directement contribué à l'aboutissement de cette thèse : Yannick Cholet, Pierre Lavenant et Marc Verdenne pour l'enregistrement des spectres RMN ; Christian Pradel pour la spectroscopie de masse ; Pierre Hernandez et Olivier Volpato et Maryse Béziat pour leur soutien technique ou administratif au quotidien. Je les remercie très chaleureusement pour leur patience, gentillesse et disponibilité.

Enfin je tiens à remercier particulièrement tous mes collègues de laboratoire : thésards, post-doctorants et stagiaires rencontrés au cours de ces trois ans de thèse sans lesquels ce travail aurait été beaucoup moins drôle.

Je ne veux pas oublier les amis et les proches qui m'ont soutenu depuis le début et au cours de mes études ainsi que ma famille.

RESUME

Ce travail concerne l'étude de nouvelles espèces germaniées tétravalentes et divalentes présentant un germanium dans un état de coordination non usuel.

Le premier chapitre est une mise au point bibliographique permettant de situer le thème de notre travail dans le cadre général de l'étude des fonctions divalentes $>E_{14}$. Elle concerne plus particulièrement i) les espèces divalentes hétéroleptiques halogénées stabilisées par le ligand β -diiminat $L^2(Cl)Ge$, ii) les dérivés germaniés porteurs de ligands de type "pince" O-chélatants.

Le deuxième chapitre, concerne les complexes Germanium(II)-tungstène $[L^2(X)Ge]_nW(CO)_{6-n}$ ($L^2 = NPhC(Me)CHC(Me)NPh$; $n = 1$, $X = OTf$; $n = 2$, $X = Cl$). Des réactions de métathèse ion chlorure/ions peu coordinants (TfO^- , BPh_4^- , PF_6^-) de ces complexes ont été envisagées pour accéder aux complexes cationiques de types $[L^2Ge]_n^+W(CO)_{6-n}$ correspondants. Les structures de deux complexes germanium(II)-tungstène sont rapportées et analysées. Un équilibre entre une forme covalente et une forme ionique des dérivés à groupement triflate a été observé dans la pyridine.

Le troisième chapitre présente la synthèse et les études spectroscopiques (IR ; Masse ; RMN 1H , ^{13}C , ^{17}O) de composés du Germanium(IV) à ligand 2-méthoxybenzyle $ArCH_2GeH_nS_{n-3}$ ($Ar = 2-(MeO)C_6H_4$; $n = 0$ et 3 , $S = X, Me, Ph, OMe$; $n = 1$, $S = X, Me, Mes, OMe, OTf$; $n = 2$, $S = Cl$). Ces études spectroscopiques, une théorie DFT et une étude RX de $ArCH_2GeH_2OTf$ ont permis de démontrer que le ligand 2-méthoxybenzyle pouvait, dans la plupart des composés, adopter une géométrie permettant une interaction groupement méthoxyle et le centre germanié. Ce chapitre décrit également les synthèses de nouvelles espèces hétéroleptiques divalentes 2-(MeO) $C_6H_4CH_2Ge(Cl)$ et 5-(Cl)-2-(MeO) $C_6H_3CH_2Ge(Cl)$ et quelques aspects de leur réactivité. L'analyse structurale d'un nouveau type de cluster – structure à un germanium(IV) hexacoordonné et neuf germanium(II) tricoordonnés – obtenu par hydrolyse lente du mélange $ArCH_2GeHCl_2$ et Et_3GeOMe est également présentée.

ABBREVIATIONS

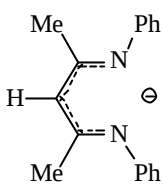
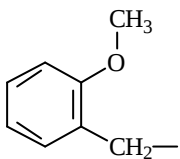
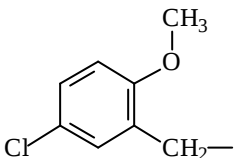
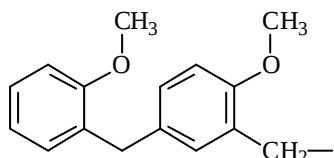
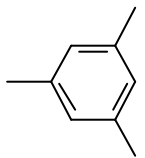
	β-diiminate	L^2
	2-méthoxybenzyle	$ArCH_2$
	5-chloro-2-méthoxybenzyle	$Ar(Cl)CH_2$
	[2-méthoxy-5-(2-méthoxybenzyl)]-benzyle	$Ar(ArCH_2)CH_2$
	2,4,6-triméthylphényle	Mes
$CF_3SO_3^-$	Trifluoromethanesulfonyle	-OTf

TABLE DES MATIERES

<u>Introduction Générale</u>	1
<u>Chapitre I : Mise au point bibliographique :</u>	7
<u>I. Composés du germanium et étain II stabilisés par le ligand β-diiminate.</u>	9
<i>Abstract</i>	9
<i>Introduction</i>	9
I. 1. Divalent germanium and tin species L^2GeS ($L^2 = PhN-C(Me)CHC-(Me)NPh$, $S = Cl, I, Me, OMe$).	11
I. 2. Germanechalcogenones $L^2(Cl)GeY$ ($Y = S, Se$), a new class of germylated compounds (the germanethio- and selenocarbamyl-chlorides).	20
I. 3. Halogermylene and stannylene transition metal complexes $L^2(X)MM'L_n$ ($M'L_n = W(CO)_5, Fe(CO)_4$)	24
<i>Summary and concluding remarks</i>	32
<i>Références</i>	34
<u>II. Composés à étain ou Germanium IV ou II porteurs de ligands polydentates O-chélatants.</u>	41
<i>Introduction</i>	41
II. 1. Les ligands bidentates C,O.	43
II. 2. Les ligands tridentates O,C,O.	46
II. 3. Les ligands tétradentates O,C,O,O	50
<i>Références</i>	51
<u>Chapitre II : Complexes Germanium(II)-tungstène $[L^2(X)Ge]_nW(CO)_{6-n}$ stabilisés par le ligand β-diiminate L^2. Vers les complexes cationiques $[L^2Ge^+]_nW(CO)_{6-n}$.</u>	
<u>($L^2 = NPhC(Me)CHC(Me)NPh$; $n = 1, X = OTf$; $n = 2, X = Cl$)</u>	53
<i>Abstract</i>	55
<i>Introduction</i>	56
<i>Results and Discussion.</i>	57

1. Attempted synthesis of $L^2Ge^+W(CO)_5$.	57
2. Attempt of synthesis of $L^2Ge^+[W(CO)_4]Ge^+L^2$	69
<i>Conclusion</i>	73
<i>Experimental Section</i>	76
<i>References</i>	82

Chapitre III : Espèces du Germanium(IV) et du Germanium(II) stabilisées par le ligand 2-méthoxybenzyle : $ArCH_2GeH_nS_{3-n}$; $ArCH_2Ge(Cl)$

(Ar = 2-(MeO)C₆H₄ ou 5-Cl-2-(MeO)C₆H₃ ; n = 0 et 3, S = X, Me, Ph, OMe ; n = 1, S = X, Me, Mes, OMe, OTf ; n = 2, S = Cl)

Introduction 89

I. Les (2-méthoxybenzyl)germanium(IV) $ArCH_2GeH_nS_{3-n}$; synthèses et études physicochimiques 92

I. 1. Synthèses du (2-méthoxybenzyl)trichlorogermanium $ArCH_2GeCl_3$ et du (2-méthoxybenzyl)germane $ArCH_2GeH_3$. 92

I. 2. Synthèses des (2-méthoxybenzyl)halogermanes $ArCH_2GeH_nCl_{3-n}$ (n = 1, 2) : 100

I. 3. Autres dérivés de type (2-méthoxybenzyl)germanium(IV) $ArCH_2GeS_3$ (S = X, Me, Ph, OMe) et $ArCH_2GeH_2S$ (S = Me, Ph, Mes, OMe, OTf) : 111

I. 4. Etudes spectroscopiques des (2-méthoxybenzyl)germanes $ArCH_2GeH_nX_{3-n}$. 113

II. Les (2-méthoxybenzyl)germanium(II) $ArCH_2Ge(Cl)$; Ar = 2-(MeO)C₆H₄- et 5-Cl-2-(MeO)-C₆H₃ 133

II. 1. Synthèse ; caractérisation physico-chimique et étude théorique : 133

II. 2. Caractérisation chimique : 138

Partie expérimentale 144

Références 173

Résumé et Conclusion 170

Introduction Générale

Le silicium, le germanium et l'étain font tous trois partie de la colonne 14 du tableau périodique des éléments ; tout comme le carbone ces éléments ont normalement une valence de 4 et ils forment tous des composés tétraédriques. Il y a cependant de grandes différences entre carbone, silicium, germanium et étain. D'une manière générale la différence la plus importante concerne la force de la liaison $s(E_{14}-O)$ et la faiblesse relative des liaisons $s(E_{14}-E_{14})$ et $s(E_{14}-H)$.

En outre silicium, germanium et étain possèdent des orbitales d vacantes et peuvent donc étendre leur coordination au-delà de 4 ("hypervalences" 5, 6 généralement et éventuellement 7).

A côté de cette diversité d'"hypervalences" possibles et, contrairement au carbone qui forme de nombreux composés linéaires et triangulaires stables contenant des liaisons p , germanium, silicium et étain en forment peu; et il faut des effets électroniques et surtout stériques importants pour stabiliser ces composés. Par contre l'instabilité des *espèces divalentes* du germanium, de l'étain et du plomb est plus faible que celle de leurs analogues carbonés, les *carbènes*. Cependant d'une façon générale ces espèces divalentes, et plus particulièrement les espèces à ligands organiques non fonctionnalisés sont, comme les carbènes, des intermédiaires réactionnels extrêmement réactifs à très courte durée de vie. Comme pour les carbènes il faut des effets électroniques et/ou stériques pour les stabiliser.

La stabilisation des espèces à coordinences non usuelles constitue actuellement l'un des thèmes de recherche les plus développés dans la chimie des éléments du groupe 14. Quatre méthodes de stabilisation ont été plus particulièrement développées :

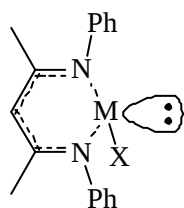
- l'utilisation de groupements encombrants liés à l'atome E_{14} ,
- la coordination de l'atome E_{14} de l'espèce divalente par une base de Lewis,
- la présence de ligands n - ou p - donneurs sur l'atome E_{14} ,
- la complexation de l'atome E_{14} de l'espèce divalente avec un métal de transition.

Après l'étude de germylènes et stannylènes transitoires les travaux de notre groupe portent plus particulièrement depuis quelques années sur l'étude de la stabilisation de telles espèces divalentes par des ligands polydentates. Ainsi après l'étude d'espèces divalentes stabilisées par des ligands phénolate et salen porteurs de groupements amino, l'utilisation d'un groupement β -diiminate ($L^2 = \text{NPhC(Me)CHC(Me)NPh}$) à permis récemment de stabiliser des espèces hétéroleptiques de type $L^2(X)\text{Ge}$.

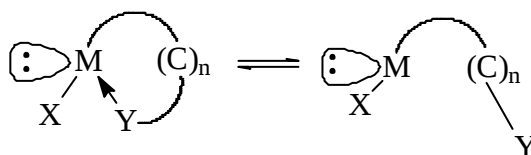
Notre travail s'inscrit dans ce cadre là.

Après l'étude dans notre groupe, d'espèces de type $[L^2(X)\text{E}_{14}]$ (analogues des carbènes), $[L^2\text{E}_{14}=\text{Y}]$ ($\text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{NSiMe}_3$) (analogues des cétones, thiocétones, sélénones et imines) et $[L^2\text{E}_{14}\text{M}_T\text{L}_n]$ (analogues des complexes carbène-métal de transition) nous nous sommes personnellement plus particulièrement orientés tout d'abord vers l'étude de complexes espèce divalente-métal de transition de type $[\text{L}_2(\text{X})\text{Ge}]_n\text{W}(\text{CO})_{6-n}$ ainsi que des complexes cationiques $[(\text{L}_2\text{Ge})_n\text{W}(\text{CO})_{6-n}]^{n+}$ correspondants.

A ce stade de notre travail pour accéder relativement facilement et stabiliser de nouvelles espèces cationiques du germanium(II) ou neutres du germanium(I), nous avons ressenti le besoin de nous affranchir du ligand β -diiminate bidentate fort qui est un ligand pouvant conduire uniquement à des espèces hétéroleptiques divalentes tricoordonnées (type **A**). Nous avons donc recherché un ligand bidentate qui puisse induire des espèces de type **B** (dicoordonnées $\rightleftharpoons$ tricoordonnées).



Type (A)

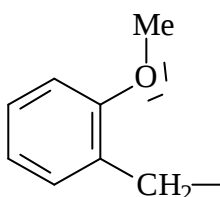


Type (B)

Il fallait donc que ce soit un ligand :

- qui puisse être directement lié à l'atome de germanium par une liaison relativement inerte vis-à-vis des nucléophiles et des électrophiles (Ge-C),
- qui comporte un groupement donneur
 - i) convenablement situé pour permettre la chélation (cycle à 5) ;
 - ii) suffisamment chélatant pour stabiliser les espèces divalentes du germanium correspondantes ;
 - iii) mais à chélation assez labile pour que l'espèce puisse perdre éventuellement son "masque chélatant" et retrouver toute sa spécificité d'analogue de carbène dans certaines conditions expérimentales.

Notre choix c'est porté vers le ligand 2-méthoxybenzyle :



Le **premier chapitre** de notre travail est une mise au point bibliographique et ce chapitre sera divisé en deux parties.

La première partie permet de mieux situer nos travaux sur les composés mono- et biscationiques $[L^2Ge^+W(CO)_5]$ et $[(L^2Ge^+)_2W(CO)_4]$ présentés dans le deuxième chapitre de ce travail. Cette partie est un *extrait d'une revue* sur les travaux de notre groupe (présentés dans leur contexte général) sur les espèces hétéroleptiques divalentes halogénées du type $L^2(X)E_{14}(II)$ ($E_{14} = Ge, Sn$; $X = Cl, I$) stabilisées à l'état monomère par le ligand bidentate β -diiminate ($L^2 = NPhC(Me)CHC(Me)NPh$).

La deuxième partie situe nos travaux sur les dérivés germaniés à ligand 2-méthoxybenzyle présentés dans le troisième chapitre. Elle concerne l'utilisation des ligands de type "pinces" O-chélatants pour la stabilisation de composés à éléments de la colonne 14 à coordination non usuelle. A côté de divers composés à germanium et étain penta- et hexacoordonnés, elle répertorie plus particulièrement tous les "germylènes" et "stannylènes" stabilisés par des groupements oxygénés connus à ce jour.

Le **deuxième chapitre** présente diverses tentatives de synthèse des complexes mono- et biscationiques $[L^2Ge^+W(CO)_5]$ et $[(L^2Ge^+)_2W(CO)_4]$ ($L^2 = NPhC(Me)CHC(Me)NPh$). Par réaction de métathèse, l'espèce du germanium(II) $L^2Ge(OTf)$, le complexe $L^2(OTf)GeW(CO)_5$ ainsi que le complexe trimétallique $(L^2(Cl)Ge)_2W(CO)_4$ ont été obtenus ; les structures RX des deux complexes germanium-tungstène sont rapportées et analysées. Un équilibre entre une forme covalente et une forme ionique de ces dérivés à groupement triflate est observé dans la pyridine et le DMSO.

Le **troisième chapitre** concerne l'utilisation du ligand 2-méthoxybenzyle en chimie du germanium ; il est divisé en deux parties.

La première partie concerne la synthèse des précurseurs de nouvelles espèces divalentes portant le ligand 2-méthoxybenzyle. Leurs méthodes de synthèse et leurs analyses physicochimiques sont détaillées. Les études physicochimiques (RMN 1H , ^{13}C , ^{17}O , IR et masse) et théorique *ab initio* de ces composés permettent de discuter de l'existence et de la force de l'interaction entre le groupe méthoxyle du ligand et le centre germanié en fonction des substituants portés par ce dernier.

La deuxième partie est consacrée à l'étude des espèces divalentes hétéroleptiques du germanium $ArCH_2Ge(Cl)$ et $Ar(Cl)CH_2Ge(Cl)$. Nous développons leur synthèse, leur étude théorique *ab initio* et abordons quelques aspects de leur réactivité.

Chapitre I

Mise au point bibliographique :

- I. Composés du germanium et étain II stabilisés par
le ligand β -diiminate L^2

($L^2 = NPhC(Me)CHC(Me)NPh$; $n = 1$, $X = OTf$; $n = 2$, $X = Cl$).

- II. Composés à étain ou germanium IV ou II porteurs
de ligands polydentates O-chélatants.

I. Composés du germanium et étain II stabilisés par le ligand β -diiminate L^2 .

($L^2 = NPhC(Me)CHC(Me)NPh$; $n = 1$, $X = OTf$; $n = 2$, $X = Cl$).

Cette partie est un *extrait de la revue* :

Three-coordinate divalent Group 14 element derivatives and related compounds

Saur, I.; Garcia Alonso, S.; Barrau, J. *Applied Organomet. Chem.* **2005**, *19*, 414.

Abstract

This review describes recent work on the synthesis, spectroscopic analysis, structures and investigation of chemical behaviours of new subvalent germanium and tin compounds supported by the β -diketiminato ligand L^2 ($L^2 = NPhC(Me)CHC(Me)NPh$); namely the divalent species $L^2(X)M$, the germane and stannane chalcogenones $L^2(X)M=Y$, the heavier group 14 elements transition metal complexes $L^2(X)MM'(CO)_n$ and the cationic germanium-transition metal complexes $[L^2Ge^+M'(CO)_n]$.

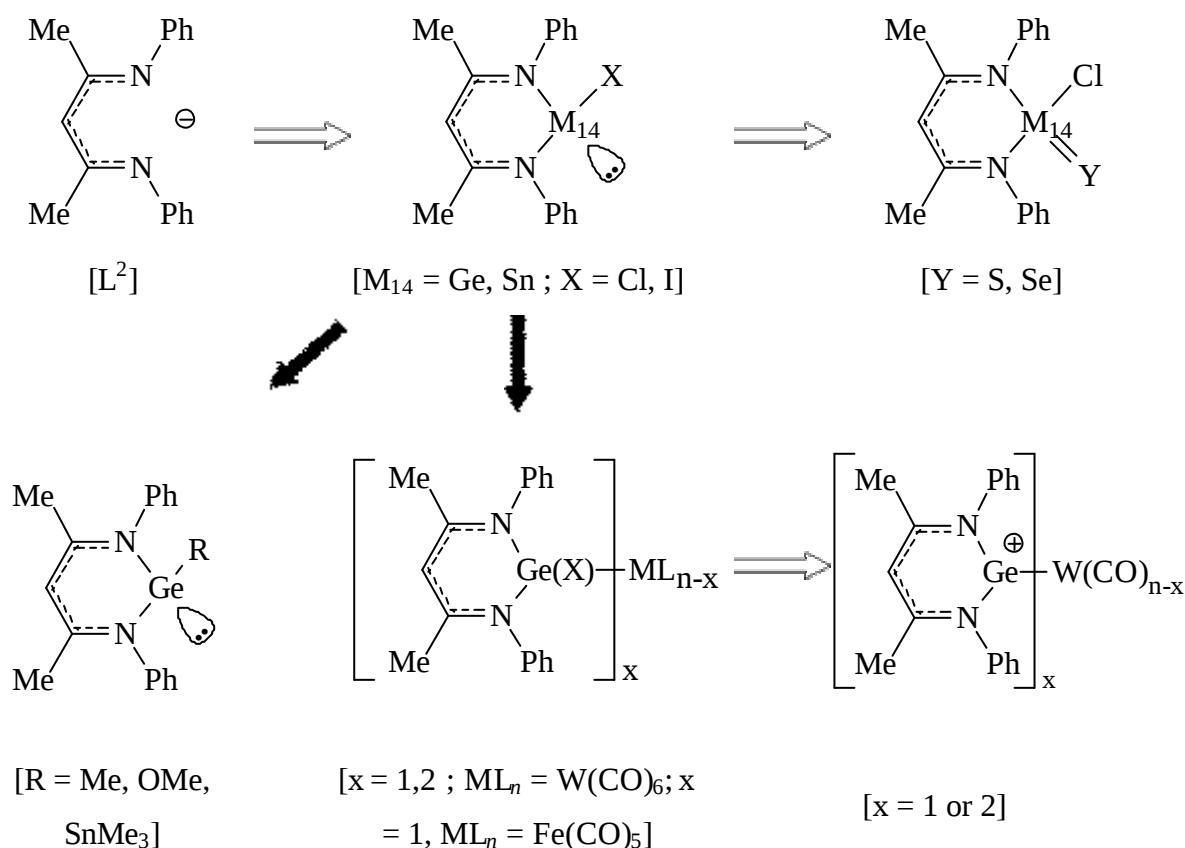
KEYWORDS : Germanium(II) and Tin(II) species, Germane chalcogenones, transition metal complexes, cationic germanium(II)-transition metal complexes, β -diketiminate.

Introduction

This paper is an overview of a peculiar part of our systematic investigation of the divalent germanium and tin species focusing on the use in this chemistry of a β -diketiminato ligand with no encumbering aryl groups on the nitrogen.

The bidentate three-atom bridging ligand L^2 ($L^2 = \text{PhNC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{NPh}$), by its remarkable stabilizing properties, allows for easily isolation of subvalent germanium and tin compounds and, as such, permits a general insight on the chemistry of such species. The emphasis here will be on the divalent species $L^2(\text{X})\text{M}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$), the germane chalcogenones $L^2(\text{Cl})\text{Ge}=\text{Y}$, the transition metal complexes $[L^2(\text{X})\text{M}]_x\text{M}'\text{L}_{(n-x)}$ and the cationic germanium(II)-transition metal complexes $L^2\text{Ge}^+\text{W}(\text{CO})_5$ and $L^2\text{Ge}^+\text{W}(\text{CO})_4\text{Ge}^+\text{L}^2$ (scheme 1). This work started in 1999, and while it was in progress the preparation and the structures of four other germylated compounds with β -diketiminato ligand bearing a sterically demanding substituent at the nitrogen atoms were reported by Dias and co-workers¹ and Roesky and co-workers.²⁻⁵

Scheme 1



I. 1. Divalent germanium and tin species L^2GeS ($L^2 = PhNC(Me)CHC(Me)NPh$, $S = Cl, I, Me, OMe$).

I. 1. 1. Introduction

The divalent species of Group 14 elements are the heavier carbene analogues; for recent reviews, see Refs 6-10. They are generally transient species. As a general rule, when these species contain unfunctionalized organic ligands, they undergo rapid oligomerization and polymerization. In the last two decades, two principal methods of stabilization have been particularly investigated. Thus, various kinetically and/ or thermodynamically stabilized divalent germanium and tin compounds have isolated in a monomeric state.^{1-5, 11-81}

The use of bulky groups bound to the group fourteen element to prevent aggregation permitted the first syntheses of stable monomer divalent species; the most noticeable are the dialkyl-germylene and -stannylene reported by Lappert and co-workers,¹² the first stable monomeric arylgermylene ($(Mes^*)_2Ge$ ($Mes^* = 2,4,6-tBu_3$ -phenyl)) described by Du Mont and co-workers,¹⁴ and the well known aryl-germylene and -stannylene $Tbt(Tip)M_{14}$ ($M_{14} = Ge, Sn$; $Tbt = 2,4,6$ -tris[bis(trimethylsilyl)methyl]-phenyl, $Tip = 2,4,6-iPr_3$ -phenyl) of Okazaki and co-workers.^{25, 29}

The ligand backbone may also play an important role in improving stability. Thus, the presence of ligands with donor side arms on the germanium or the tin element can (by transfer of electron density) reduce the deficit on the central atom. Many different stable species have been prepared by taking advantage of this approach. For example, the compound reported in 1997 by Meller and co-workers³⁷ is, to our knowledge, the first example of an intramolecular base stabilized homoleptic dialkylgermylene. Various amino-, phosphino-, thioalkoxy-, alkoxy- and aryloxy-divalent species have also been isolated in monomeric form owing to this method of stabilization; one should mention in particular the works of Jutzi and co-

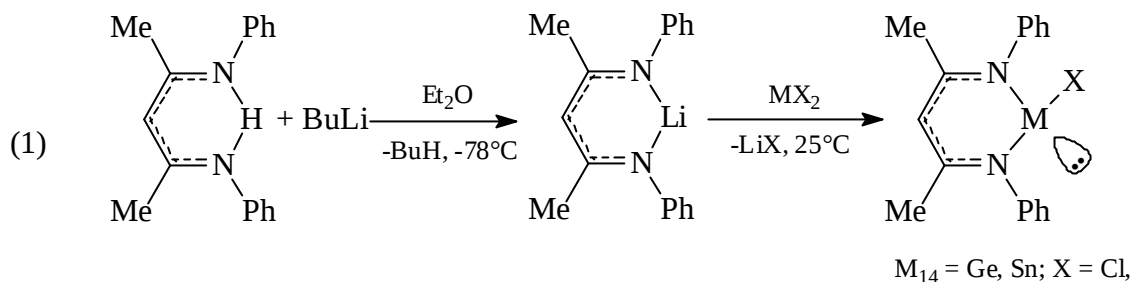
workers,^{28,32,54,71} Veith and co-workers,^{15,18,40,66} Parkin and co-workers,⁶⁷ Jurkschat and co-workers,^{77,78} Dias and co-workers^{31,35,42,69,80,81} and Roesky and co-workers.²⁻⁵

Although a large number of homoleptic divalent germanium and tin species have been isolated using these concepts of stabilization, there are fewer examples of heteroleptic compounds having been reported, though the first functional heteroleptic germylenes $R(Cl)Ge$ ($R = Et, Ph$) were obtained as viscous oils in the seventies by our group.⁶ Few solid state structures of such heteroleptic compounds have been described. Noteworthy examples are in the area of thermodynamic stabilization, the acetylacetonatogermylene $R(I)Ge$ ($R = OC(Me)CHC(Me)O$) obtained by Stobart⁴ in 1979 being the first heteroleptic germylene structurally characterized. One should also mention the germylenes and stannylenes described by Veith and co-workers⁶ and Lappert and co-workers⁸ in 1988. After 1998, various other structures with, in particular aminotroponimate, amidinate ligands have been reported; the research groups of Dias,^{1,31,35,69,80,81} Richeson,⁵³ Lappert,^{22,43,45} Jutzi,^{28,32,54,71} Jurkschat,^{77,78} Roesky²⁻⁵ and Fillipou^{46,68} have been particularly involved in this work. In the area of kinetic stabilization, the main results concern the compounds obtained by Power and co-workers⁵⁰ using bulky aryl groups.

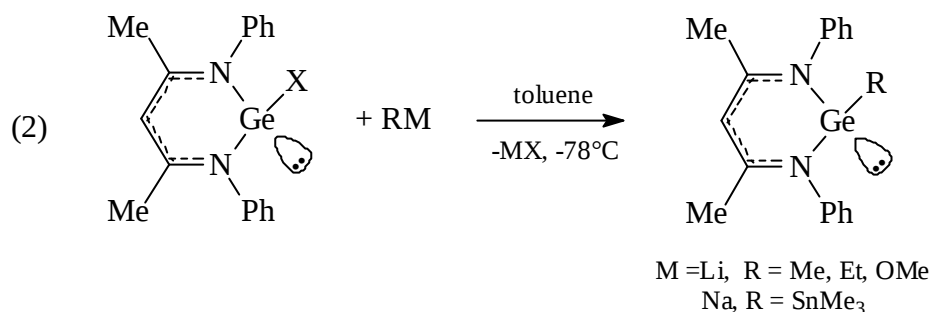
For our part, we have recently described divalent germanium and tin compounds supported by salen-⁶⁰⁻⁶² or amine-substituted alcoholates.^{57-59,65} Our interest has since turned to the study of heteroleptic germanium(II) and tin(II) species supported by the chelating β -diketiminato ligand L^2 .^{82,83}

I. 1. 2. Synthesis, characterisation and structures.

The synthesis of the halodivalent compounds $L^2(X)M$ ($M = Ge, Sn$) is very easy (Eqn (1)), since the reaction of the β -diketiminato lithium with the dihalodivalent species in toluene or ether affords the corresponding germylenes and stannylenes in quantitative yields.



The methyl, methoxy and, the trimethylstannyl homologues were isolated by metathesis reactions (Eqn (2)).



All the $L^2(R)\text{Ge}$ compounds are soluble in aromatic solvents, but the halide analogs $L^2(X)\text{Ge}$ show a lower solubility (specially the iodo compound) in these solvents probably as a result of a more ionic structure. All these compounds have been fully characterized (Table 1).

		$L^2\text{H}$	$L^2(\text{Cl})\text{Ge}$	$L^2(\text{I})\text{Ge}$	$L^2(\text{Me})\text{Ge}$	$L^2(\text{OMe})\text{Ge}$
^1H NMR	CH	4.77	5.07 (5.39) ^a	5.23 (5.64) ^a	4.78	4.84
δ (ppm)	Me	1.80	1.61 (1.96) ^a	1.56 (2.05) ^a	1.63	1.69
^{13}C NMR	CH	98.14	102.1	103.9	98.49	101.5
δ (ppm)	Me	20.77	23.75	23.49	20.84	32.12

^a δ in CDCl_3

Table 1 : Selected ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6) data for $L^2(\text{S})\text{Ge}$

It is noteworthy that all the ^1H and ^{13}C NMR signals due to the ligand appear slightly downfield from the corresponding signals in the free ligand, in particular the methine resonances. The ^{119}Sn NMR spectrum of the tin compound exhibits a broad resonance at - 280 ppm, indicating that tin in this compound is basically three-coordinated in solution. For the iodogermylene, the ^1H and ^{13}C NMR (table 1) chemical shifts are more downfield than those in the other compounds; this may be a result of an increased positive charge on the germanium (or on the ligand backbone) due to a weakly coordinated iodide anion ($\text{L}^2\text{Ge}^{1/4}\text{I}$). The chemical shifts of the halogeno compounds vary strongly with the solvent, with polar solvents leading to strong deshielding probably as a result of a solvent polarization of the germanium $^{1/4}$ halogen contact.

For the halogeno divalent species the mass spectra show in all cases that the base peak corresponds to the L^2Ge^+ cation resulting of a loss of halogen. The low degree of ion pairing in the iodo compound is revealed in the gas phase by the absence of the molecular ion peak in the mass spectrum. It is noteworthy that the cationic ligand germanium(II) L^2Ge^+ species ($\text{L}^2 = \text{ArNC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{NAr}$, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2$) and the comparable cationic aminotropinimate germanium(II) $[(^i\text{Pr})_2\text{ATI}]\text{Ge}^+$ have been isolated by Power and co-workers⁷⁴ and Dias and Wang⁴² respectively, which confirms the high stability of such cationic derivatives of germanium(II) with supporting polydentate ligands.

The structures of these compounds were determined. The structural features of the chloro-, the iodo- and the methyl compounds are quite similar (Figures 1-3 respectively).

In all these divalent species, the germanium center is at the apex of a distorted trigonal pyramid. Perusal of the germanium-ligand atom distances suggest that the ligand is essentially symmetrically bound to the germanium. The five ligand atoms are almost coplanar. The side views (Figure 4) of the three compounds show that the iodogermylene has the most planar C_3N_2 ring, whereas the methylgermylene has the greatest deviation from the planarity.

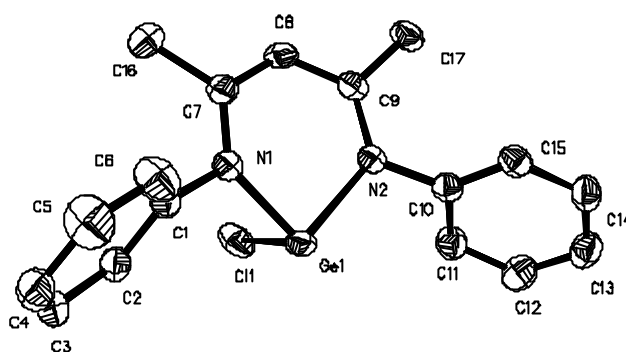


Figure 1 : Solid state structure of $L^2(Cl)Ge$ (ellipsoids are drawn at 50 % probability level). Hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and bond angles (°): $GeN(1)$: 1.955(2), $GeN(2)$: 1.965(1), $GeCl$: 2.340(6), $N(2)C(9)$: 1.337(2), $N(1)C(7)$: 1.338(2), $C(9)C(8)$: 1.390(2), $C(8)C(7)$: 1.391(2), $N(1)GeN(2)$: 90.2(1), $N(1)GeCl$: 93.5(1), $N(2)GeCl$: 94.9(1).

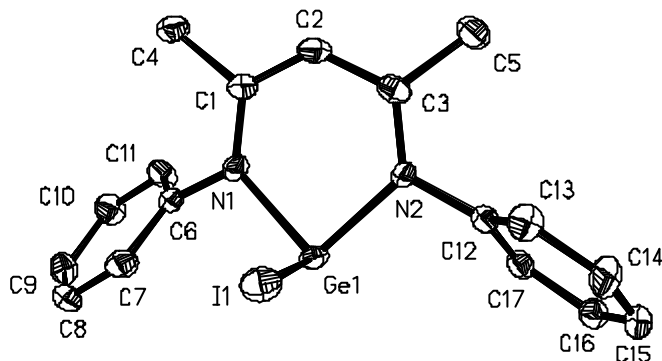


Figure 2 : Solid state structure of $L^2(I)Ge$ (ellipsoids are drawn at 50 % probability level). Hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and bond angles (°): $GeN(1)$: 1.971(4), $GeN(2)$: 1.959(4), GeI : 2.778(6), $N(1)C(1)$: 1.345(6), $N(2)C(3)$: 1.351(6), $C(1)C(2)$: 1.391(7), $C(2)C(3)$: 1.397(7), $N(1)GeN(2)$: 91.8(2), $N(1)GeI$: 98.3(2), $N(2)GeI$: 92.9(2).

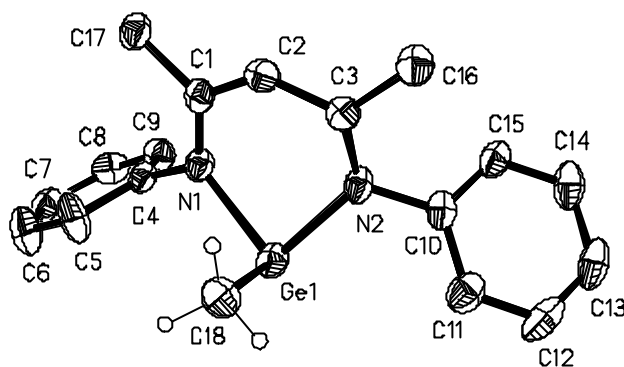
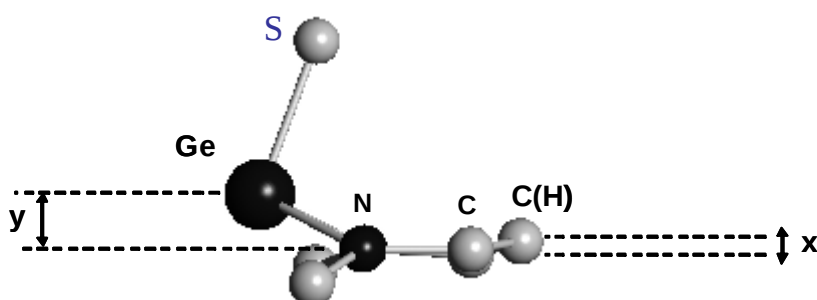


Figure 3 : Solid state structure of $L^2(\text{Me})\text{Ge}$ (ellipsoids are drawn at 50 % probability level). Hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and bond angles (°): $\text{GeN}(1)$: 2.022(4), $\text{GeN}(2)$: 2.010(4), $\text{GeC}(18)$: 2.014(6), $\text{N}(1)\text{C}(1)$: 1.332(6), $\text{N}(2)\text{C}(3)$: 1.350(6), $\text{C}(1)\text{C}(2)$: 1.411(6), $\text{C}(2)\text{C}(3)$: 1.395(7), $\text{N}(1)\text{GeN}(2)$: 88.8(1), $\text{N}(1)\text{GeC}(18)$: 94.1(2), $\text{N}(2)\text{GeC}(18)$: 96.0(1).



Experimental and calculated (in parentheses) values of the distances of C(H) and Ge from the C3N2 plane (x and y, respectively) for $L^2(\text{X})\text{Ge}$.

X	Cl	I	OMe
x (Å)	0.09 (0.112)	0.04	0.15 (0.152)
y (Å)	0.48 (0.518)	0.35	0.62 (0.443)

Figure 4 : The side view of $L^2(\text{S})\text{Ge}$, $\text{S} = \text{Cl}, \text{I}, \text{Me}$.

In all these compounds the average Ge-N bonds (~ 1.98 Å) are between Ge-N donor-acceptor bonds (2.05-2.11 Å) and covalent Ge(II)-N bonds (1.87-1.89 Å). The ClGeN angles are all close to 90° . The germanium-halogen lengths are about 10 % longer than the average of previously observed germanium-halogen distances in various dicoordinated germanium(II) and germanium(IV) compounds.⁸⁴⁻⁵⁰ This impressive margin reflects probably a halide medium-strongly bound to the germanium centres $L^2Ge^{1/4}X$.

To investigate the peculiar role that the β -diketiminato ligand and the substituents play in these compounds, we have also analyzed their electronic structure by density functional theory (table 2) and by experimental UV photoelectron spectroscopy.⁸³

L^2GeCl <i>calc.</i> ^a		L^2GeCl <i>expt.</i>	L^2GeI <i>expt.</i>	
K-S (eV)	Nature of MO	IP	IP	Nature of MO
-5.94	$\pi_{3L} - (n_{Ge} - n_{Cl}^\sigma)$	7.5	7.4	$\pi_{3L} - (n_{Ge} - n_{I}^\sigma)$
-6.38	$n_{Ge} + \pi_{3L} - n_{Cl}^{hemi}$	8.4	7.9	$n_{Ge} + \pi_{3L} - n_I^{hemi}$
-6.87	ϕ^-b_1	8.7	8.2	$n_I^{peri} - \phi^-a_2$
			8.9	n_I^{hemi}
-7.17; -7.18; - 7.24	$\phi^+b_1; \phi^-a_2 - n_{Cl}^{peri}$ ϕ^+a_2	9.25	9.25	$\phi^-b_1; \phi^+b_1; \phi^+a_2$ ϕ^-a_2
-7.34; -7.46	$n_{Cl}^{peri}; n_{Cl}^{hemi}$	9.7	sh 9.7	π_{2L}
-8.57	π_{2L}	10.15		
-9.02	$\sigma^+_{GeN} - \sigma_{GeCl}$	10.8	10.3	$\sigma^+_{GeN} - \sigma_{GeI}$
-9.16	σ^-_{GeN}	11.05	10.6	σ^-_{GeN}

^a ?SCF = 7.43 eV

Table 2 : Experimental ionization potentials, K-S energies and the nature of molecular orbitals for L^2GeCl and L^2GeI

The He(I) and He(II) photoelectron spectra of the iodo- and chlorocompounds are reported in Figure 5.

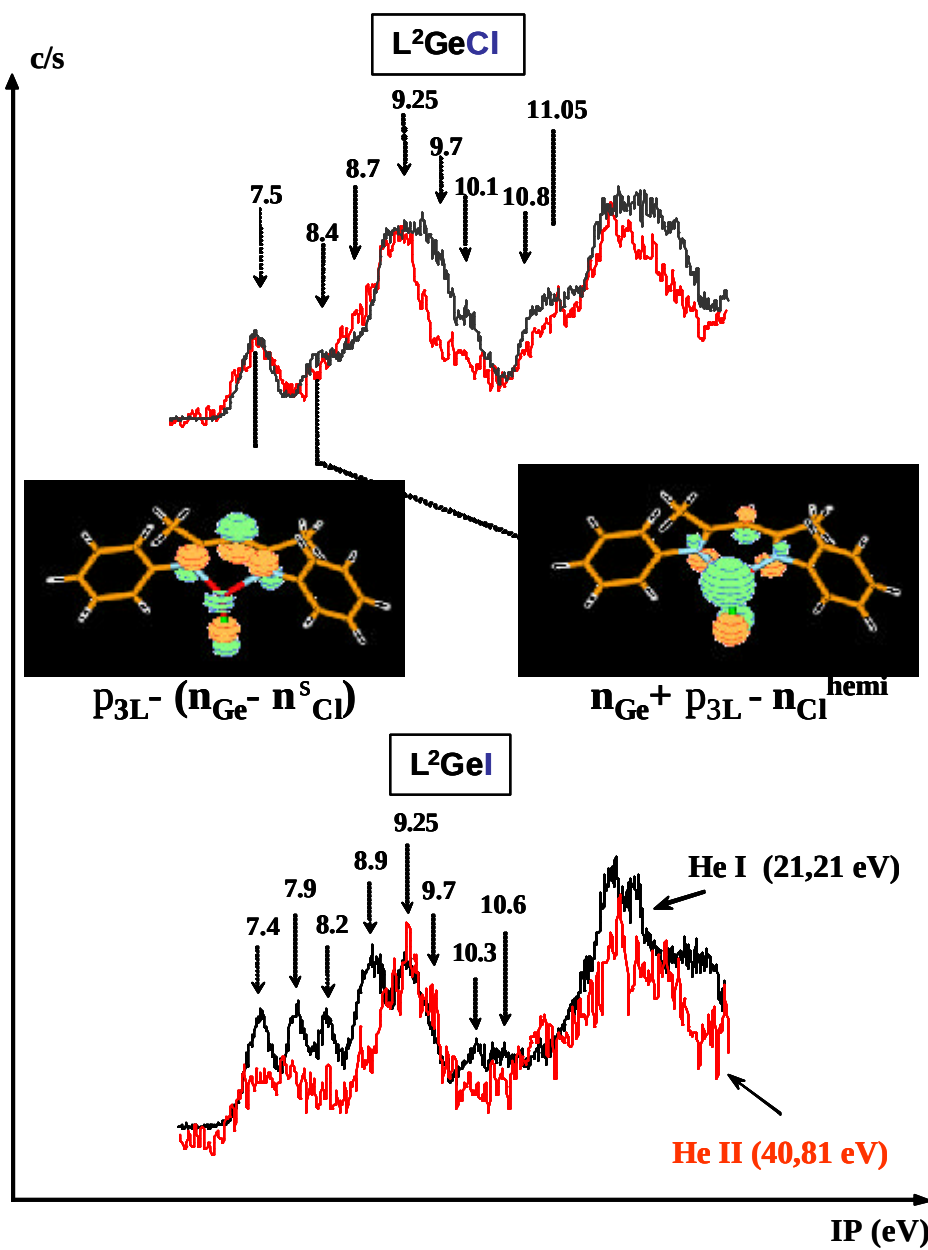


Figure 5: (HeI and HeII) Photoelectron spectra of $L^2(Cl)Ge$ and $L^2Ge(I)$ (IP in eV), and Molden visualization of the two first molecular orbitals.

The first ionization potentials at 7.4 and 7.9 eV, for the iodo compound for example, correspond (as for the chloro compound) to the molecular orbitals having a strong participation of the germanium and the halogen lone pairs in interaction with the p (p_{3L}) orbital of the ligand. The significant decrease of the intensity of the two bands corresponding at the higher energies (8.2 and 8.9 eV) on the He(II) irradiation is unambiguously indicative of the participation of the iodine lone pair orbitals. Concerning the ionizations of the lone pairs on the halogen atoms, it is noteworthy that they need lower energies for L^2GeCl [9.7 eV (n_{Cl})] and L^2GeI [8.9, 8.2 eV(n_I)] (Table 2) than for the corresponding dihalogermanium(II) compounds GeX_2 ^{88,89} ($GeCl_2$: 12.69 (a_1, σ^+_{Cl}), 12.58 (b_2, π^+_{Cl}), 11.70 (a_2, π^-_{Cl}), 11.44 (b_1, σ^-_{Cl}), aver. 12.10 eV; GeI_2 : 10.62 (a_1, σ^+_I), 10.62 (b_2, π^+_I), 9.83 (a_2, π^-_I), 9.50 (b_1, σ^-_I), aver. 10.14 eV). This is indicative of more charged halogen atoms in the heteroleptic compounds $L^2(X)Ge$ than in dihalides GeX_2 .

I. 1. 3. Conclusion.

All these data, i.e. (i) the downfield chemical shift of the CH ring proton, ii) the presence of the β -diketiminato germanium ion $[L^2Ge]^+$ in the gas phase, iii) the long germanium-halogen distances and iv) the low ionization potentials of the halogen lone pairs, suggest that a β -diketiminatohalogermanium(II) is well described as a germanium(II) cation more or less coordinated with an halide group $N_2Ge^{+1/4}X^-$. In this model (Figure 6), the anion-cation separation, and thus the eventual delocalization of the positive charge on the ligand ring depends on the nature of the halogen.

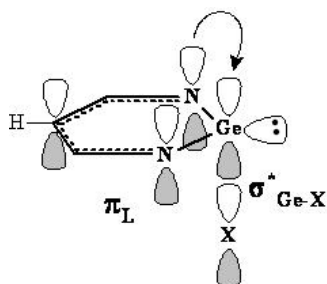


Figure 6 : Postulated model for a β -diketiminato(halo)germanium(II).

Moreover, thought the p electrons of the germylated ring system appear to be mostly delocalized on nitrogen and carbon atoms, it seems possible to assume a weak p ligand $\sigma^*_{\text{Ge-X}}$ interaction (negative hyper conjugation), permitting a ligand to germanium transfer of p-electron density.

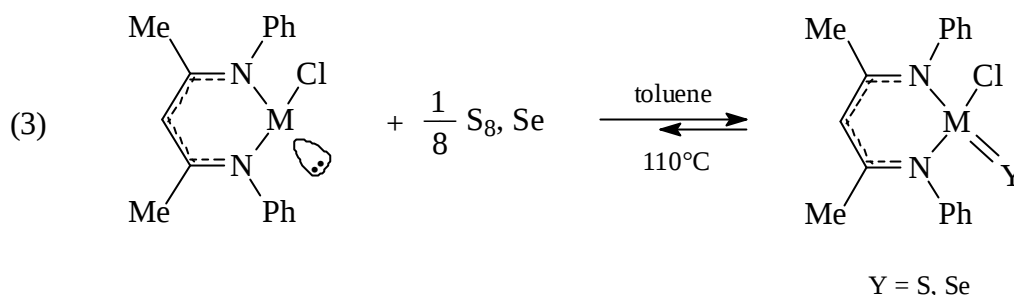
I. 2. Germanechalcogenones $\text{L}^2(\text{Cl})\text{GeY}$ ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$), a new class of germylated compounds (the germanethio- and selenocarbamyl-chlorides).

I. 2. 1. Introduction.

Owing to the low dissociation energies of the p bonds of the heteronuclear multiple bonding between heavier group 14 and group 16 elements (calculated bond energies for $\text{H}_2\text{M}=\text{S}$: 54.6 kcal.mol⁻¹ (C), 41.1 kcal.mol⁻¹ (Ge), 33.5 kcal.mol⁻¹ (Sn), 30.0 kcal.mol⁻¹ (Pb)),⁹⁰ the doubly bound compounds $>\text{M}=\text{Y}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; $\text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) have been long considered to be elusive intermediates, and pioneering studies concerned only transient species. Significant advances have now been encountered in this field, as illustrated by various successful isolations and structural characterizations of such metallanechalcogenones. But, up until recently,^{82,91} only four germanethiones,⁹²⁻⁹⁶ seven germaneselones^{93,96-99} and four germanetellones^{37,90,93,100} had been isolated at room temperature and structurally characterized. These compounds are either thermodynamically stabilized^{37,92,93,95,97,98} by coordination of Lewis base to the germanium, or kinetically stabilized by bulky protecting groups on the germanium.^{90,94,99,100} Moreover, to our knowledge, no halogenated and also nitrogen substituted germanechalcogenones have been characterized until recent work by our group.^{82,91} It is noteworthy that during this work analogous germanochalcogenones have been reported by Roesky and co-workers.⁵

I. 2. 2. Synthesis, characterisation and structures.

Syntheses of the $L^2(X)GeY$ germanethione and selone^{82,91} are very easy starting directly from the divalent species $L^2(X)Ge$ and elemental chalcogens (Eqn(3)).



There is no reaction with the tellurium under these conditions. These compounds are stable under an inert atmosphere. Their high melting points (172-199°C) and the presence of strong molecular ions peaks in the electronic impact mass spectra are indicative of their thermal stability. Unlike the germanethioacid chloride, the tin analogue is unstable in solution; rapid loss of the elemental sulphur results in recovery of the stannylene.

The X-ray structure crystallographic analyses confirm that these compounds are monomers in the solid state (Figures 7 and 8).

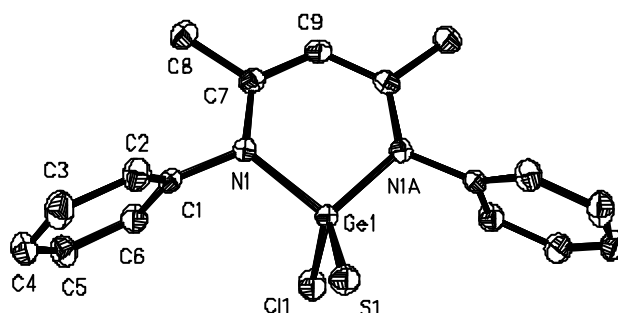


Figure 7 : Thermal ellipsoid of $L^2(Cl)GeS$ (H atoms are not shown).

Structural data are given in Table 3.

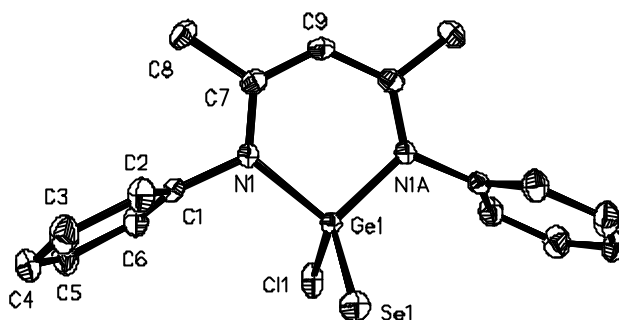


Figure 8 : Thermal ellipsoid of $L^2(Cl)GeSe$ (H atoms are not shown).

Structural data are given in Table 3.

The two complexes have similar structural features. They show highly distorted tetrahedral geometries around the germanium centers. The ligand is symmetrically bound to the germanium and, contrary to what is observed for the parent chlorogermanium(II), the five ligand atoms are coplanar. Owing to the change of the germanium environment (tricoordinated in the germanium(II) species) the germanium-nitrogen distances (Table 3) in these chalcogenones are shorter than those of the corresponding bond lengths of the parent germanium(II) species.

$L^2GeCl(S)$		$L^2GeCl(Se)$	
Ge(1)-S(1)	2.047(1)	Ge(1)-Se(1)	2.201(1)
Ge(1)-Cl(1)	2.184(1)	Ge(1)-Cl(1)	2.215(1)
Ge(1)-N(1)	1.882(2)	Ge(1)-N(1)	1.880(3)
N(1)-C(7)	1.345(3)	N(1)-C(7)	1.343(5)
C(7)-C(9)	1.386(3)	C(7)-C(9)	1.386(4)
N(1)-Ge(1)-N(1)	98.1(1)	N(1)-Ge(1)-N(1)	98.1(2)
N(1)-G(1)-Cl(1)	103.0(1)	N(1)-Ge(1)-Cl(1)	103.7(1)
N(1)-Ge(1)-S(1)	118.1(1)	N(1)-Ge(1)-Se(1)	118.0(1)
Cl(1)-Ge(1)-S(1)	113.7(1)	Cl(1)-Ge(1)-Se(1)	112.8(1)

Table 3. Selected bond Distances ($\text{\AA}$) and angles ($^\circ$) for $L^2(Cl)GeY$ species

For the same reason, the Ge-Cl distances are also shorter. The germanium-chalcogen distances in these compounds (Ge-S 2.07 Å, Ge-Se 2.21 Å) are more consistent with a double than a covalent bond, since typical germanium-chalcogen single bond distances are around 2.26 Å and 2.39 Å respectively. In fact, in this germanium-chalcogen, the bond lengths are slightly longer than those in the only kinetically stabilized germane-chalcogenones known to date $\text{Ar}^1\text{Ar}^2\text{Ge}=\text{Y}$ (Ge=S 2.05 Å and Ge=Se ~ 2.17 Å).^{94,95} These distances can be compared to those observed for tetra- and penta-coordinated base-stabilized germanium(II) compounds.⁵ In these two $\text{L}^2(\text{Cl})\text{GeY}$ compounds the geometries around the germanium centers are between distorted tetrahedrons and trigonal pyramids (Figure 9).

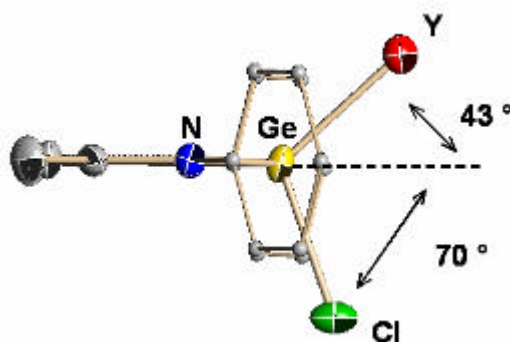


Figure 9 : The side view of $\text{L}^2(\text{Cl})\text{GeY}$, $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$.

1. 2. 3. Conclusion.

These data suggest that the germanium-chalcogen bond in these compounds can be considered as intermediate between those of the structures containing a formal double bond between the group 16 element and the group 14 element ($>\text{Ge}=\text{Y}$) and those of the ylid forms ($>\text{Ge}^+-\text{Y}^-$). With the actual structure being very similar to the ylid form, it seems that the short Ge-Y distances are mainly due to electrostatic forces of attraction between the germanium and the chalcogen. These species are the first examples of halogenated germane-chalcogenones and in other words, to “speak” as in carbon chemistry, the first examples of germanethiocarbamyl and germaneselelocarbamyl chlorides.

I. 3. Halogermylene and stannylene transition metal complexes $L^2(X)MM'L_n$ ($M'L_n = W(CO)_5, Fe(CO)_4$)

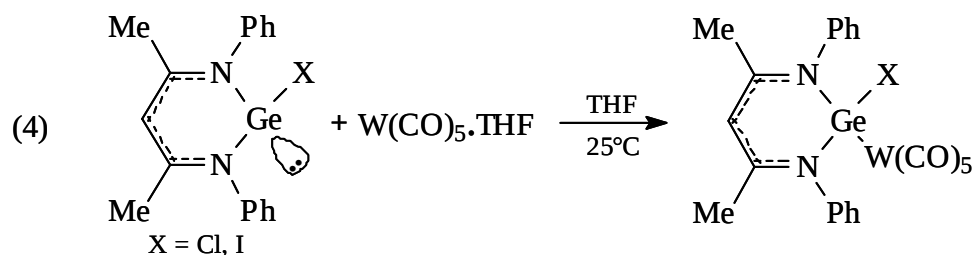
I. 3. 1. Introduction

As heavier analogues of carbenes, the β-diiminate divalent germanium(II) and tin(II) species $L^2(S)Ge$ can be used as ligands in transition-metal chemistry. Transition-metal complexes with formal multiple bond between the transition metal and the heavier Group 14 elements have attracted much interest in the past decade,^{25,58,101-119} but up to our recent work the germylene tungsten complex (η^2 - Me_5C_5) $Ge(Cl)W(CO)_5$ ¹¹⁷ was the unique known example of a structurally characterized heteroleptic halogermylene transition-metal complex. Thus, to learn more about the nature of the metal-germylene and stannylene bonding interactions, we have used the heteroleptic β-diiminato divalent germanium and tin species $L^2(X)M$ ($X = Cl, I$) as precursors of novel halogermylene and stannylene transition-metal complexes $L^2(X)MM'L_n$.¹¹⁸

I. 3. 2. Tungsten and iron complexes.

I. 3. 2. 1. Tungsten complexes $L^2(X)GeW(CO)_5$ ($X = Cl, I$).

The reactions of the divalent species $L^2(X)Ge$ with the pentacarbonyl tungsten intermediate in tetrahydrofuran (THF) gave the expected dinuclear germylene and stannylene tungsten complexes in high yields (Eqn (4)).



They were fully characterized (Table 4). In ^1H and ^{13}C NMR the chemical shifts of the methine and methyl group appear significantly downfield compared to the corresponding resonances of the parent divalent species $[\text{L}^2(\text{X})\text{Ge}]$ (except for the ^{13}C NMR chemical shift of the methine carbon of $\text{L}^2(\text{I})\text{GeW}(\text{CO})_5$, which is near identical to that observed for $\text{L}^2(\text{I})\text{Ge}$).

		$\text{L}^2(\text{Cl})\text{Ge}$	$\text{L}^2(\text{I})\text{Ge}$	$\text{L}^2(\text{Cl})\text{GeW}(\text{CO})_5$	$\text{L}^2(\text{I})\text{GeW}(\text{CO})_5$
^1H NMR	CH	5.40	5.64	5.56	5.82
	(δ , ppm)	Me	1.99	2.05	2.02
^{13}C NMR	CH	101.50	103.28	101.58	103.04
	(δ , ppm)	Me	23.52	23.34	24.60
	CO	-	-	195.88; 199.22	196.58; 199.32
IR	ν_{CO} (cm^{-1})	-	-	2072; 1984; 1943	2071; 1984; 1945

Table 4 : ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) and IR data for the $\text{L}^2(\text{X})\text{GeW}(\text{CO})_5$ complexes

It is noteworthy that the methine ^1H and ^{13}C NMR resonances for the iodo compound $\text{L}^2(\text{I})\text{GeW}(\text{CO})_5$ are strongly shifted downfield compared with those for the chloro one. Two ^{13}C NMR resonances for the CO groups and three bands in the IR spectra are characteristic of the local symmetries around the tungsten (C_{4v}).

The structures of these complexes were unambiguously established by single crystal X-ray diffraction (Figure 10 and 11). All these complexes have a severely distorted tetrahedral geometry around the germanium.

The N-Ge-N angles are wider than those observed in the three coordinate parent germylene $\text{L}^2(\text{X})\text{Ge}$. The Ge-N (1.93 Å) and Ge-Cl (2.26 Å) bonds are slightly shorter than those in the divalent species (1.99 Å and 2.34 Å respectively). These differences may be ascribable to a diminished electronic density around the germanium in the germanium-tungsten complex. It is noteworthy that the W- C_{axial} bond (1.99 Å) is slightly shorter than the W- $\text{C}_{\text{equatorial}}$ bonds (2.04 Å in average). These last data are

indicative of p-acceptor capacities of the β -diketiminato germylene being lower than those of a carbonyl.

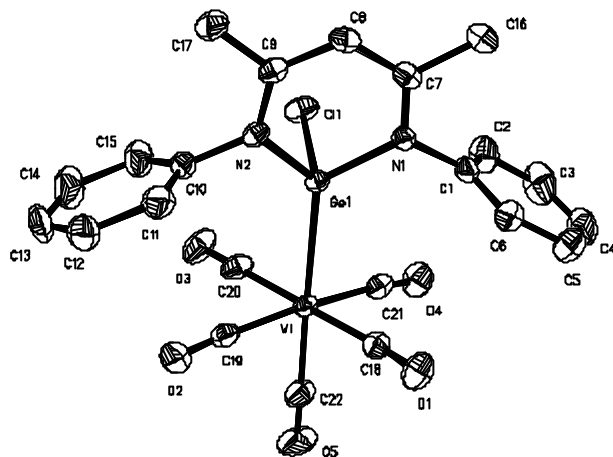


Figure 10 : Crystal structure of $L^2(Cl)GeW(CO)_5$ (ellipsoids are drawn 50% probability level). Selected bond lengths [$\text{\AA}$] and bond angles [$^\circ$]: Ge-Cl 2.258(1), Ge-N1 1.929(3), Ge-N2 1.923(3), Ge-W 2.567(5), W-C22 1.995(5), W-C18 2.033(4), W-C21 2.035(5), W-C19 2.040(5), W-C20 2.043(4), N1-Ge-N2 93.9(1), N1-Ge-Cl 96.6(1), N2-Ge-Cl 98.0(1), N1-Ge-W 124.9(1), N2-Ge-W 124.7(1), Cl-Ge-W 112.3(1), Ge-W-C22 174.8(1), Ge-W-C18 92.1(1), Ge-W-C21 89.5(1), Ge-W-C19 95.4(1), Ge-W-C20 85.7(1).

The Ge-W bond lengths (2.567(5) $\text{\AA}$ and 2.571(7) $\text{\AA}$ for $L^2(Cl)GeW(CO)_5$ and $L^2(I)GeW(CO)_5$ respectively) are nearly identical to those observed for $(\eta^5\text{-Me}_5\text{C}_5)(Cl)GeW(CO)_5$ (2.571(1) $\text{\AA}$)¹¹⁷ and for various halogermanium(IV) complexes $(\eta^5\text{-R}_5\text{C}_5)M(CO)_3GeCl_3$ (R = H, Me; M = Mo, W).¹¹⁹⁻¹²² They are among the shortest reported for compounds of $R_2GeW(CO)_5$ type^{25,112,115,119,123-125} and even shorter than the Ge=W bond length of 2.593(1) $\text{\AA}$ determined for $Ar_1Ar_2Ge=W(CO)_5$ (Ar_1 = 2,4,6-tris(bis(trimethylsilyl)methyl)phenyl, Ar_2 = 2,4,6-triisopropylphenyl) in which the germanium atom is three-coordinate.²⁵

Thus, it is difficult to estimate the overall bonding situation of the germanium(II) ligand in these germanium-tungsten complexes.

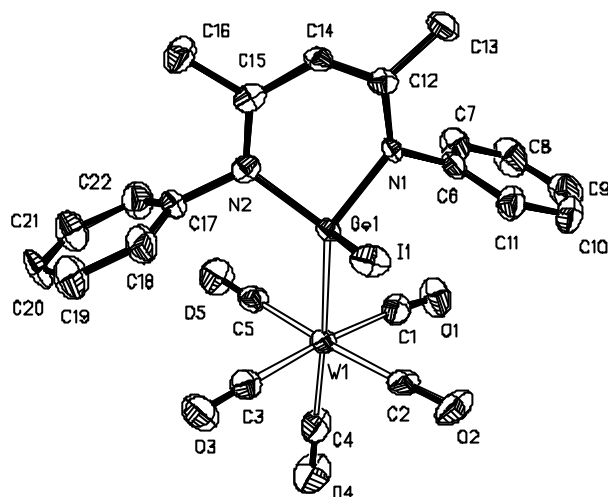
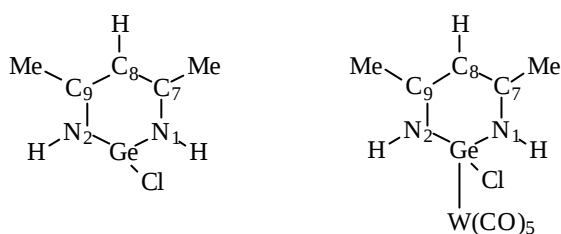


Figure 11: Crystal structure of $L^2(I)GeW(CO)_5$ (ellipsoids are drawn 50% probability level). Selected bond lengths [$\text{\AA}$] and bond angles [$^\circ$]: Ge-I 2.653(1), Ge-N1 1.915(5), Ge-N2 1.916(5), Ge-W 2.571(7), W-C4 1.978(8), W-C1 2.047(8), W-C2 2.027(6), W-C3 2.040(8), W-C5 2.028(7), N1-Ge-N2 93.9(2), N1-Ge-I 97.13(15), N2-Ge-I 95.8(1), N1-Ge-W 125.9(2), N2-Ge-W 125.4(2), I-Ge-W 111.7(1), Ge-W-C4 174.2(3), Ge-W-C1 96.1(2), Ge-W-C2 85.9(2), Ge-W-C3 88.5(2), Ge-W-C5 93.1(2).

In order to answer this question a DFT theoretical study has been carried out for the model molecules **1'** and **2'** (without phenyl ligands, Tables 5 and 6).

For the divalent species **1'** the calculated hybrid orbitals of the germanium for the Ge-N and Ge-Cl bonds are in p character ($\sim 93\%$), and the lone pair presents a strong s character ($\sim 83\%$). On the contrary, for the complex **2'** the Ge-N and Ge-Cl bonds correspond to a $sp^{2.6}$ hybridized germanium atom. The germanium pair of the Ge-W bond presents a strong p character (82 %). This observation could explain the short Ge-W bond. Moreover, taking into account the difference in the energetic

positions of the s^* antibonding orbital Ge-Cl and the p^* antibonding of the β -diketiminato ligand and that of the occupied d orbitals (with p symmetry) in the pentacarbonyl tungsten around 6.5 eV, it appears that only a substantial back-donation tungsten ligand could occur. This bonding situation is witnessed in the Wiberg Bond Indices (Table 5). Considering now the total atomic charges for **1'** and **2'** (Table 6), it appears in particular that the germanium atom is strongly positive in **2'** (versus in **1'**) and that the tungsten presents a more important charge in **2'** (- 1.228) than in the free fragment tungsten pentacarbonyl (- 0.690). These charges are consistent with a weak p back donation ($d_M \rightarrow s^*_{GeCl}$, $d_M \rightarrow s^*_{GeN}$, $d_M \rightarrow p^*_{CN}$).



	1'	2'
GeCl	2.343 (0.640)	2.267 (0.688)
GeN ₁	1.994 (0.474)	1.931 (0.481)
GeN ₂	1.994 (0.474)	1.933 (0.480)
N ₁ C ₇	1.344 (1.404)	1.347 (1.379)
C ₇ C ₈	1.422 (1.364)	1.420 (1.371)
C ₈ C ₉	1.422 (1.364)	1.421 (1.370)
C ₉ N ₂	1.344 (1.405)	1.347 (1.380)
GeW	-	2.607 (0.455)
N ₁ GeN ₂	86.84	90.39
N ₁ GeCl	95.90	98.38
N ₂ GeCl	95.84	98.30
WGeCl	-	122.24

Table 5 : Geometrical parameters (bond lengths (Å) and bond angles (°)) and Wilberg bond indices in parentheses for **1'** and **2'**.

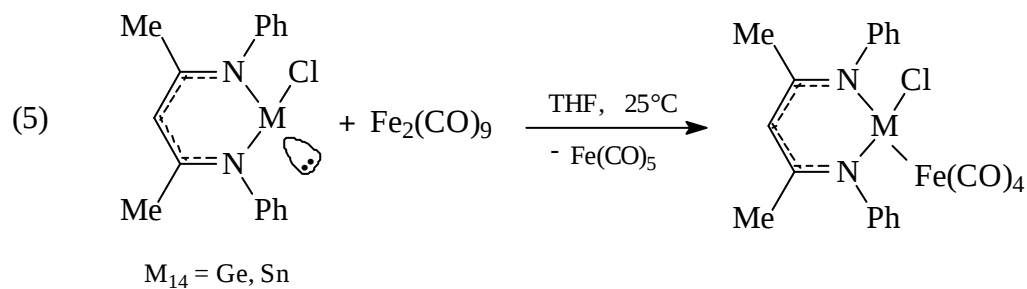
	1'	2'
Ge	1.05	1.39
N1	- 0.94	- 0.95
N2	- 0.94	- 0.95
Cl	- 0.59	- 0.50
C7	0.39	0.40
C8	- 0.40	- 0.39
C9	0.39	0.40
W	-	- 1.23

Table 6 : Total natural charge (NBO calculations)

In conclusion, these trends can be rationalized by assuming a rehybridization of the germanium atom going from the germanium(II) ligand to the germanium-tungsten complex. The Ge-W bonding is being achieved essentially by a strong s donor-acceptor interaction. A tungsten to germanium p back-donation is possible, but seems weak.

I. 3. 2. 2. Iron complexes $L^2(Cl)MFe(CO)_4$, $M = Ge, Sn$.

The iron complexes were also easily obtained by direct reaction of diiron nonacarbonyl with the corresponding divalent species (Eqn (5)).



All their physicochemical data are consistent with their formula. The ^{119}Sn NMR signal of tin complex at - 80.1 ppm is shifted to low fields in comparison with the signal of its parent stannylene (- 280 ppm), indicating that the tin atom is basically four-coordinate.

The structures of these compounds (Fig. 12 and 13) are comparable to the precedent structures $\text{L}^2(\text{X})\text{MW}(\text{CO})_5$, the Group 14 element residing in an environment between a distorted tetrahedron and a trigonal pyramid.

More interestingly, the $\text{L}^2(\text{X})\text{M}$ moiety occupies an axial position in the trigonal bipyramid around the iron. This indicates that the divalent $\text{L}^2(\text{X})\text{M}$ species are a better s donor than p acceptor, in accord with theoretical studies showing that, in trigonal bipyramidal d^8 metal carbonyl complexes, the equatorial site is occupied by the ligand having good p acceptor character. The M-Fe bond distances (Ge-Fe 2.298(2) Å, Sn-Fe 2.440(1) Å) are among the shortest known for any germylene and stannylene iron complexes.^{63,109,110,114,126,130} The only Ge-Fe distances shorter than that observed in the complexes $\text{L}^2(\text{Cl})\text{MFe}(\text{CO})_4$ were determined in the iron complexes $(\text{ArO})_2\text{MFe}(\text{CO})_4$ [ArO = 2,6- $t\text{Bu}_2$ -4-MeC₆H₂-O] in which the $(\text{ArO})_2\text{M}$ ligands are in equatorial position due to the good p acceptor character of those ligands.^{29,131-133}

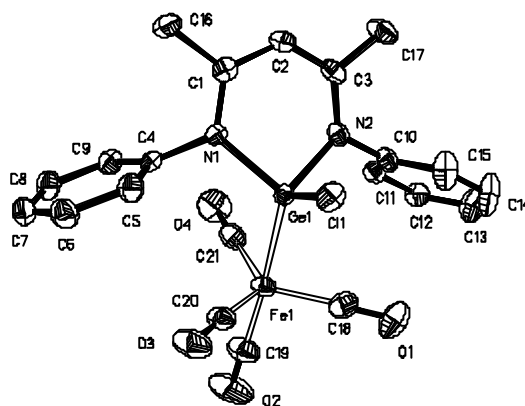


Figure 12 : Crystal structure of $\text{L}^2(\text{Cl})\text{GeFe}(\text{CO})_4$ (ellipsoids are drawn 50% probability level). Selected bond lengths [Å] and bond angles [°]: Ge-Cl 2.245(13), Ge-N1 1.911(2), Ge-N2 1.912(2), Ge-Fe 2.298(2), Fe-C19 1.790(3), Fe-C18 1.790(3), Fe-C20 1.795(3), Fe-C21 1.785(3), N1-Ge-N2 94.5(1), N1-Ge-Cl 98.3(1), N2-Ge-Cl 98.5(1), N1-Ge-Fe 119.9(1), N2-Ge-Fe 120.9(1), Cl-Ge-Fe 119.1(1), Ge-Fe-C19 175.4(1), Ge-Fe-C18 91.5(1), Ge-Fe-C20 88.8(1), Ge-Fe-C21 84.2(1).

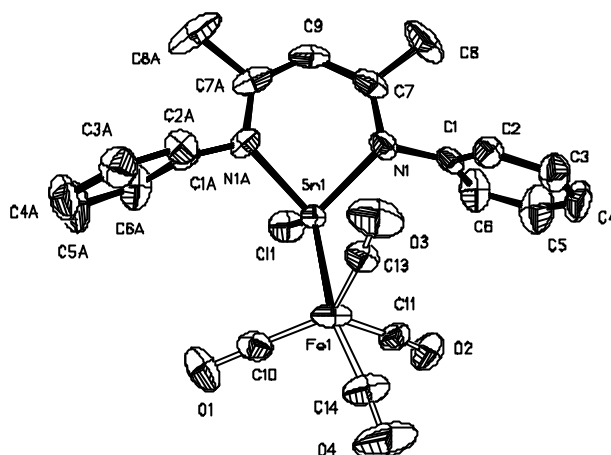


Figure 13: Crystal structure of $L^2(Cl)SnFe(CO)_4$ (ellipsoids are drawn 50% probability level). Selected bond lengths [Å] and bond angles [°]: Sn-Cl 2.394(1), Sn-N1 2.091(2), Sn-N1A 2.091(2), Sn-Fe 2.440(1), Fe-C14 1.801(5), Fe-C10 1.649(14), Fe-C11 1.926(13), Fe-C13 1.800(5), N1-Sn-N1A 89.3(1), N1-Sn-Cl 97.0(1), N1A-Sn-Cl 97.0(1), N1-Sn-Fe 121.9(1), N1A-Sn-Fe 121.9(1), Cl-Sn-Fe 122.1(1), Sn-Fe-C14 167.7(2), Sn-Fe-C10 94.9(5), Sn-Fe-C11 85.3(5), Sn-Fe-C13 85.9(2).

I. 2. 3. Conclusion

The Group 14 element-transition-metal bond distances in these complexes, of a new class, are among the shortest ever observed. Calculations indicate that the β -diketiminatogermanium(II) and tin(II) are strong s-donors that possess low p-acceptor properties toward the transition-metal fragment. Therefore, in these compounds, the germanium (or tin) transition-metal bonds are intermediates between Group 14 element-transition-metal double bonds ($>M=M'L_n$) and those of ylid forms ($>M^+-M'^-L_n$), the actual structures being very similar to the ylid forms.

I. 4. In search of cationic germanium(II)-transition-metal complexes $L^2Ge^+W(CO)_5$ and $L^2Ge^+(CO)_4Ge^+L^2$.

Cette partie est développée dans le chapitre II de ce manuscrit.

Summary and concluding remarks

Our objectives in this study were the preparation and characterization of a range of organometallic subvalent species of Group 14 elements, namely the germanium(II) and tin(II) compounds $L^2(S)M$ stabilized by the β -diketiminate ligand L^2 ($L^2 = PhNC(Me)CHC(Me)NPh$; $M = Ge, Sn$; $S = Cl, I, Me, OMe, OTf$) and their related compounds $L^2(S)MY$ ($Y = S, Se$), $[L^2(S)M]_xM'(CO)_{n-x}$ ($M' = W, n = 6, x = 1, 2$; $M' = Fe, n = 5, x = 1$) and $[L^2Ge^+]_nW(CO)_{6-n}$ ($n = 1$ or 2).

The first part of this paper study concerns the synthesis, the physicochemical and structural analyses of the heteroleptic halogenated germanium(II) compounds $L^2(S)Ge$. Experimental UV-photoelectron spectroscopy (UPS) and theoretical (DFT) studies contribute to a better understanding of the electronic structures of this species.

The second part describes the syntheses, the structural analyses and some aspects of the reactivity of the first germanethio- and selenocarbamyl halides $L^2(Cl)Ge=Y$ ($Y = S, Se$).

The third part is devoted to the transition-metal complexes $L^2(S)MM'(CO)_x$. Short $M-M'$ bonds were observed in X-ray structures. Calculations give informations on the overall bonding situation of the $L^2(S)Ge$ ligand in the germanium(II)-tungsten complex.

The final part concerns various attempts of synthesis of cationic complexes $[L^2Ge^+W(CO)_5]$ and $[(L^2Ge^+)_2W(CO)_4]$. An equilibrium between the covalent and ionic forms of the triflate compounds $L^2(TfO)Ge$ and $L^2(TfO)GeW(CO)_5$ is observed in pyridine.

All these subvalent compounds of germanium and tin show a high stability. This can be attributed to the unique characteristics of the monomeric β -diketoiminate ligand L^2 offering hard bidentate nitrogen coordination without substantial steric shielding of the metal atoms, with the permanent coordination of the amidinate ligand leading to a thermodynamic stabilization of the low valent metal center in all this compounds. Consequently i) owing to the nucleophilic character of their metal center the divalent species $L^2(S)M$ exhibit high potential in organometallic chemistry but have lost the characteristic aspects of free germylenes and stannylenes (singlet ground state, presence of an electron lone pair and of a vacant p orbital at the metal center) and ii) these divalent species are strong s-donors and low p-acceptors ligands, giving an ylid character to the M-Y and M-M' interactions in the metallanechalcogenones and the transition-metal complexes respectively.

Besides their fundamental interest, in the field of applications all these compounds offer diverse practical uses. In general, the special structures of the divalent species $L^2(S)M$, the corresponding complexes $L^2(S)MM'L_n$ and of the cations $(L^2M^+)_nGe(CO)_{6-n}$ should confer them promising properties in catalysis; the transition-metal complexes should also have potential in materials chemistry, and metallanechalcogenones, bearing judiciously selected ligands, in episulfuration reactions.

References

1. Ayers AE, Klapötke TM, Dias HVR. *Inorg. Chem.* 2001; **40**: 1000.
2. Ding Y, Roesky HW, Noltemeyer M, Schmidt HG, Power PP. *Organometallics* 2001; **20**: 1190.
3. Ding Y, Hao H, Roesky HW, Noltemeyer M, Schmidt HG. *Organometallics* 2001; **20**: 4806;
4. Ding Y, Ma Q, Roesky HW, Herbst-Irmer R, Uson I, Noltemeyer M, Schmidt. *Organometallics* 2002; **21**: 5216.
5. Ding Y, Ma Q, Usön I, Roesky HW, Noltemeyer M, Schmidt HG. *J. Am. Chem. Soc.* 2002; **124**: 8542.
6. Satgé J. *J. Organomet. Chem.* 1990; **400**: 121.
7. Lappert MF, Rowe RS. *Coord. Chem. Rev.* 1990; **100**: 267.
8. Neumann WP. *Chem. Rev.* 1991; **91**: 311.
9. Driess M, Grützmacher H. *Angew. Chem.* 1996; **108**: 900; *Angew. Chem. Ed. Engl.* 1996; **35**: 827.
10. Barrau J, Rima G. *Coord. Chem. Rev.* 1998; **178-180** : 593.
11. Bos KD, Bulten EJ, Noltes JG. *J. Organomet. Chem.* 1975; **99**: 71.
12. Davidson PJ, Haris DH, Lappert MF. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976: 2268.
13. Stobart SR. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1979: 911.
14. Lange L, Mey B, Du Mont WW. *J. Organomet. Chem.* 1987; **C17**: 329.
15. Veith M, Jackzyk M, Huch V. *Chem. Ber.* 1988: 347.
16. Cowley AH, Geerts RL, Nunn CM. *J. Organomet. Chem.* 1988: 341.
17. Engelhardt LM, Jolly BS, Lappert MF, Raston CL, White AH. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1988: 336.
18. Veith M, Hobein P, Rosler R. *Naturforsch* 1989; **44b**: 1067.
19. Jatrzebski JTBH, Van der Schaff PA, Boersma J, Van Koten G. *Organometallics* 1989; **8**:1373.
20. Reger DL, Knox SJ, Huff MF, Rheingold AL, Haggerty BS. *Inorg. Chem.* 1991; **30**: 1754.
21. Atwood DA, Atwood VO, Cowley AH, Atwood JL, Roman E. *Inorg. Chem.* 1992; **31**: 3871.

22. Jolly BS, Lappert MF, Engelhardt LM, White AH, Raston CL. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1993: 2653.
23. Saito M, Tokitoh N, Okazaki R. *J. Am. Chem. Soc.* 1993; **115**: 2065.
24. Reger DL, Manson SS. *Inorg. Chem.* 1993; **32**: 4345.
25. Tokitoh N, Manmaru K, Okazaki R. *Organometallics* 1994; **13**: 167.
26. Kuchta CM, Parkin G. *J. Am. Chem. Soc.* 1994; **116**: 8372.
27. Weindenbruch M, Schlaefke J, Schäfer A, Peters K, Von Schnering HG, Marsmann H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994; **33**: 1846.
28. Jutzi P, Schmidt H, Neumann B, Stammeler HG. *J. Organomet. Chem.* 1995; **499**: 7.
29. Tokitoh N, Manmaru K, Okazaki R. *Chem. Lett.* 1995; **9**: 827.
30. Klinkhammer KW, Schwartz W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995; **34**: 1334.
31. Dias HVR, Jin W. *J. Am. Chem. Soc.* 1996; **118**: 9123.
32. Jutzi P, Schmidt H, Neumann B, Stammeler HG. *Organometallics* 1996; **15**: 741.
33. Kira M, Iwamoto T, Maruyama T, Kabuto C, Sakurai H. *Organometallics* 1996; **15**: 3767.
34. Dias HVR, Jin W. *Inorg. Chem.* 1996 ; **35** : 6546.
35. Constantine SP, De Lima GM, Hitchcock PB, Keates JM, Lawless GA, Marziano I. *Organometallics* 1997; **16**: 793.
36. Simons RS, Pu L, Olmstead MM, Power PP. *Organometallics* 1997; **16**: 1920.
37. Ossig G, Meller A, Brönneke C, Müller O, Schäfer M, Herbst-Irmer R. *Organometallics* 1997; **16**: 2116.
38. Bender JE, Banaszak MMH, Kampf JW. *Organometallics* 1997; **16**: 2743.
39. Eaborn C, Hitchcock PB, Smith JD, Szözerli SE. *Organometallics* 1997; **16**: 5653.
40. Veith M, Marthur C, Marthur S, Huch V. *Organometallics* 1997; **16**: 1292.
41. Janiak C, Weinmann R, Görlitz. *Organometallics* 1997; **16**: 4933.
42. Dias HVR, Wang Z. *J. Am. Chem. Soc.* 1997; **119**: 4650.
43. Drost C, Hitchcock PB, Lappert MF, Piersen LJM. *Chem. Comm.* 1997; 1141.
44. Leung WP, Kwok WH, Weng LH, Law LTC, Zhou ZY, Mak TCW. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1997: 4301.

45. Braunschweig H, Drost C, Hitchcock PB, Lappert MF, Piersens LJM. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997; **36(3)**: 261.
46. Filippou AC, Portius P, Kociok-Köhn G. *Chem. Comm.* 1998 : 2327.
47. Cardin CJ, Cardin DJ, Constantine SP, Drew MGB, Rashid H, Convery MA, Frenske D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1998: 2749.
48. Schmidt H, Keitemeyer S, Neumann B, Stammeler HG, Schoeller WW, Jutzi P. *Organometallics* 1998; **17**: 2149.
49. Winter JG, Portius P, Kociok-Köhn G, Steck R, Filippou AC. *Organometallics* 1998; **17**: 4176.
50. Pu L, Olmstead MM, Power PP. *Organometallics* 1998; **17**: 5602.
51. Benet S, Cardin CJ, Cardin DJ, Constantine SP, Health P, Rashid H, Teisceina S, Thorpe JH, Todd AK. *Organometallics* 1999; **18**: 389.
52. Leung WP, Wenig LH, Kwok WH, Zhou ZY, Zhang ZY, Mak TCW. *Organometallics* 1999; **18**: 1482.
53. Foley RS, Yap GPA, Richeson DR. *Organometallics* 1999; **18**: 4700.
54. Jutzi P, Keitemeyer S, Neumann B, Stammeler HG. *Organometallics* 1999; **18**: 4778.
55. Mc Burnett BG, Cowley AJ. *Chem. Comm.* 1999: 17.
56. Barney AA, Heyduk AF, Nocera DG. *Chem. Comm.* 1999: 2379.
57. Barrau J, Rima G, El Amraoui T. *Organometallics* 1998; **17**: 607.
58. Barrau J, Rima G, El Amraoui T. *J. Organomet. Chem.* 1998 ; **570** : 163.
59. Barrau J, Rima G, El Amraoui T. *J. Organomet. Chem.* 1998 ; **561** : 167.
60. Agustin D, Rima G, Gornitzka H, Barrau J. *J. Organomet. Chem.* 1999 ; **592** : 1.
61. Agustin D, Rima G, Gornitzka H, Barrau J. *Main Group Met. Chem.* 1997; **20**: 791.
62. Agustin D, Rima G, Gornitzka H, Barrau J. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000: 693.
63. Agustin D, Rima G, Gornitzka H, Barrau J. *Inorg. Chem.* 2000; **39**: 5492.
64. Agustin D, Rima G, Gornitzka H, Barrau J. *Main group Met. Chem.* 1999; **22**: 703.
65. Zemlyansky NN, Borisova IV, Khrustalev VN, Ustynyuk YA, Nechaev MS, Lunin VV, Barrau J, Rima G. *Organometallics* 2003; **22**: 1675.
66. Veith M, Schillo B, Huch V. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999; **38**: 182.

67. Kuchta MC, Hahn JM, Parkin G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999: 3559.
68. Filippou AC, Portius P, Kociok-Köhn G, Albrecht V. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2000 : 1759.
69. Dias HVR, Jin W. *Inorg. Chem.* 2000 ; **39** : 815.
70. Foley RS, Zhou Y, Yap GPA, Richeson DR. *Inorg. Chem.* 2000; **39**: 924.
71. Jutzi P, Keitemeyer S, Neumann B, Stammler A, Stammler HG. *Organometallics* 2001; **20**: 42.
72. Al-Juaid SS, Avent AG, Eaborn C, Hill MS, Hitchcock PB, Patel DJ, Smith JD. *Organometallics* 2001; **20**: 1223.
73. Stender M, Pu L, Churchill MR, Hollander FJ, Youngs WJ, Power PP. *Organometallics* 2001; **20**: 1820.
74. Stender M, Phillips AD, Power PP. *Inorg. Chem.* 2001; **40**: 5314.
75. Eichler BE, Pu L, Stender M, Power PP. *Polyhedron* 2001; **20**: 551.
76. Dove AP, Gibson VC, Marshall EL, White AJP, Williams DJ. *Chem. Comm.* 2001: 283.
77. Mehring M, Löw C, Schürmann M, Uhlig F, Jurkschat K, Mahieu B. *Organometallics* 2000; **19**: 4613.
78. Jurkschat K, Peveling K, Schürmann M. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003: 3563.
79. Leung W, Wang Z, Li H, Yang Q, Mak TCW. *J. Am. Chem. Soc.* 2001; **123**: 8123.
80. Ayers AE, Marynick DS, Dias HVR. *Inorg. Chem.* 2000; **39**: 4147.
81. Ayers AE, Dias HVR. *Inorg. Chem.* 2002; **41**: 3259.
82. Akkari A, Byrne JJ, Saur I, Rima G, Gornitzka H, Barrau J. *J. Organomet. Chem.* 2001; **622**: 190.
83. Saur S, Miqueu K, Rima G, Barrau J, Lemierre V, Chrostowska A, Sotiropoulos JM, Pfister-Guillouzo G. *Organometallics* 2003; **22**: 3143.
84. Moreno Y, Nakamura Y, Iijima T. *J. Chem. Phys.* 1960 ; **32** : 643.
85. Drake JE, Hencher JL, Shen Q. *Can. J. Chem.* 1977; **55**: 1104.
86. Walz L, Thiery D, Peters EM, Wendel H, Schöner E, Wojnowski MZ. *Kristallogr.* 1993; **208**: 207.
87. Filippou AC, Portius P, Philippopoulos AI. *Organometallics* 2002 ; **21** : 653.
88. Jonkers D, Van der Kerk SM, De Lange CA. *Chem. Phys.* 1982; **70**: 69.

89. Jonkers G, Van der Kerk SM, Mooyman R, De Lange CA, Snijders JG. *Chem. Phys. Lett.* 1983; **94**: 585.
90. Tokitoh N, Okazaki R. *Acc. Chem. Res.* 2000; **33**: 625.
91. Saur I, Rima G, Gornitzka H, Miqueu K, Barrau J. *Organometallics* 2003; **22**: 1106.
92. Veith M, Becker S, Huch V. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989; **28**: 1237.
93. Kuchta MC, Parkin G. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1994: 1351.
94. Tokitoh N, Matsumoto T, Manmaru K, Okazaki R. *J. Am. Chem. Soc.* 1993; **115**: 8855.
95. Veith M, Rammo A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1997; **623**: 861.
96. Tokitoh N, Matsumoto T, Okazaki R. *J. Am. Chem. Soc.* 1999; **121**: 8811.
97. Foley SR, Bensimon C, Richeson DS. *J. Am. Chem. Soc.* 1997; **119**: 10359.
98. Leung WP, Kwok WH, Zhou ZY, Mak TCW. *Organometallics* 2000; **19**: 296.
99. Tokitoh N, Matsumoto T, Okazaki R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994; **33**: 2316.
100. Tokitoh N, Matsumoto T, Okazaki R. *J. Am. Chem. Soc.* 1997; **119**: 2337.
101. Brooks E, Cros HR. *Organomet. Chem. Rev.* 1970; **A6**: 227.
102. Veih M, Recktenwald O. *Top. Curr. Chem.* 1982; **104**: 1.
103. Petz W. *Chem. Rev.* 1986; **86**: 1019.
104. Jastrzebski JTB, van Koten G. Intramolecular coordination in organotin chemistry; *Adv. Organomet. Chem.* 1993; **35**: 241.
105. Handwerker H, Leis C, Probst R, Bissinger P, Grohmann A, Kiprof P, Herdtweck E, Blümel J, Auner N, Zybille C. *Organometallics* 1993; **12**: 2162.
106. Ellis SL, Hitchcock PB, Holmes SA, Lappert MF, Slade J. *J. Organomet. Chem.* 1993 ; **444** : 95.
107. Atwood DA, Atwood AH, Cowley AH, Gobran HR. *Inorg. Chem.* 1993; **32**: 4671.
108. Weidenbruch M, Stilter A, Schlaefke J, Peters K, von Schnering HG. *J. Organomet. Chem.* 1995; **501**: 67.
109. Weidenbruch M, Stilter A, Peters K, von Schnering HG. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1996; **622**: 534.

110. Weidenbruch M, Stilter A, Peters K, von Schnering HG. *Chem. Ber.* 1996; **129**: 1565.
111. Lang H, Wienmann M, Fresch W, Büchner M, Schiemenz B. *Chem. Comm.* 1996: 1299.
112. Figge LK, Carroll PJ, Berry DH. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996; **35**: 435.
113. Weidenbruch M, Stilter A, Saak W, Peters K, von Schnering HG. *J. Organomet. Chem.* 1998; **560**: 125.
114. Tobita H, Ishiyama K, Kawano Y, Inomata S, Ogino H. *Organometallics* 1998; **17**: 789.
115. Ueno K, Yamaguchi K, Ogino H. *Organometallics* 1999; **18**: 4468.
116. Bibal C, Mazière S, Gornitzka H, Courret C. *Organometallics* 2002; **21**: 2940.
117. Jutzi P, Hampel B, Stroppel K, Krüger C, Angermund K, Hofman P. *Chem. Ber.* 1985; **118**: 2789.
118. Saur I, Rima G, Miqueu K, Gornitzka H, Barrau J. *J. Organomet. Chem.* 2003; **672**: 77.
119. Filippou AC, Portius P, Winter G, Kociok-Köhn G. *J. Organomet. Chem.* 2001; **628**: 11.
120. Filippou AC, Winter G, Feist M, Kociok-Köhn G, Hinz I. *Polyhedron* 1998; **17**: 1103.
121. Filippou AC, Winter G, Kociok-Köhn G, Troll C, Hinz I. *Organometallics* 1999; **18**: 2649.
122. Renner G, Kircher P, Huttner G, Rutsh P, Heinze K. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000: 879.
123. Jutzi P, Hampel B, Hursthouse BM, Howes AJ. *J. Organomet. Chem.* 1986; **19**: 289.
124. Du Mont WW, Lange L, Pohl S, Saak W. *Organometallics* 1990; **9**: 1395.
125. Huttner G, Weber U, Sigwarth B, Scheidstger H, Lang H, Zsolnai L. *J. Organomet. Chem.* 1985; **282**: 331.
126. Lappert MF, Hitchcock SA, Thopas SA, Thorne AJ, Carty AJ, Taylor NT. *J. Organomet. Chem.* 1986; **315**: 27.
127. Hitchcock PB, Lappert MF, Mc Geary MJ. *Organometallics* 1990; **9**: 884.
128. Schneider JJ, Czap N, Blaster D, Boese R. *J. Am. Chem. Soc.* 1991; **121**: 1409.

- 129. Barbe JM, Guitard C, Lecomte C, Gerardin R. *Polyhedron* 1984; **3**: 889.
- 130. Schneider JJ, Czap N, Blaster D, Boese R, Ensling J, Outlich P, Jariak C. *Chem. Eur. J.* 2000; **6**: 468.
- 131. Veith M, Becker S, Huch V. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990; **29**: 216.
- 132. Habbou A, Lecomte C. *Acta Crystallogr.* 1992; **C48**: 921.
- 133. Lei D, Hampden-Smith MJ, Duesler EN. *Polyhedron* 1990; **9**: 1127.
- 134. Hitchcock PB, Lappert MF, Pye P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977: 2160.

II. Composés à étain ou Germanium IV ou II porteurs de ligands polydentates O-chélatants.

Introduction

A partir des années 70 l'utilisation en chimie organometallique de ligands coordinants de type "pince" a connu un grand essor ; diverses revues détaillent leurs synthèses¹ et leurs propriétés chimiques.²

Un ligand pince "classique" est un composé tridentate monoanionique ; il se compose d'un cycle benzénique substitué en position 2 et 6 -par rapport à l'anion- par deux bras méthyléniques porteurs de groupements organiques à atomes donneurs (O, S, P, N).

L'efficacité de ces ligands pour la stabilisation de métaux à degrés d'oxydation inhabituels a entraîné de nombreux groupes de recherche à utiliser ces ligands et à moduler leurs squelettes en fonction des effets recherchés et diverses classes de ligands pinces ont été ainsi définis (Schéma 1). Les principales modifications qui ont été ainsi apportées au ligand de base (ligand **A**) sont:

- le remplacement du carbone du bras méthylène par un hétéroatome porteur du groupement donneur ou étant lui-même donneur (ligand **B** et **F**) ;
- la suppression de l'un des deux bras (ligands **C** et **D**);
- le remplacement du cycle phényle par un autre système (ligands **E** et **G**).

La majorité de ces ligands de type pince sont porteurs de groupements D à atomes d'azote susceptibles de donner des N-chélatations. De tels ligands azotés ont notamment été utilisés pour stabiliser diverses espèces à éléments du Groupe 14 à coordinations non usuelles. De nombreuses études concernent les penta- et hexacoordinations du silicium et de l'étain tétravalents.³ Divers dérivés divalents de l'étain ou du germanium ont également été stabilisés par utilisation de ce type de ligands.^{4,5}

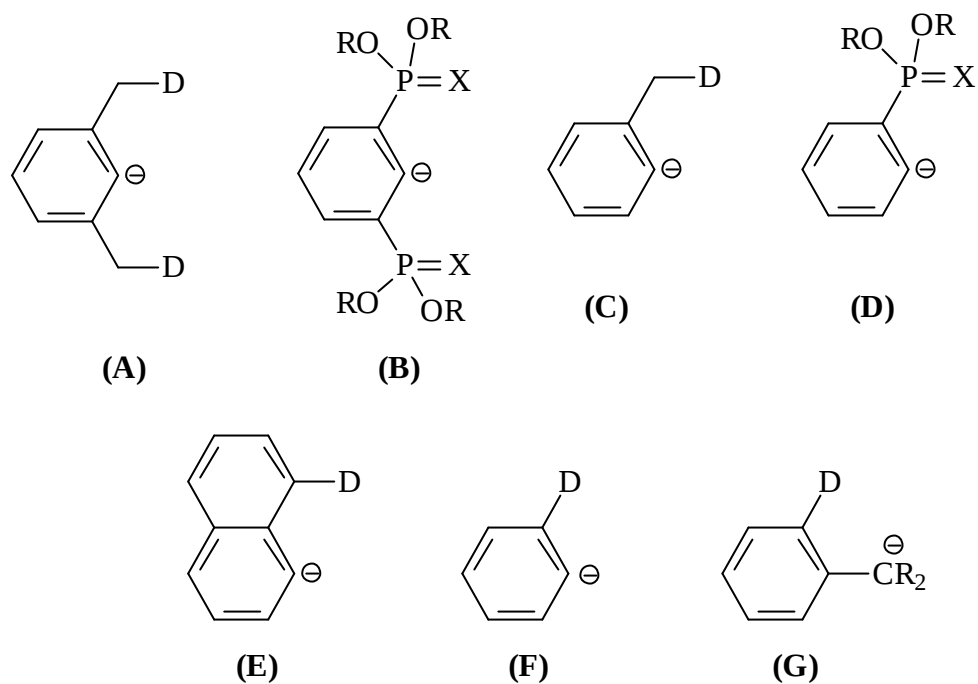


Schéma 1

Par contre, à ce jour, peu de ligands de type pince comportant un groupement D potentiellement O-chélatant ont été décrits et utilisés.⁵ Nous ne rapporterons dans cette mise au point bibliographique que les composés à germanium(IV) ou (II) et étain(IV) ou (II), structuellement caractérisés, porteurs de ligands O-chélatants bidentates de type O,C, tridentates de type O,C,O et tétradentates de type O,C,O,O connus à ce jour.

II. 1. Les ligands bidentates C,O.

II. 1. 1. Les ligands 2,4-di-tert-butyl-6-(alcoyméthyl)phenyle.

P. Jutzi et col. ont développé en 2001 l'étude de germylènes homo- et hétéroleptiques L_2Ge et $LGe(Cl)$ stabilisés par ce ligand bichélatant $L = [2,4-(tBu)_2-6-(OR)C_6H_2]^-$ avec $R = Me, iPr$ ou tBu (Schéma 2).⁶ La chélation dans ces dérivés est dépendante de la nature du groupement R porté par l'oxygène et seules les entités à groupement $R = tBu$ (effet inductif fort) **1** et **2** ont pu être structurellement caractérisées.

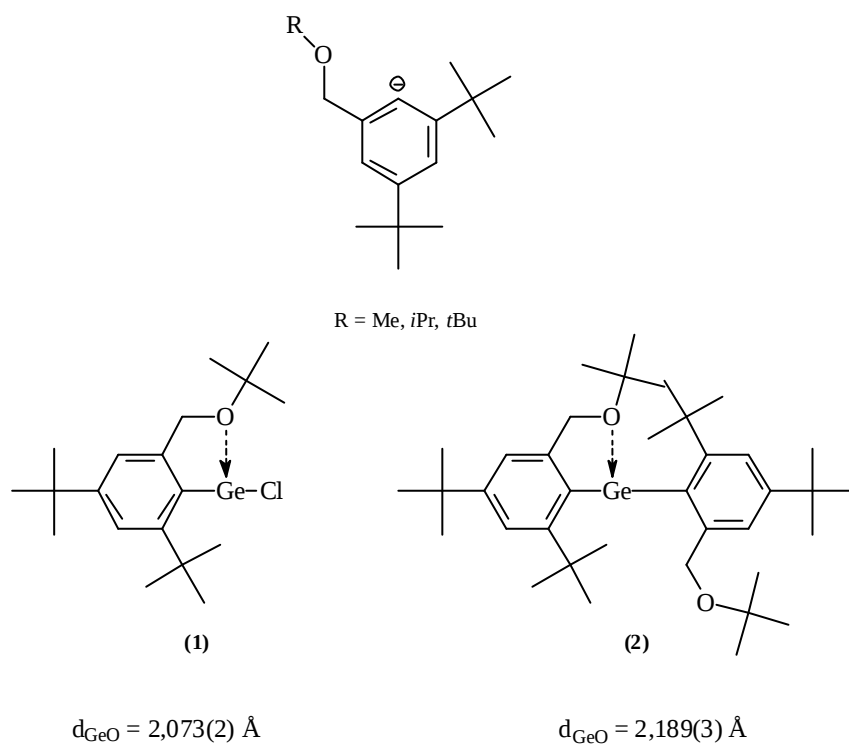


Schéma 2

II. 1. 2. Les ligands [4-tert-butyl-2,6-bis(dialcoxyphosphinyl)]phényle].

K. Jurkschat et col. en 1998 par utilisation d'un groupement aryle porteur de deux substituants à fonction ester diphosphonique ont accédé à divers composés de l'étain(IV) pentacoordonnés (**3- 5**) (Schéma 3).⁷

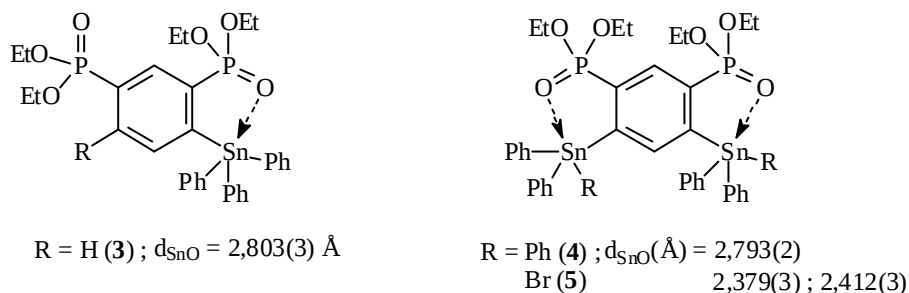


Schéma 3

II. 1. 3. Le ligand 8-méthoxy-1-naphtyle.

Le groupement rigide 8-méthoxy-1-naphtyle, imposant le voisinage du groupement méthoxy au germanium, a permis à P. Rivière et col. d'obtenir diverses structures pentacoordonnées du germanium(IV) (**6** et **7**) (Schéma 4).^{8a}

Dans ces composés les interactions $\text{Ge}^{IV} \text{O}$ sont relativement faibles et insuffisantes pour induire la formation des cations correspondants, même lorsque l'un des substituants sur le germanium est un excellent groupe partant (**7**).^{8b}

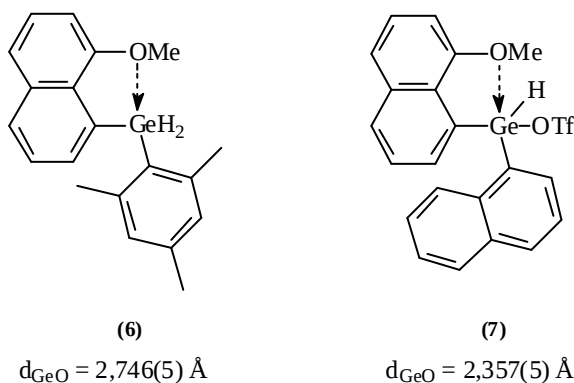


Schéma 4

II. 1. 4. Le ligand hexaméthylphosphoramide (HMPA).

L'aptitude du composé donneur HMPA à la coordination a été mise à profit en 2003 par T. Kawashima⁹ et col. Par abstraction d'un proton d'un groupe méthyle du HMPA et réaction de l'anion correspondant avec un germane hétérocyclique à squelette $C_6H_4-C(CF_3)_2-O-$, il a obtenu le composé à germanium(IV) pentacoordonné **8** (Schéma 5).

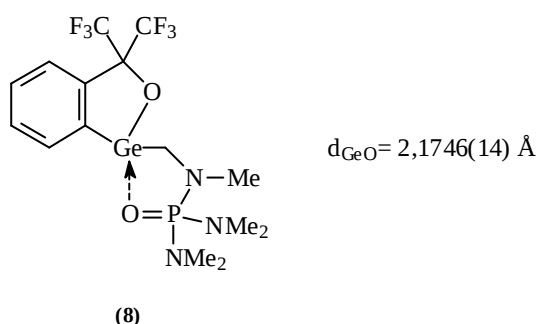


Schéma 5

II. 1. 5. Le ligand bis(2-méthoxy-3-tert-butyl-5métylphényl)méthane.

D. Daktenieks et K. Jurkschat ont étudié une famille de dérivés de l'étain(IV) à ligand bis(2-méthoxy-3-tert-butyl-5métylphényl)méthane **9-13**.¹⁰ Ce ligand potentiellement trichélatant O,C,O s'est en réalité comporté comme un ligand de type C,O conduisant à des structures tétraédriques déformées ou bipyramidales trigonales en fonction de la nature des substituants portés par l'étain donc du caractère acide de Lewis de ce centre métallique (Schéma 6).

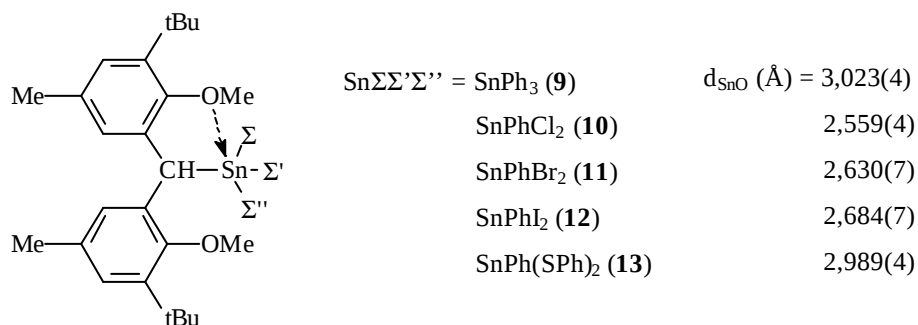


Schéma 6

II. 2. Les ligands tridentates O,C,O.

II. 2. 1. Les ligands 2,6-bis(alcoxyméthyl)phényle.

R. Jambor et col. ont développé l'utilisation des ligands pinces classiques $L^R [2,6-(CH_2OR)_2C_6H_3]$ ($R = Me$, **14-20** ; iPr , **21** ; tBu , **22**) pour obtenir divers composés de l'étain(IV) neutres^{11a} ou cationiques.^{11b}

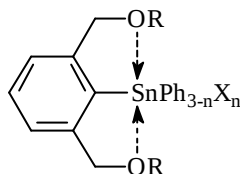
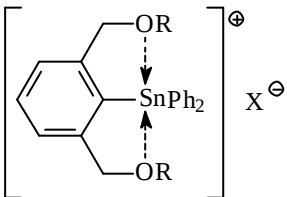
	$R = Me ; X = Cl ; n = 0$ (14)	$d_{Sn-O} (\text{\AA}) = 2,908(1) ; 2,966(1)$
	1 (15)	2,567(2) ; 2,993(2)
	2 (16)	2,619(1) ; 2,655(1)
	3 (17)	2,511(2) ; 2,557(2)
	iPr 1 (21)	2,475(1) ; 2,985(2)
	tBu 1 (22)	2,775(2) ; 2,882(2)
	$R = Me ; X = I$ (18)	$d_{Sn-O} (\text{\AA}) = 2,641(2) ; 2,991(2)$
	CF_3COO (19)	2,499(1) ; 2,794(2)
	CF_3SO_3 (20)	2,272(1) ; 2,301(2)

Schéma 7

Dans cette série de composés on observe une variation de la force des interactions $Sn^{IV} O$ en fonction :

- Des propriétés électroniques et la taille du substituant R sur l'oxygène (cas de $L^R SnPhCl_2$; **16, 18-20**) ;
- du nombre d'halogènes sur l'atome d'étain (cas de la série $L^{Me} SnPh_n X_{3-n}$; **14-17**) ;

Les géométries autour des atomes d'étain dans ces dérivés sont tétraédriques dans le cas du composés $L^{Me} SnPh_3$ (**14**) et $L^{Bu} SnPhCl_2$ (**22**), octaédrique dans le cas de $L^{Me} SnCl_3$ (**17**) et tétraédriques déformées [4+2] dans le cas de $L^{Me} SnPhCl_2$ (**16**), $L^{Me} SnPh_2 X$ ($X = Cl$, **15** ; I , **18**) et $L^{Pr} SnPhCl_2$ (**21**).

Contrairement à leurs analogues à ligands azotés N,C,N, les ligands à oxygène donneur O,C,O ne sont pas suffisamment donneurs pour permettre la formation directe des cations halogénés stables de type $[L^R\text{SnCl}_2]^+$. Pour obtenir de telles espèces il est nécessaire d'utiliser à la place des halogènes des groupements plus nucléofuges tels que CF_3COO^- ou CF_3SO_3^- (Schéma 8).

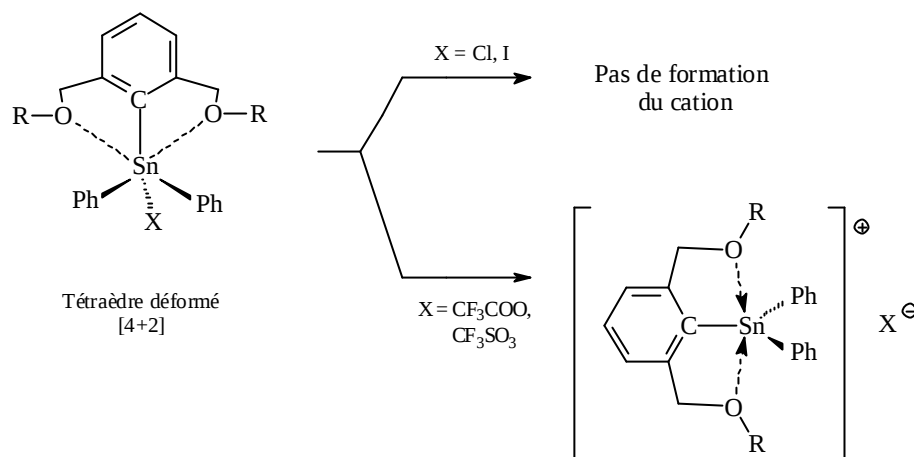
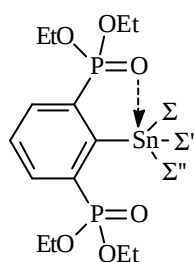


Schéma 8

II. 2. 2. Les ligands [4-tert-butyl-2,6-bis(di-alcoxyphosphinyl)]phényle

K. Jurkschat et col. ont développé l'utilisation de ligands L^R comportant deux fonctions anhydride d'ester phosphonique ($L^R = [4-t\text{Bu}-2,6-(\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2)_2-\text{C}_6\text{H}_2]^-$; $\text{R} = \text{Et}, i\text{Pr}$) pour accéder à des composés de l'étain(IV) à métal penta- et hexacoordonné (**23-28**). L'espèce cationique stable **29** n'a pu être obtenue qu'à partir du composé à ligand L^{Pr} (Schéma 9) ; le ligand L^{OEt} n'induit pas de stabilisation assez forte pour permettre la stabilisation d'une telle espèce cationique.^{6,12} Les dérivés stanniques porteurs de ce type de ligands se comportent exactement comme leurs analogues à ligand 2,6-bis(alcoxyméthyl)phényle (cf. § II.1. 1.).



$\text{SnSS'S''} = \text{SnPh}_3$ (23)	$d_{\text{Sn-O}} (\text{\AA}) = 3,006(4) ; 3,022(3)$
$\text{SnPh}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$ (24)	$2,939(2) ; 3,108(2)$
SnPhCl_2 (25)	$2,203(5) ; 2,278(6)$
SnPhF_2 (26)	$2,243(2) ; 2,244(2)$
$\text{SnF}_2(\text{OH})$ (27) (dimère)	$2,186(3) ; 3,364(3)$
SnCl_3 (28)	$2,221(3) ; 2,225(3)$

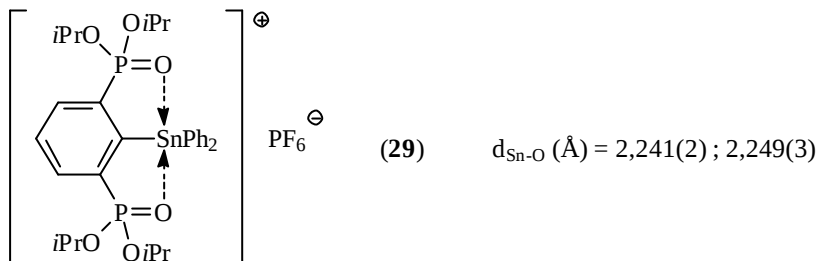
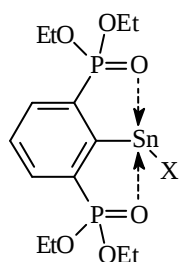


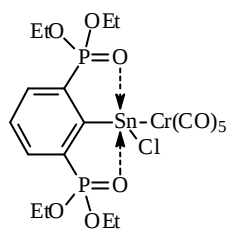
Schéma 9

Appliqué en 2000 aux espèces divalentes de l'étain, l'utilisation du ligand L^{OEt} à permis d'accéder à divers composés hétéroleptiques de l'étain(II) $\text{L}^{\text{OEt}}\text{SnX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{SiPh}_3$). à partir desquelles ces auteurs vont développer une série d'espèces hétéroleptiques (**30** et **31**) qui ont été structurellement caractérisées (Schéma 10).^{13a} En 2006 ces chercheurs étendent leur étude à diverses structures hétéroleptiques à ligand L^{Pr} (**32-36**) et polymétallées (Schéma 11).^{13b}

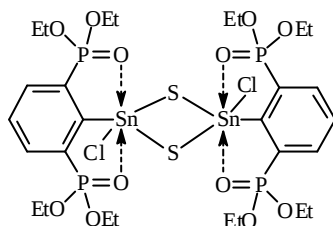


$\text{X} = \text{Cl}$ (30)	
SiPh_3 (31)	$d_{\text{Sn-O}} (\text{\AA}) = 2,543(3) ; 2,446(2)$

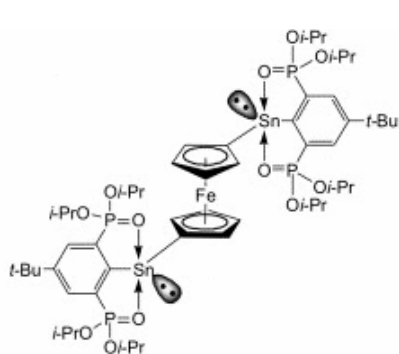
Schéma 10



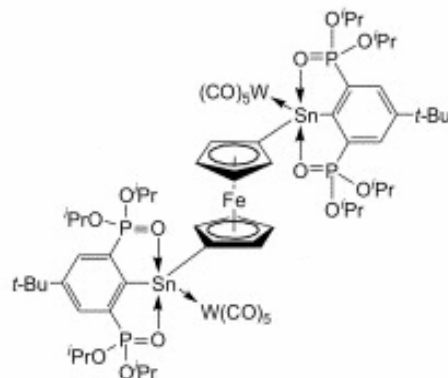
(32) $d_{\text{Sn-O}} (\text{\AA}) = 2,335(2) ; 2,354(2)$



(33) $d_{\text{Sn-O}} (\text{\AA}) = 2,260(3) ; 2,267(3)$



(34) $d_{\text{Sn-O}} (\text{\AA}) = 2,472(2) ; 2,491(2)$



(35) $d_{\text{Sn-O}} (\text{\AA}) = 2,366(4) ; 2,426(3)$



3, R = [4-*t*-Bu-2,6-{P(O)(O-*i*-Pr)₂}₂C₆H₂]

(36) $d_{\text{Sn-O}} (\text{\AA}) = 2,410(2) ; 2,412(2)$
2,386(3) ; 2,454(2)

Schéma 11

II. 3. Les ligands tétradentates O,C,O,O

D'une façon générale les structures à germanium ou étain heptacoordonnées sont rares ; seules sept structures faisant intervenir des O-chélations sont connues à ce jour. Il s'agit de composés à éléments du Groupe 14 trihalogénés et porteurs du ligand tris(2,6-diméthoxyphényl)méthyle dans le cas des dérivés stanniques **37-39**¹⁴ et du ligand tris(2-tert-butyl-6-méthoxyphényl)méthyle dans le cas des composés germaniés **40-43**¹⁵ (Schéma 12). Les interactions entre l'oxygène et le métal (Ge ou Sn) dans ces composés sont relativement faibles et pratiquement identiques.

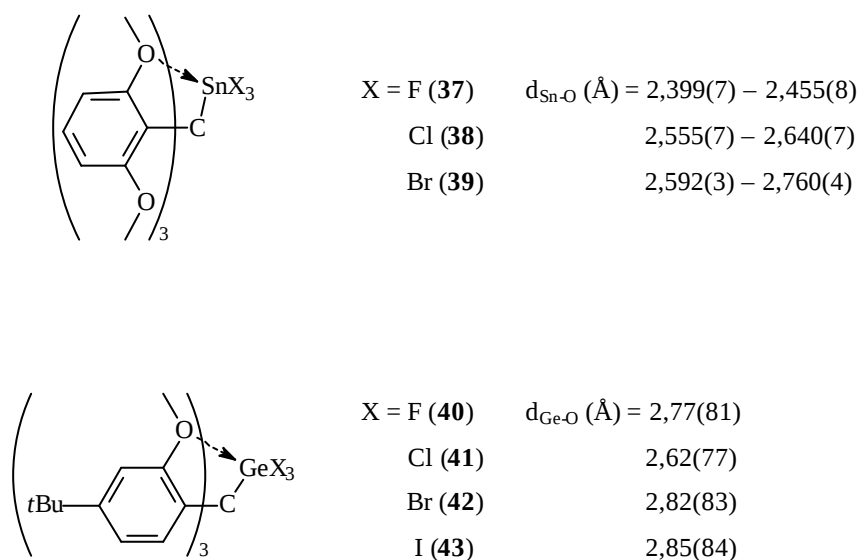


Schéma 12

Références

1. a) Shaw, B. L.; Moulton, C. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020.
b) Shaw B. L.; Crocker, C.; Errington, R. J.; McDonald, W. S.; Odell, K. J.; Goodfellow, R. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 498.
c) Shaw, B. L.; Errington, J.; McDonald, W. S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2312.
2. a) van Koten, G.; Albrecht, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750.
b) Singleton, J. T. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837. c) Milstein, D.; van der Boom, M. E. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759.
3. Chuit, C.; Corriu, J. P.; Reye, C.; Young, C. J. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371.
4. Holloway, E. C.; Melnik, M. *Main Group Met. Chem.* **1998**, 371.
5. a) Ding, Y.; Ma, Q.; Usön, I.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H. G. *J. Am. Chem. Soc.* 2002; **124**: 8542.
b) Ossig, G.; Meller, A.; Brönneke, C.; Müller, O.; Schäfer, M.; Herbst-Irmer, R. *Organometallics* 1997; **16**: 2116.
c) Veith, M.; Schillo, B.; Huch, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999; **38**: 182.
d) Kuchta, M. C.; Hahn, J. M.; Parkin, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999: 3559.
e) Jutzi, P.; Keitemeyer, S.; Neumann, B.; Stammler, A.; Stammler, H. G. *Organometallics* 2001; **20**: 42.
f) Jurkschat, K.; Peveling, K.; Schürmann, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003: 3563.
g) Ayers, A. E.; Dias, H. V. R. *Inorg. Chem.* 2002; **41**: 3259.
6. Jutzi, P.; Keitemeyer, S.; Neumann, B.; Stammer, A.; Stammer, H. G. *Organometallics* **2001**, *20*, 42.
7. Mehring, M.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Organometallics* **1998**, *17*, 1227.
8. a) Castel, A.; Rivière, P.; Cosledan, F.; Satgé, J.; Onyszchuk, M.; Lebuis, A. M. *Organometallics* **1996**, *15*, 4488.
b) Cosledan, F.; Castel, A.; Rivière, P.; Satgé, J. *Organometallics* **1998**, *17*, 2222.
9. Kano, N.; Goto, S.; Kawashima, T. *Organometallics* **2003**, *22*, 1152.
10. Dakternieks, D.; Jurkschat, K.; Tozer, R. *Organometallics* **1997**, *16*, 3696.

11. a) Jambor, R.; Dostál, L.; Ružicka, A.; Císarová, I.; Brus, J.; Holcapek, M.; Holocek, J. *Organometallics*, **2002**, *21*, 3996.
b) Kašná, B.; Jambor, R.; Dostál, L.; Ružicka, A.; Císarová, I.; Holocek, J. *Organometallics*, **2004**, *23*, 5300.
12. a) Mehring, M.; Löw, C.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 887.
b) Mehring, M.; Vrasidas, I.; Horn, D.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2001**, *20*, 887.
c) Peveling, K.; Henn, M.; Löw, C.; Mehring, M.; Schürmann, M.; Costisella, B.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2004**, *23*, 1501.
13. a) Mehring, M.; Löw, C.; Schürmann, M.; Uhlig, F.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2000**, *19*, 4613.
b) Henn, M.; Schürmann, M.; Mahieu, B.; Zanello, P.; Cinquantini, A.; Jurkschat, K. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1560.
14. Dostal, S.; Stoudt, S. J.; Fanwick, P.; Sereatan, W. F.; Kahr, B.; Jackson, J. E. *Organometallics* **1993**, *12*, 2284.
15. Iwanaga, K.; Kobayashi, J.; Kawashima, T.; Takagi, N.; Nagase, S. *Organometallics* **2006**, *25*, 3388.

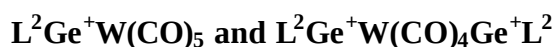
Chapitre I I

Complexes Germanium(I I)-tungstène $[L^2(X)Ge]_nW(CO)_{6-n}$
stabilisés par le ligand β -diiminate L^2 .

Vers les complexes cationiques $[L^2Ge^+]_nW(CO)_{6-n}$.

($L^2 = NPhC(Me)CHC(Me)NPh$; $n = 1$, $X = OTf$; $n = 2$, $X = Cl$)

In Search of Cationic Germanium(II)-Transition Metal Complexes



Saur, I. ; Garcia Alonso, S. ; Gornitzka, H. ; Lemierre, V. ; Chrostowska, A. ; Barrau, J.

Organometallics **2005**, 24, 2988.

Abstract

New germanium(II)-tungsten complexes $[L^2(X)Ge]_nW(CO)_{6-n}$ ($L^2 = NPhC(Me)CHC(Me)NPh$, $n = 1$, $X = OTf$ (**2**); $n = 2$, $X = Cl$ (**13**)) have been synthesized and characterized by X-ray crystallography. In compound **2** the triflate was found to be very weakly coordinating to the germanium in the solid state, and this result is confirmed by DFT calculations. All the spectroscopic data are consistent with the $L^2(X)Ge$ ligands being good s-donors and poor p-acceptors in these complexes, similar to the phosphine ligands in homologous R_3P -complexes. Starting from the chlorogermanium(II)-tungsten complexes ($L^2(Cl)Ge$) $_nW(CO)_{6-n}$ ($n = 1$ (**1**), $n = 2$ (**13**)), metathesis reactions with halide or weakly coordinating anions A^- ($A^- = TfO^-$, BPh_4^- , PF_6^-) have been investigated as a general approach to obtain the cationic germanium species $[L^2Ge^+]_nW(CO)_{6-n}$. In the case of $A^- = TfO^-$, spontaneous dissociation of the anion leading to an equilibrium between a neutral and a cationic tetracoordinated germanium species is observed in coordinating solvents. Treatment of $L^2(X)Ge$ with MX_3 ($M = Ga$, $X = Cl$; $M = In$, $X = I$) afforded the neutral complexes L^2MX_2 ($M = Ga$ (**7**) and In (**8**)) by ligand transfer reactions. The crystal structure of **8** was determined by X-ray structure analysis.

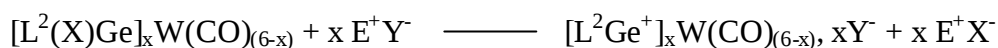
Introduction

During the last few years, the chemistry of stable homoleptic and heteroleptic divalent compounds of germanium¹ and of their transition metal complexes² has been the focus of considerable attention. A variety of such compounds have been reported, but very little has been published on cationic germanium(II) derivatives³ RGe^+ . Similarly, except the pioneering work of Filippou⁴ concerning the cationic germylidyne complex *trans*-[(MeCN)(dppe)₂W=Ge(?¹-Cp^{*})]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻, to our knowledge no other studies have dealt with cationic germanium(II)-transition metal complexes $\text{RGe}^+\text{M}'\text{L}_n$, probably because of the absence of suitable precursors.

Like cationic transition-metal phosphonium complexes, the analogous $\text{M}_{14}(\text{II})$ -transition metal complexes are of potential interest for many applications (e.g. as catalysts for cationic or ring-opening polymerizations) because of the possibility that the increased electrophilicity that results from the positive charge may enhance substrate coordination and activation. Ligands with nitrogen donors, particularly β -diketiminato ligands L^2 , are well-suited for stabilizing neutral germanium(II) species such as $\text{L}^2(\text{X})\text{Ge}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$)⁵ and the related complexes $\text{L}^2(\text{Cl})\text{GeY}$ ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$)⁶ and $\text{L}^2(\text{X})\text{GeM}'\text{L}_n$ ($\text{M}'\text{L}_n = \text{W}(\text{CO})_5$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$; $\text{M}'\text{L}_n = \text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{X} = \text{Cl}$)^{2h,j} as well as cationic germanium(II) derivatives L^2Ge^+ .³ⁱ

In a previous paper, we showed that the three-coordinate germanium compounds $\text{L}^2(\text{X})\text{Ge}$ are best described by a model structure corresponding to a divalent germanium species weakly coordinated with the halide group $\text{L}^2\text{Ge}^{+1/4}\text{X}^-$.^{5c} Following our work on the corresponding β -diketiminato halogermanium(II)-transition metal complexes $\text{L}^2(\text{X})\text{GeW}(\text{CO})_5$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$, $\text{L}^2 = \text{PhNC}(\text{Me})\text{CH}(\text{Me})\text{NPh}$)^{2j} we have sought to develop synthetic routes to the mono[cationic-germanium(II)] and bis[cationic-germanium(II)]-transition metal complexes $\text{L}^2\text{Ge}^+\text{W}(\text{CO})_5$ and $(\text{L}^2\text{Ge}^+)_2\text{W}(\text{CO})_4$, respectively.

In this paper, we describe the results of our first approach to the synthesis of these compounds, which involves replacement of the halide ligand in halogermanium(II)-transition metal complexes $[L^2(X)Ge]_xM'L_{n-x}$ through anion metathesis with the salts of weakly coordinating anions ($F_3CS(O)_2O^-$, BPh_4^- , PF_6^-) (Scheme 1).



$EY = AgOTf, NaBPh_4, AgPF_6, \dots$

$x = 1, 2$; $X = \text{halide}$

$L^2 = PhNC(Me)CHC(Me)NPh$

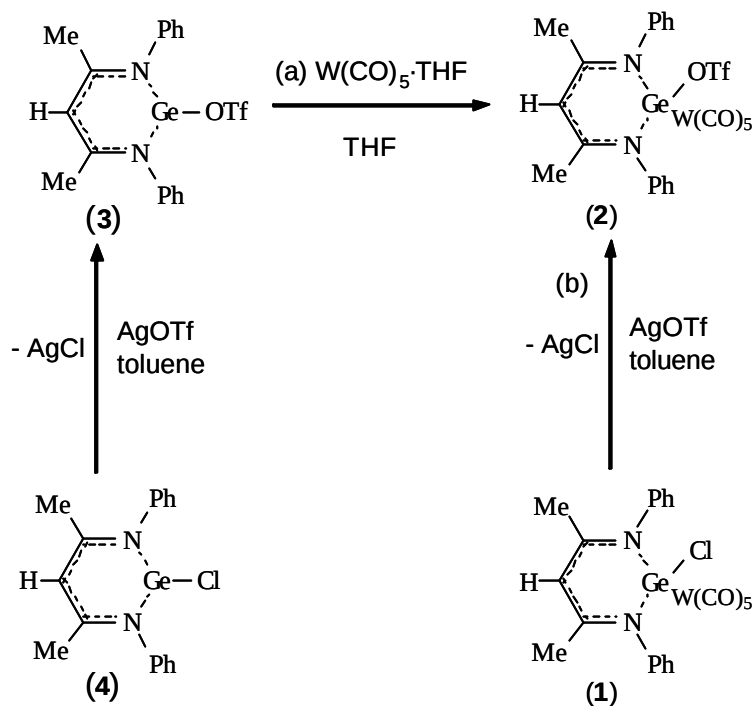
Scheme 1

Results and Discussion.

1. Attempted synthesis of $L^2Ge^+W(CO)_5$.

1. 1. $L^2(OTf)GeW(CO)_5$.

Our first attempts were directed at triflate-substituted germanium(II) complexes in search of evidence for dissociation of the triflate group (TfO^-), and so we examined the preparation of the triflate germanium(II)-tungsten complex $L^2(TfO)GeW(CO)_5$ (**2**). Two alternative synthetic methods were investigated (scheme 2): (i) treatment of photochemically produced $W(CO)_5 \cdot THF$ with the germanium(II) triflate $L^2Ge(OTf)$ (**3**) in THF (method a), and (ii) direct treatment of the germanium complex $L^2(Cl)GeW(CO)_5$ (**1**) with $AgOTf$ in toluene (method b).



Scheme 2

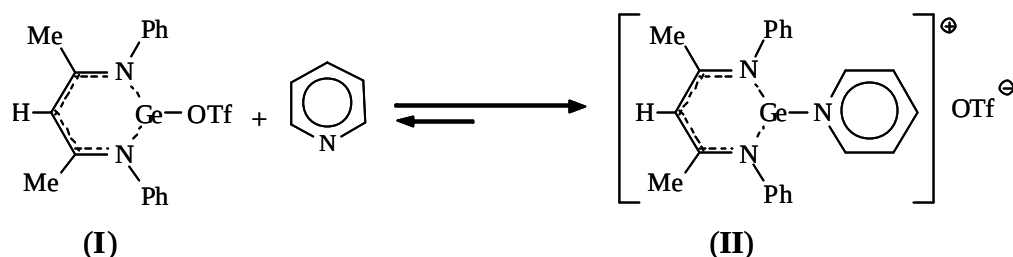
*a) $L^2(OTf)Ge$ (**3**).*

Compound **3** was obtained in high yield from a metathesis reaction between $L^2(Cl)Ge$ (**4**) and $AgOTf$ in toluene at room temperature, as a light- yellow air- and moisture-sensitive solid, soluble in polar and aromatic solvents.

The EI (70 eV) mass spectrum shows a base peak corresponding to $[L^2Ge]^+$; the presence of the molecular ion $M^{+ \cdot}$ with a relative intensity of 45 % suggests that the triflate group is relatively strongly bound to germanium, indicating some degree of ion pairing in the gas phase.

The chemical shifts of the methine and methyl groups in the 1H NMR spectrum ($CDCl_3$, $\delta_{Me} = 2.07$ ppm, $\delta_{CH} = 5.66$ ppm) lie slightly downfield from the corresponding resonances in the halides **4** and **5** ($L^2(X)Ge$, $X = Cl$ and I , respectively) ($CDCl_3$, $\delta_{Me} = 1.96$ (**4**), 2.05 (**5**); $\delta_{CH} = 5.39$ (**4**), 5.64 (**5**)).^{5a} This may be an indication of an increased positive charge on the germanium. The infrared spectrum (C_6D_6) exhibits several $\nu(CF_3SO_3)$ absorptions between 1368 and 1000 cm^{-1} ; the highest frequency band is the strongest, and is characteristic of a monodentate-covalently bound triflate ($\nu = 1365\text{-}1395\text{ cm}^{-1}$ for covalently bound triflate; $\nu = 1270\text{-}1280\text{ cm}^{-1}$ for ionic

bound triflate).⁷ Interestingly, two $\nu(SO_3)$ bands are observed at 1367.4 cm^{-1} (weak) and 1271.7 cm^{-1} (very strong) for **3** in pyridine solvent, suggesting an equilibrium between covalent and ionic forms.



Scheme 3

b) $L^2(TfO)GeW(CO)_5$

The tungsten complex $L^2(TfO)GeW(CO)_5$ (**2**) was obtained in good yields by both methods (a) and (b) (Scheme 2). Complex **2** is a yellow air- and moisture-sensitive solid, soluble in polar and aromatic solvents and insoluble in pentane. It has been fully characterized by 1H , ^{13}C and ^{19}F NMR, IR and mass spectroscopies.

The complex shows low thermal stability, as indicated by decomposition at its melting point of $119\text{--}123\text{ }^\circ\text{C}$ and by the EI (70 eV) mass spectrum, which displays a just-detectable molecular ion peak $[M]^{++}$ (intensity $< 0.1\%$ of the $[L^2Ge]^+$ base peak) in addition to fragmentations characteristic of such structures, such as facile successive losses of the carbonyl groups and loss of the weakly coordinating triflate group, giving rise to a strong peak due to the $[L^2GeW(CO)_5]^+$ ion.

The 1H , ^{13}C and ^{19}F NMR spectra of **2** feature signals with chemical shifts downfield from those of the germanium(II) compound **3**, suggesting diminution of the electronic density on the $L^2(TfO)Ge$ ligand due to bonding with the $W(CO)_5$ fragment. Compared to the halide complexes $L^2(X)GeW(CO)_5$ ($X = Cl$, **1** and $X = I$, **6**)^{2j} ($CDCl_3$: $d_{Me} = 2.02$ (**1**), 2.01 (**6**), 2.11 (**2**); $d_{CH} = 5.56$ (**1**), 5.82 (**6**), 5.85 (**2**) ppm), all the corresponding 1H NMR resonances due to the protons in **2** appear at downfield positions. This observation reflects the lower coordinating ability of the anion TfO^-

compared to Cl^- and I^- , suggesting that the triflate group is weakly bound to the germanium. The two ^{13}C NMR chemical resonances for the CO groups and three bands in the carbonyl region of the IR spectrum are characteristic of C_{4v} local symmetry around the tungsten in **2**.

The IR spectrum of the complex **2** determined in C_6D_6 or CDCl_3 solution contains a strong band at $\sim 1366\text{ cm}^{-1}$ (C_6D_6 : 1365.4 cm^{-1} ; CDCl_3 : 1366.5 cm^{-1}), which is in the typical range for a covalent triflate.⁷ As in the case of the starting material **3**, in pyridine solvent two bands were detected at 1379.1 cm^{-1} (weak) and 1274.0 cm^{-1} (very strong) in the $\nu(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ region; this is probably the result of an equilibrium between the pyridine-free neutral germanium(II)-tungsten complex and the corresponding pyridine-coordinated ionic complex, pushed toward the ionic side by the electron-releasing solvent. The equilibrium is not completely shifted to the ionic form; this is evident also from the ^1H NMR spectrum in pyridine- d_5 , which features two signals each (30/70 %) for the methine and methyl protons ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$: ^1H d_{Me} : 1.77, 2.11 ppm; d_{CH} : 5.12, 5.32 ppm).

Suitable crystals of **2** for crystallographic analysis were obtained from toluene at -35°C . The molecular structure is depicted in Figure 1, while the pertinent crystallographic data are given in Table 1.

The single crystal X-ray analysis of **2** reveals that in the solid state the molecular structure of **2** is very similar to that of **1**, with the germanium taking a distorted tetrahedral configuration (the sum of the $\text{N}(1)\text{-Ge-N}(1)\text{A}$, $\text{N}(1)\text{-Ge-O}(4)$, $\text{O}(4)\text{-Ge-W}$, $\text{W-Ge-N}(1)\text{A}$ bonds angles is 432.05°) and bound covalently to the triflate ligand. The geometry around the tungsten is nearly octahedral and the β -diketiminato ligand is symmetrically bound to the germanium atom. The Ge-W bond in **2** is shorter ($2.55\text{ \AA}$) than typical Ge-W single bonds ($2.59 - 2.67\text{ \AA}$)⁸ and is also slightly shorter than those in the halogenated complexes **1** and **6** (**1**: $2.57\text{ \AA}$; **6**: $2.57\text{ \AA}$),^{2j} which are among the shortest reported for compounds of the $\text{R}_2\text{GeW}(\text{CO})_5$ type.^{8,9} In comparison with the Ge-O distances ($2.020\text{-}2.48\text{ \AA}$) reported for $\text{R}(\text{TfO})\text{Ge}(\text{II})$ or $\text{R}_2(\text{TfO})(\text{S})\text{Ge}(\text{IV})$ compounds with very weakly binding triflate,^{4h,7b,10} the Ge-O bond distance in **2** ($2.04\text{ \AA}$) is slightly shorter and in the same range of that in $[(8\text{-MeO})\text{Np}]_2(\text{H})\text{Ge}(\text{IV})\text{OTf}$], where the germanium is weakly linked to the triflate anion ($1.99\text{ \AA}$).¹¹ This distance is

significantly longer than a covalent Ge-O bond (1.75-1.85 Å),¹² and appreciably shorter than the sum of the van der Waals radii (3.66 Å).¹³ The short Ge-W and the long Ge-O distances may be rationalized as resulting from the tetracoordination of the germanium, combined with d_p-s^* (GeO) p-donation from the tungsten to the $L^2(TfO)Ge$ germanium ligand (Ge-W multiple bond character), which is favoured by the high electronegativity of the triflate group. Accordingly, the $L^2(TfO)Ge$ moiety is seen by $W(CO)_5$ as a strong s-donor with weak p-acceptor capacity, but nevertheless superior to that postulated for the $L^2(X)Ge$ ligands in other known base-stabilized germylene-pentacarbonyl complexes $L^2(X)GeW(CO)_5$.^{2j}

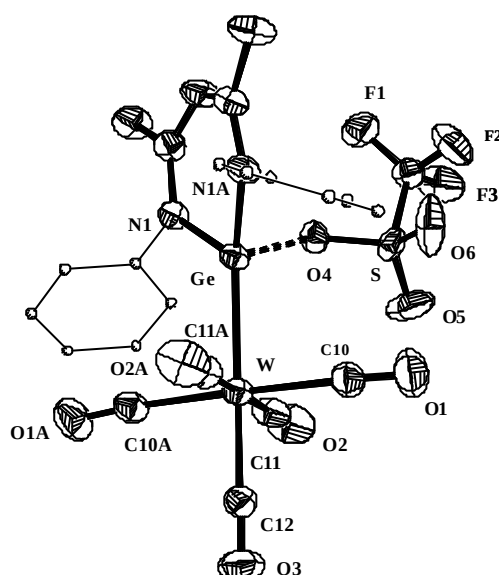


Figure 1 : Solid-state structure of $L^2(OTf)GeW(CO)_5$ (2) (ellipsoids are drawn 50 % probability level). Hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and bond angles (deg.): Ge-O(4) 2.044(7), Ge-N(1) 1.891(2), Ge-N(1A) 1.891(2), Ge-W 2.5473(5), W-C(12) 1.995(5), W-C(10) 2.044(3), W-C(11) 2.036(4), O(4)-S 1.475(9), S-O(5) 1.421(7), S-O(6) 1.421(9), C(12)-O(3) 1.142(6), C(10)-O(1) 1.135(4), C(11)-O(2) 1.135(4), N(1)-Ge-N(1A) 94.93(16), N(1)-Ge-O(4) 98.7(3), N(1A)-Ge-O(4) 86.8(3), N(1)-Ge-W 127.82(8), N(1A)-Ge-W 127.82(8), O(4)-Ge-W 110.6(3), Ge-W-C(12) 179.71(13), Ge-W-C(11) 88.51(10), Ge-W-C(10) 92.80(9).

Compounds	2	13
Empirical formula	C ₂₃ H ₁₇ F ₃ GeN ₂ O ₈ SW	C ₃₈ H ₃₄ Cl ₂ Ge ₂ N ₄ O ₄ W
Formula weight	794.95	1010.62
Crystal system	orthorhombic	monoclinic
Space group	Pnma	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions		
a, (Å)	16.970(2)	10.480(1)
b, (Å)	19.859(2)	9.542(1)
c, (Å)	9.587(10)	19.334(3)
β	-	2
V, (Å ³)	3230.7(6)	1881.5(4)
Z	4	2
D _{calc} , (Mg m ⁻³)	1.824	1.784
Reflections collected	17367	12712
Independent reflections	3405	3835
Parameters	356	234
R1 [I>2σ(I)]	0.0216	0.0275
wR2 [all data]	0.0539	0.0567
Largest difference peak and hole (e.Å ⁻³)	0.713 and -0.746	1.225 and -0.531

Table 1: Crystallographic Data for **2** and **13**.

To confirm the overall bonding situation of the triflate ligand in the compound **2** as derived from the X-ray results, we have performed DFT (B3LYP) theoretical calculations of geometrical parameters for the neutral and cationic model compounds **1'**, **2'** and **2''**, respectively (see Supporting Information).

The calculated geometrical parameters for **1'** are in good qualitative agreement with the available experimental data for the dihalogermanium(II)-tungsten complex **1**.^{2j} As expected, they show that the Ge-N and Ge-W bond lengths shorten and the N_1GeN_2 , N_1GeW and N_2GeW bond angles widen on going from the neutral molecule **1'** to the cationic species **2'** and the neutral **2''**, but less strongly for the latter one. For **2'** (optimized with C_{2v} symmetry), the germanium atom is sp^2 hybridized and the Ge-W bond length is predicted to be only 0.1 Å shorter than that calculated for **1'** and **2''**. It is noteworthy that the calculated structure of **2'** matches the experimental X-ray data for **2** very closely; for example, the experimental Ge- N_1 and Ge-W distances in **2** are 1.891 and 2.547 Å, respectively, while those calculated for **2'** are 1.901 Å and 2.538 Å, respectively. The experimental and calculated values of the various bond angles also agree well, the experimental values for **2** being closer to those calculated for the cation **2'** than for the neutral molecules **1'** or **2''**.

Considering the total natural charges provided by the NBO calculations (see Supporting Information), the negative charges on tungsten, the two nitrogen atoms and the C_8 carbon atom are modified as a result of the increase of the positive charge on germanium in **2'** compared to **1'**. This positive charge is stronger in **2''** mainly due to the more pronounced withdrawing effect of OTf substituent. In the cationic molecule **2'**, the negative charge on the C_8 atom is smaller than in the neutral compounds **1'** and **2''**, which is in agreement with the deshielding observed in the ^{13}C and 1H NMR spectra of **2** compared to those of **1**. As postulated from the X-ray results, the theoretical trends are indicative of a triflate anion that is very weakly bound to the germanium atom, and weak p-back-donation of tungsten to germanium.

It is also of interest to look at the electronic structure of the cationic tungsten complex **2'** in comparison with the previously studied germanium cation $[Ge(NHCH)_2CH]^+$,³ⁱ and examine the effect of tungsten-complexation on the nature and ordering of the molecular energy levels. The energies of the frontier orbitals in **2'** and their Molekel visualisation are shown in figure 2.

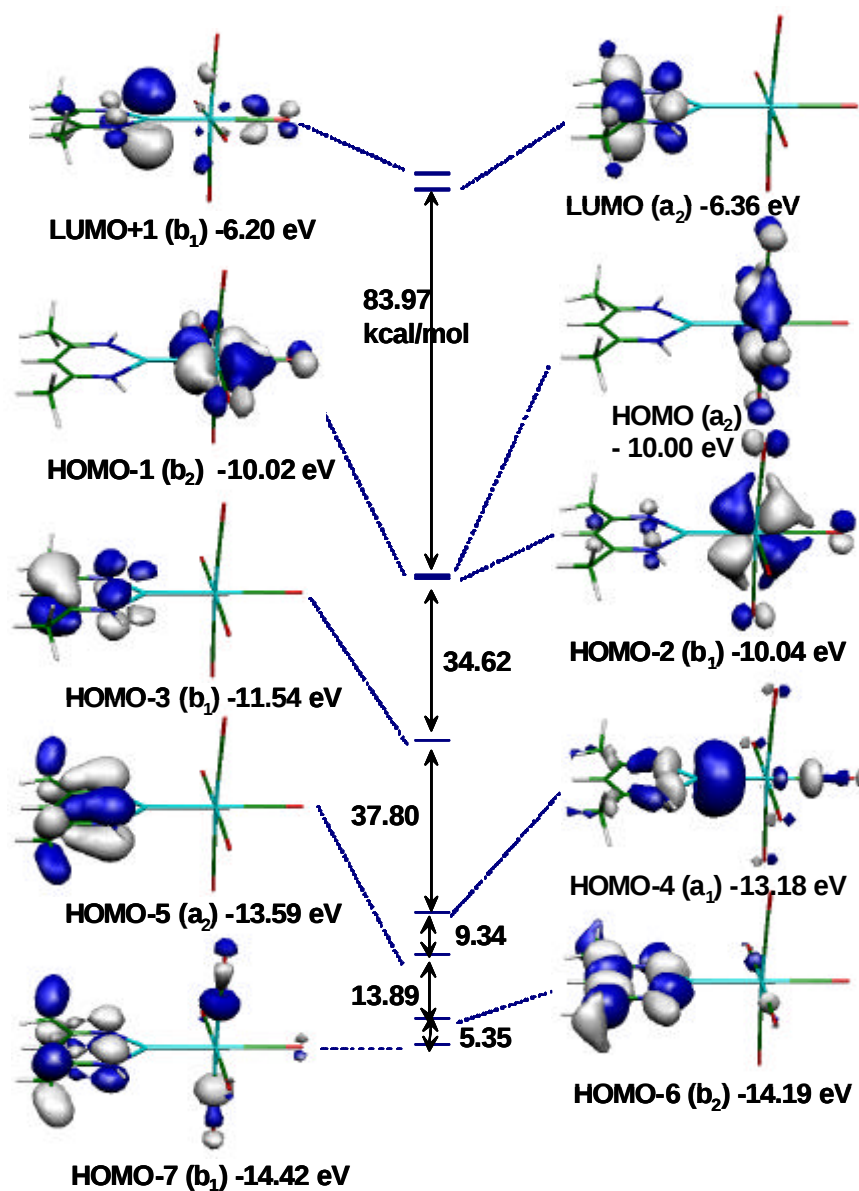


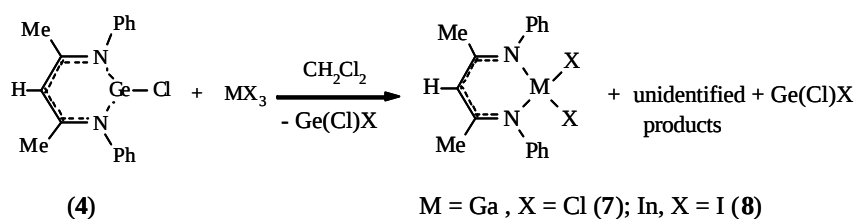
Figure 2. Calculated energies of the frontier molecular orbitals in 2' and their Molekel visualization.

The LUMO is associated with the G-N p^* orbital and lies only 3.69 kcal/mol lower than LUMO+1, which is localized mainly on the Ge 4p orbital. Thus, complexation of $[Ge(NHCMe)_2CH]^+$ to tungsten restores the unoccupied molecular orbital ordering observed for low-valent Al and Ga analogs.³ⁱ However, these results have to be taken with caution because of the considerable influence of the choice of basis set on the energies and nature of unoccupied MOs. The three highest occupied molecular orbitals (HOMO, HOMO-1 and HOMO-2) correspond to the a_2 , b_2 and b_1 molecular orbitals of the carbonyl groups, while the lower energy orbitals HOMO-3 to HOMO-7 correspond to HOMO - HOMO-4 in $[Ge(NHCH)_2CH]^+$.³ⁱ In **2'** HOMO-3 corresponds to the antibonding interaction between the bonding combination of the p nitrogen lone pairs delocalized in the Ge 4p orbital and the G-C p-bond, while the strongly stabilized HOMO-4 (antibonding with respect to the Ge-N bond, $\Delta E(\text{HOMO-3} - \text{HOMO-4}) = 37.8$ kcal) is associated mainly with the germanium lone pair coordinated to tungsten. It is noteworthy that the energy gap between the two corresponding orbitals in $[Ge(NHCMe)_2CH]^+$ (HOMO and HOMO-1 calculated with B3LYP/SDD) is only 22.75 kcal/mol. These results provide strong evidence for Lewis base behaviour of the germanium lone pair in these complexes.

1. 2 Reactions of $L^2(Cl)GeW(CO)_5$ with $GaCl_3$, $NaBPh_4$, $AgPF_6$.

Given the indication from the preceding results of some degree of ion pairing in the triflate complex **2**, we decided to attempt to abstract the chloride ions in **1** and **4** with MX_3 ($M = Ga$, $X = Cl$; $M = In$, $X = I$), $NaBPh_4$ or $AgPF_6$. Disappointingly, however, all these attempts were unsuccessful.

The reactions of **4** with MX_3 in dichloromethane afforded mainly the neutral gallium and indium compounds L^2MX_2 (**7**) and (**8**) resulting from ligand transfer reactions¹⁴ (Scheme 4).



Scheme 4

Compound **7** has been fully characterized by MS and ^1H , ^{13}C and ^{71}Ga NMR spectroscopies. The ^{71}Ga NMR spectrum of **7** (CDCl_3 , $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: $\delta = 246$ ppm) is in good agreement with the chemical shift observed for the analogous tetracoordinate vinamidin gallium complex.¹⁵ Hence the reactions of the germanium-tungsten complex **1** with MX_3 have not been studied for fear of obtaining of similar ligand-halogen exchange reactions. Compound **8** was isolated as a yellow powder by evaporation of a CH_2Cl_2 solution of **8** under reduced pressure. Crystals of **8** were obtained by crystallization from toluene at room temperature and the structure of **8** was determined crystallographically. The molecular structure of **8** is shown in Figure 3; selected bond lengths and angles are given in Table 2.

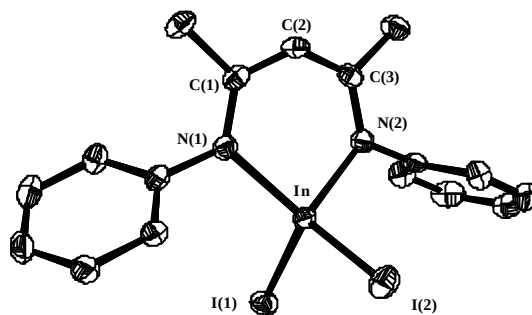


Figure 3 : Solid-state structure of $L^2(\text{I})_2\text{In}$ (**8**) (ellipsoids are drawn 50 % probability level). Hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and bond angles (deg.): In-I(1) 2.6723(3), In-I(2) 2.6861(3), In-N(1) 2.119(2), In-N(2) 2.113(2), N(2)-C(3) 1.340(4), C(2)-C(3) 1.396(4), C(2)-C(1) 1.403(4), N(1)-C(1) 1.343(4), N(1)-In-N(2) 93.34(9), N(1)-In-I(1) 113.84(7), N(1)-In-I(2) 114.45(7), N(2)-In-I(1) 111.31(7), N(2)-In-I(2) 108.95(7).

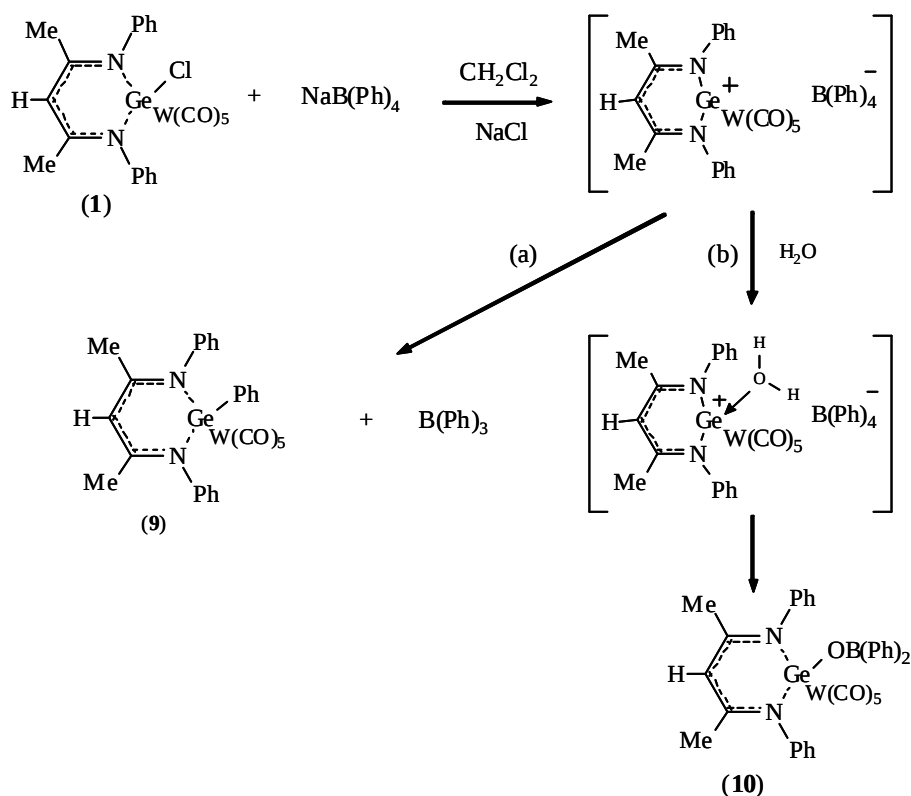
Compound	8
Empirical formula	$C_{17}H_{17}I_2InN_2$
Formula weight	617.95
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/c$
Unit cell dimensions	
a, (Å)	13.924(1)
b, (Å)	9.798 (1)
c, (Å)	14.103(1)
β	2
V, (Å ³)	1919.7(2)
Z	4
D _{calc} , (Mg m ⁻³)	2.138
Reflections collected	10920
Independent reflections	3883
Parameters	201
R1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0217
wR2 [all data]	0.0557
Largest difference peak and hole (e.Å ⁻³)	0.934 and -0.798

Table 2: Crystallographic Data for **8**

The structure consists of discrete monomeric molecular units with a distorted tetrahedral geometry at In. The L^2 ligand is coordinated in an approximately symmetrical fashion. The InNCCCN fragment is almost planar, the indium and carbon C(2) distances from the N(1)C(1)C(3)N(2) plane being 0.286 Å and 0.137 Å, respectively; the sum of the angles at each nitrogen atom is close to 360 °. The In-N distances (2.11, 2.12 Å) are in the range normally observed for In-N bonds in tetracoordinate indium complexes incorporating N,N' -bidentate monoanionic ligands,¹⁶

and as expected, are slightly shorter than those in pentacoordinated indium complexes containing two *N,N'*-bidentate ligands¹⁷ and considerably shorter than the In-N distances (average 2.49 Å) in Lewis acid-base adducts.¹⁸ The In-I distances (2.67, 2.69 Å) are in the normal range for tricoordinate or tetracoordinate indium compounds.^{19,16b} The structural features are quite similar to those recently reported for the sterically encumbered iodide indium derivatives $\text{Dipp}_2\text{nacnacInI}_2$;^{16b} the most noticeable differences are in the N(1)-In-N(2) and I(1)-In-I(2) angles, which are wider in **8**, and in the C(3)N(2) ring, which is closer to planar in **8**. The ^1H - and ^{13}C NMR spectra are very similar to those of **7**, indicating that the methyl and phenyl groups are equivalent, probably as a result of a fluxional process in solution.

The reaction of **1** with NaBPh_4 in dichloromethane resulted in a mixture of the novel germanium(II) tungsten complexes $\text{L}^2(\text{Ph})\text{GeW}(\text{CO})_5$ (**9**) and $\text{L}^2(\text{Ph}_2\text{BO})\text{GeW}(\text{CO})_5$ (**10**). These results are rationalized in Scheme 5.



Scheme 5

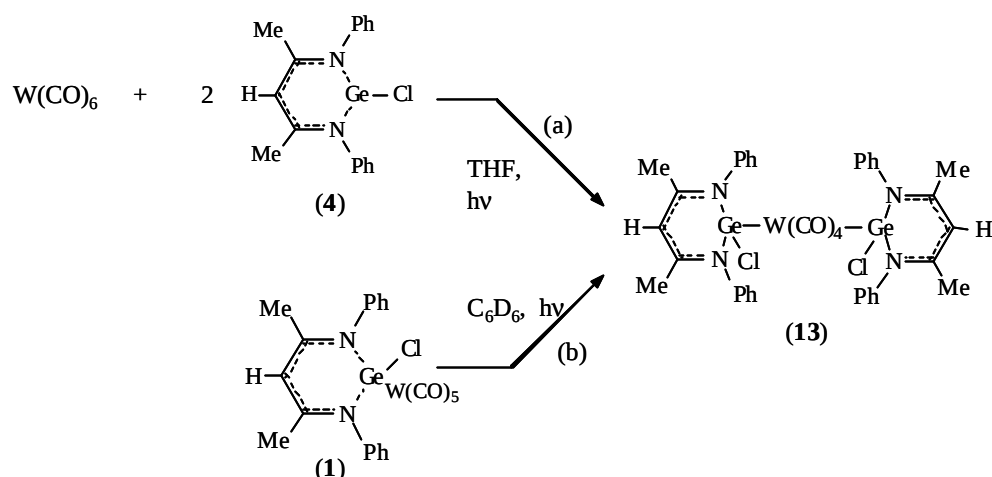
The cationic species $[L^2Ge^+W(CO)_5]$ is likely formed first, and then reacts by competing phenyl group transfer from BPh_4^- to the germanium center (leading to **9**; (a)) and hydrolysis to form complex **10** (b). This rationale is supported by the fact that, in boron chemistry, phenyl group transfers from BPh_4^- to metal^{20,21} and even germanium^{3h} centers are extremely common, as are protodeboronation reactions (cleavage of a B-C bond by a protic reagent).²¹ However, the exact mechanism for the formation of **10** is uncertain since we cannot exclude the possibility of initial hydrolysis of the boron compound $NaBPh_4$ to afford $Ph_2B(OH)$, which may then react directly with $L^2(Cl)GeW(CO)_5$.

The reactivity of $AgPF_6$ with **1** was also examined in a final attempted metathetisis reaction. This resulted in a complicated mixture of products, of which the hydrolysis products $L^2H^+PF_6^-$ (**11**) and $L^2GeOP(O)F_2$ (**12**) were the only compounds that we were able to identify.

2. Attempt of synthesis of $L^2Ge^+[W(CO)_4]Ge^+L^2$

2. 1. $[L^2(Cl)Ge]_2W(CO)_4$

As for the monocation $L^2Ge^+W(CO)_5$, we sought to obtain the dication species $[L^2Ge^+]_2W(CO)_4$ by a similar synthetic approach, namely abstraction of the halide X^- ligand from the trinuclear bis(germanium(II))-tungsten complex $L^2(X)GeW(CO)_4Ge(X)L^2$. In order to investigate these reactions we first synthesized the chloride disubstituted tungsten complex $[L^2(Cl)Ge]_2W(CO)_4$ (**13**) by irradiation of a mixture of two equiv. of $L^2(Cl)Ge$ and one equiv. of $W(CO)_6$ in THF (Scheme 6, method a). Compound **13** was also obtained in 35 % yield by direct irradiation of $L^2(Cl)GeW(CO)_5$ in THF (Scheme 6, method b).



Scheme 6

Complex **13** is a yellow solid insoluble in pentane, and slightly soluble (less than **1**), in polar solvents. The ^1H , ^{13}C NMR and IR spectra showed that the two $\text{L}^2(\text{Cl})\text{Ge}$ fragments are equivalent, and are thus consistent with a *trans*-structure (Table 1). The ^1H and ^{13}C NMR spectra of complex **13** showed different chemical shifts for the signals of the β -diiminate ligand relative to those of the monosubstituted germanium(II)-tungsten compound (**1**).^{2j} The chemical shifts of the signals corresponding to the methine and methyl protons appear at higher field compared to the corresponding resonances in **1** (CDCl_3 , $d_{\text{CH}} = 5.38$ (**13**), 5.56 (**1**); $d_{\text{CH}_3} = 1.88$ (**13**), 2.02 (**1**) ppm).^{2j} The ^{13}C spectrum shows the characteristic chemical shifts of the carbon atom of the β -diketiminate ligand, shifted slightly up-field from those in the spectrum of **1** (CDCl_3 , $d_{\text{CH}} = 101.11$ (**13**), 101.58 (**1**); $d_{\text{CH}_3} = 24.81$ (**13**), 24.60 (**1**) ppm). Only one carbonyl resonance is observed (CDCl_3 $d_{\text{CO}} = 200.96$ ppm), indicative of D_{4h} symmetry at the tungsten atom (*trans*-geometry). In the carbonyl region of the IR spectrum, only one strong band characteristic of D_{4h} symmetry at the tungsten, is observed; this band appears at significantly lower frequencies ($\nu_{\text{CO}} = 1898 \text{ cm}^{-1}$) than the corresponding bands for $\text{L}^2(\text{Cl})\text{GeW(CO)}_5$ ($\nu_{\text{CO}} = 2072, 1984, 1943 \text{ cm}^{-1}$).^{2j}

It is interesting to note that formation of $cis[L^2(Cl)Ge]_2W(CO)_4$ was not observed, contrary to what has been reported in the cases of $[(salen)Sn]_2W(CO)_4$ ($salen = 2,2'$ -N,N'-bis(salicylidene)-ethylenediamine)^{2h} and $(carbene)_2W(CO)_4$ complexes.²²

The structure of **13** was unambiguously established by single-crystal X-ray diffraction. Compound **13** is the first digermanium(II)-tungsten complex to be structurally characterized. Suitable crystals of **13** were obtained in chloroform at room temperature. The molecular structure of **13** is depicted in Figure 4, while the crystallographic data are reported in Table 1.

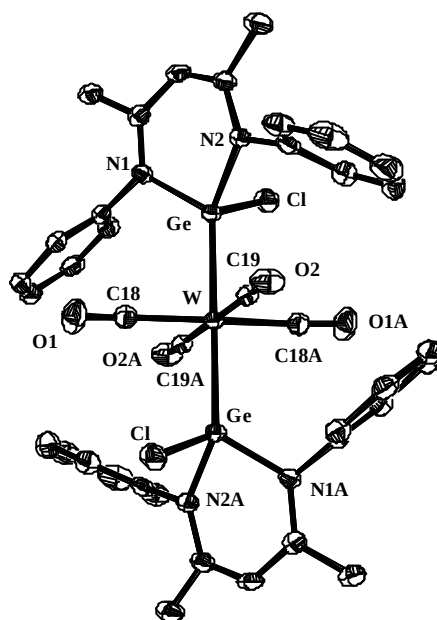
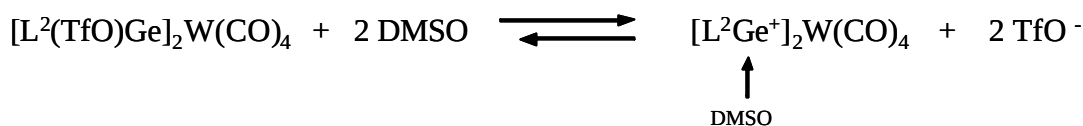


Figure 4. Solid-state structure of $[L^2(Cl)Ge]_2W(CO)_4$ (**13**) (ellipsoids are drawn 50% probability level). Selected bond lengths (Å) and bond angles (deg.): Ge-Cl = 2.8880(10), Ge-N(1) 1.937(3), Ge-N(2) 1.930(3), Ge-W 2.5125(4), W-C(18) 2.016(4), W-C(18A) 2.016(4), W-C(19) 2.026(4), W-C(19A) 2.026(4), C(18)-O(1) 1.153(5), C(19)-O(2) 1.153(4), N(1)-Ge-N(2) 93.11(13), N(1)-Ge-Cl 95.41(9), N(2)-Ge-Cl 93.41(9), N(1)-Ge-W 126.14(9), N(2)-Ge-W 125.57(9), Cl-Ge-W 115.15(3), Ge-W-C(18) 94.44(11), Ge-W-C(18A) 85.56(11), Ge-W-C(19) 93.64(10), Ge-W-C(19A) 86.36(10).

The molecular structure confirms the monomeric nature of **13** and the *trans* orientation of the two $L^2(Cl)Ge$ fragments. Compound **13** is achiral, with the inversion centre located at the tungsten atom. In each $L^2(Cl)Ge$ moiety of the trinuclear complex **13** the germanium adopts a distorted tetrahedral geometry; the geometry around the tungsten is nearly octahedral. The N(1)-Ge-N(2) angles observed in the two $L^2(Cl)Ge$ fragments (93.11°), are slightly smaller than those observed in $L^2(Cl)GeW(CO)_5$ (93.90°).^{2j} The Ge-W bond distances (2.51 Å) are shorter than those observed in the corresponding monosubstituted $L^2(X)GeW(CO)_5$ complexes (X = Cl, I: 2.57 Å; X = OTf: 2.55 Å), indicating that the strength of the interaction between the tungsten and the germanium atom is slightly influenced by the number of ligands on the transition metal. The Ge-N (1.93 Å, 1.94 Å) and Ge-Cl (2.29 Å) bond lengths are in the same range as those in the $L^2(Cl)GeW(CO)_5$ complex (Ge-N: 1.92 Å, 1.93 Å; Ge-Cl: 2.26 Å). The W-C_{cis} (2.02 - 2.03 Å) and the C-O_{cis} (1.15, 1.15 Å) bond lengths are also nearly identical to those in the dinuclear $L^2(X)GeW(CO)_5$ complexes (X = Cl, I, OTf). As postulated for the monosubstituted complexes $L^2(X)GeW(CO)_5$,^{2j} these data are consistent with an unsaturated character (hyperconjugative $d_w-s^*(GeCl, GeN)$, $d_w-p^*(CN)$) of the Ge-W units, and underline the strong s-donor and the weak p-acceptor (poorer than CO) nature of the $L^2(Cl)Ge$ ligand towards tungsten.

2. 2 Reactions of $[L^2(Cl)Ge]_2W(CO)_4$ with AgOTf

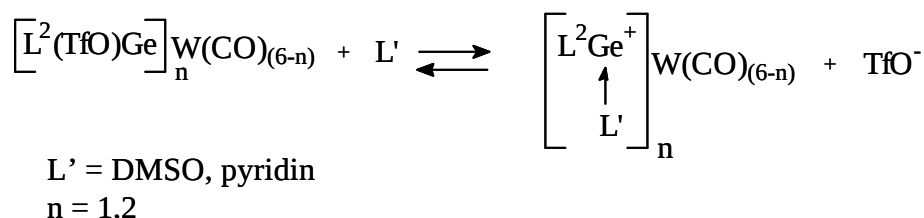
Complex **13** reacts with AgOTf in toluene at room temperature to yield a yellow, air-sensitive solid (**14**) that is insoluble in $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , pentane and toluene, but is soluble in DMSO. The 1H NMR spectrum of **14** in DMSO- d_6 is similar to that of **2** in pyridine, showing two signals for the methine and methyl groups of the β -diketimate ligand ($d_{CH} = 5.57, 5.92$; $d_{CH_3} = 2.03, 2.30$ ppm). In addition, evidence for the presence of ionic triflate is given by the IR spectrum in DMSO- d_6 solution, which reveals a strong $\nu(SO_3)$ vibration mode at 1271.4 cm^{-1} characteristic of ionic triflate, and a weak vibration at 1370.5 cm^{-1} corresponding to covalently bound triflate (Scheme 7).



Scheme 7

Conclusion

As a general approach to the synthesis of highly reactive cationic germanium species, we have carried out a study of halide abstraction reactions from the mono- and bis(substituted)germanium(II)-tungsten complexes $[L^2(X)Ge]_nW(CO)_{6-n}$. The metathesis reactions investigated demonstrate that the classical « weakly coordinating » anions TfO^- , BPh_4^- , PF_6^- are not useful for the synthesis of such germanium cations. In effect, while BPh_4^- , PF_6^- are not stable towards germanium, the triflate was found to be weakly coordinating to germanium in the solid state and in neutral or polar solvents; interestingly, however, the weakness of the interaction results in spontaneous dissociation of the TfO^- ligand in coordinating solvents, giving an equilibrium mixture of neutral and ionic tetracoordinated complexes (Scheme 8).



Scheme 8

Further studies focusing on anions that are larger and even more weakly coordinating than those investigated in this work are currently in progress, keeping in mind that as the anion becomes more weakly coordinating and less nucleophilic, the halide complexes $[L^2(X)Ge]_nW(CO)_{6-n}$ will not be useful precursors to $[L^2Ge^+]_nW(CO)_{6-n}$ cations. Consequently, the alkoxygermanium(II)tungsten complexes $[L^2(OR)Ge]_nW(CO)_{6-n}$ are being investigated as precursors of these cations *via* their reactions with boron compounds. In the course of this work, several new stable mono- and trans-disubstituted germanium(II)-tungsten carbonyl complexes have been prepared and structurally characterized. The Ge-W bond lengths observed in these complexes are among the shortest that have been observed; this indicates that the heteroleptic divalent species $L^2(X)Ge$ ($X = \text{halide, TfO}^-$) in these complexes behave as σ -donors with weak hyperconjugative p -acceptor character.

It is interesting to note a few analogies between the P-W bonds in some phosphorus - tungsten complexes and the Ge-W bonds studied in the present work. Complexes of the type $R_3P \cdot W(CO)_5$ are tetracoordinate phosphorus compounds, but physical and chemical evidences suggest that in these compounds the P-W bond is not a pure donor bond, but rather possesses some double bond character depending on the R group. The molecular structures and carbonyl stretching frequencies of the β -diketimate germanium(II)- and the related phosphine-tungsten complexes of general formula $L'_nW(CO)_{6-n}$ are compared in Table 3.

Each of the five $L'W(CO)_5$ and both $L'^2W(CO)_4$ complexes are isostructural around tungsten. For each of these complexes, the $W-C_{trans}$ distance is shorter than the $W-C_{cis}$ distance. These observations are in accord with the notion that W-C p bonding is more pronounced for the W-CO bond is *trans* to L' when the latter is a weaker p -acceptor than CO. Both the $W-C_{cis}$ and the $W-C_{trans}$ distances vary little with the nature of L' in these complexes. Consequently, the p -acceptor character of the $L^2(X)Ge$ ligand in the complexes **1**, **2**, **6** and **13** seems comparable or slightly weaker than that of the phosphine ligand in complexes **15-17**. In addition the CO stretching frequencies are closely similar in the Ge(II)- and related P-W complexes. This suggests an almost identical back-donation from the tungsten atom to the carbonyl ligands in

these complexes, consistent with the view that the $L^2(X)Ge$ and R_3P phosphine ligands possess weak and nearly identical p-acceptor capacities.

$L'_nW(CO)_{6-n}$		W-E ^a	W-C _{trans}	W-C _{cis}	IR
$Ph_3PW(CO)_5$	(15) 23a,b	2.545(1)	2.006(5)	2.033(5)	2072, 1980, 1942 ^β
$Cl_3PW(CO)_5$	(16) 23b,c	2.378(4)	2.020(20)	2.033(12)	2094, 1994, 1980 [?]
$L^2(Cl)GeW(CO)_5$	(1)	2.567(1)	1.995(5)	2.038(1)	2072, 1984, 1943 ^d
$L^2(I)GeW(CO)_5$	(6)	2.571(1)	1.978(8)	2.036(1)	2071, 1984, 1945 ^e
$L^2(TfO)GeW(CO)_5$	(2)	2.547(1)	1.995(5)	2.040(4)	2062, 1974, 1932 ^d
$[L^2(Cl)Ge]_2W(CO)_4$	(13)	2.513(1)	-	2.021(4)	1898 ^d
$(Ph_3P)_2W(CO)_4$	(17) ²⁴	2.479(1)	-	2.041(1)	1886 [?]

^a: E = P or Ge, ^β: cyclohexane, [?]: cyclopentane, ^d: chloroforme, ^e: tetrahydrofurane, [?]: dichloromethane

Table 3: Average bond distances in Å and IR, ν_{CO} in cm^{-1} for $L'_nW(CO)_{6-n}$ complexes.

Experimental Section

General procedures and materials.

All manipulations were carried out under an argon atmosphere with the use of standard Schlenk and high-vacuum line techniques. Solvents were distilled from conventional drying agents and degassed twice prior to use.²⁵ $L^2(Cl)Ge$ (**4**) and $L^2(Cl)GeW(CO)_5$ (**1**) were prepared according to the previously reported methods.^{5a,2j} 1H NMR spectra were recorded on a Brüker AC 80 spectrometer operating at 80.13 MHz (chemical shifts are given in ppm (d) relative to Me_4Si) and ^{13}C spectra on a AC-250 spectrometer operating at 62.9 MHz. $^{19}F\{^1H\}$ and $^{31}P\{^1H\}$ NMR spectra were recorded on a Brüker AC-200 spectrometer operating at 188.3 and 81.02 MHz respectively. $^{71}Ga\{^1H\}$ NMR spectra were recorded on a Brüker AC 300 WB spectrometer operating at 91.531 MHz; chemical shifts are given in ppm (d) relative to $[Ga(H_2O)_6]^{3+}$. Mass spectra were recorded on a Nermag R10-10H or a Hewlett Packard 5989 instrument operating in the electron impact mode at 70 eV, and samples were contained in glass capillaries under argon. IR spectra were obtained on a Perkin-Elmer 1600 FT-IR spectrometer. Irradiations were carried out at 25 °C using a low-pressure mercury immersion lamp in a quartz tube. Melting points were measured on a hot-plate microscope apparatus from Leitz Biomed. Elemental analyses (C, H, N) were performed by the Microanalysis Laboratory of the Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse.

Theoretical calculations were performed with the Gaussian 98 program.²⁶ The density functional theory was used with the hybrid exchange functional B3LYP.²⁷ Calculations were realized with the SDD basis set, which adopts the Dunning/Huzinaga valence double zeta basis set for the first row atoms²⁸ and the Stuttgart/Dresden²⁹ effective core potential basis set of the others. Geometry optimisations were followed by frequency calculations in order to verify that the stationary points obtained are true minima. For NBO calculations and Molekel visualizations, see references 30 and 31, respectively.

Synthesis of $L^2(OTf)GeW(CO)_5$ (2).

(a) A tetrahydrofuran solution (60 ml) of $W(CO)_6$ (510 mg, 1.45 mmol) was irradiated for 2h. CO was eliminated by bubbling of argon in the reaction mixture for 15 min and then a tetrahydrofuran solution (30 ml) of $L^2(OTf)Ge$ (684 mg, 1.45 mmol) was slowly added at room temperature. The mixture was stirred for 2h. The volatile materials were removed under reduced pressure to obtain **2** as a yellow solid (75 % yield, 863 mg). (b) A toluene solution (15 ml) of $L^2(Cl)GeW(CO)_5$ (80 mg, 0.12 mmol) was added to a suspension of AgOTf (30 mg, 0.12 mmol) in toluene (10 ml). The reaction mixture was then stirred at room temperature in the absence of light for 1 h and filtered. The volatile materials were removed under reduced pressure to yield **2** as a yellow solid (80 % yield, 76 mg). Crystallization from toluene at - 30 °C gave yellow crystals of **2**. Mp: 119-123 °C (dec.). IR: ($CHCl_3$) ν = 2062.4, 1973.9, 1932.3 (CO), 1366.5 (OTf); (C_6D_6) ν = 2079.3, 1986.2, 1943.1 (CO), 1365.4 (OTf); (C_5H_5N) ν = 2063.8, 1934.4, 1920.5 (CO), 1379.1, 1274.0 (OTf) cm^{-1} . 1H NMR (C_6D_6): d 1.58 (s, 6H, CH_3), 5.24 (s, 1H, CH), 6.93 - 7.29 (m, 10H, C_6H_5). 1H NMR ($CDCl_3$): d 2.11 (s, 6H, CH_3), 5.85 (s, 1H, CH), 7.19 - 7.51 (m, 10H, C_6H_5). 1H NMR (C_5D_5N): d 1.77 (s, 6H, CH_3), 2.11 (s, 6H, 2 CH_3), 5.12 (s, 1H, CH), 5.32 (s, 1H, CH), 7.20 - 7.55 (m, 20H, C_6H_5). ^{13}C NMR (C_6D_6): d 24.02 (s, CH_3), 103.83 (s, CH), 121.4 (s, CF_3), 127.57 (s, *m*-aryl-C), 128.13 (s, *p*-aryl-C), 129.09 (s, *o*-aryl-C), 141.54 (s, C_{ipso}), 169.53 (s, C-N), 194.64 (s, CO), 197.41 (s, CO). ^{19}F NMR (C_6D_6): d -1.65 (s, CF_3). MS: m/z = 794 $[M]^+$, 766 $[M - CO]^+$, 645 $[M - OTf]^+$. Anal. Calcd. for $C_{23}F_3GeH_{17}N_2O_8SW$, (794.95): C, 34.75; H, 2.16; N, 3.52. Found: C, 34.68; H, 2.08; N, 3.47 %.

Synthesis of $L^2(OTf)Ge$ (3).

A toluene solution (10 ml) of L^2GeCl (189 mg, 0.53 mmol) was slowly added to a suspension of AgOTf (136 mg, 0.53 mmol) in toluene (10 ml). The reaction mixture was then stirred at room temperature in the absence of light for 1 h and filtered. The volatile materials were removed under reduced pressure to yield **3** as a yellow solid (75 % yield, 188 mg). Mp: 146-155 °C (dec.). IR: ($CHCl_3$) ν = 1378.7 (OTf); (C_6D_6) ν

= 1367.7 (OTf); (C₅H₅N) ? = 1367.4, 1271.7 (OTf) cm⁻¹. ¹H NMR (C₆D₆): d 1.44 (s, 6H, CH₃), 4.98 (s, 1H, CH), 6.95 - 7.42 (m, 10H, C₆H₅). ¹H NMR (CDCl₃): d 2.07 (s, 6H, CH₃), 5.66 (s, 1H, CH), 7.33 - 7.39 (m, 10H, C₆H₅). ¹³C NMR (C₆D₆): d 23.88 (s, CH₃), 103.45 (s, CH), 119.8 (s, CF₃), 129.49 (s, *m*-aryl-C), 129.96 (s, *p*-aryl-C), 131.02 (s, *o*-aryl-C), 142.44 (s, C_{ipso}), 168.82 (s, C-N). ¹⁹F NMR (C₆D₆): d - 2.03 (s, CF₃). MS: *m/z* = 472 [M]⁺, 323 [M - OTf]⁺. Anal. Calcd. for C₁₈F₃H₁₇N₂O₃SGe, (470.996): C, 45.90; H, 3.64; N, 5.95. Found: C, 45.95; H, 3.70; N, 5.92 %.

Synthesis of L²Ga(Cl)₂ (7).

A dichloromethane solution (5 ml) of L²GeCl **4** (421 mg, 1.17 mmol) was added to a suspension of GaCl₃ (206 mg, 1.18 mmol) in dichloromethane (5 ml) at -78 °C. The reaction mixture was warmed to room temperature for 2 h. After filtration and removal of the solvent under reduced pressure, **7** was obtained as a yellow solid (50 % yield, 228 mg). Mp: 165-170 °C (dec.). ¹H NMR (CDCl₃): d 1.92 (s, 6H, CH₃), 5.10 (s, 1H, CH), 7.12 - 7.42 (m, 10H, C₆H₅). ¹³C NMR (CDCl₃): d 23.66 (s, CH₃), 97.19 (s, CH), 126.26 (s, *m*-aryl-C), 127.21 (s, *p*-aryl-C), 129.47 (s, *o*-aryl-C), 142.93 (s, C_{ipso}), 170.09 (s, C-N). ⁷¹Ga NMR (CDCl₃): d 245.8. MS: (EI) *m/z* = 390 [M]⁺. Anal. Calcd. for C₁₇H₁₇N₂GaCl₂, (389.95): C, 52.36; H, 4.39; N, 7.19. Found: C, 52.26; H, 4.40; N, 7.25 %.

Synthesis of L²In(I)₂ (8).

A dichloromethane solution (8 ml) of L²GeCl **4** (352 mg, 0.98 mmol) was added to a suspension of InI₃ (486 mg, 0.98 mmol) in dichloromethane (8 ml) at -78 °C. The reaction mixture was warmed to room temperature for 2 h. After filtration and removal of the solvent under reduced pressure, **8** was obtained as a yellow solid (52 % yield, 315 mg). Crystallization from toluene at room temperature gave yellow crystals of **8**. Mp: 136-138 °C (dec.). ¹H NMR (C₆D₆): d 1.48 (s, 6H, CH₃), 4.55 (s, 1H, CH), 7.03 - 7.11 (m, 10H, C₆H₅). ¹³C NMR (C₆D₆): d 24.03 (s, CH₃), 97.62 (s, CH),

125.44 (s, *m*-aryl-C), 126.06 (s, *p*-aryl-C), 129.64 (s, *o*-aryl-C), 146.02 (s, C_{ipso}), 169.56 (s, C-N). MS: $m/z = 618, [M]^+, 491 [M - I]^+$. Anal. Calcd. for C₁₇H₁₇N₂InI₂, (617.926): C, 33.04; H, 2.77; N, 4.53. Found: C, 32.97; H, 2.65; N, 4.51 %.

Reaction of $L^2(Cl)GeW(CO)_5$ (1**) with NaBPh₄.**

A dichloromethane solution (10 ml) of $L^2(Cl)GeW(CO)_5$ (257 mg, 0.377 mmol) was added to a suspension of NaB(Ph)₄ (129 mg, 0.377 mmol) in dichloromethane (5 ml) at room temperature. The reaction mixture was refluxed during 1 day and then filtered. The volatile materials were removed under reduced pressure to obtain a yellow solid (290 mg). The ¹H NMR and mass spectra of the crude product showed the presence of **9** and **10** in addition to minor unidentified products. ¹H NMR and MS data for **9** and **10** were extracted from spectra of the mixture:

9: $L^2(Ph)GeW(CO)_5$. ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.98 (s, 6H, CH₃), 5.30 (s, 1H, CH), 7.18 - 7.69 (m, 15H, C₆H₅). MS: $m/z = 722 [M]^+, 694 [M - CO]^+, 638 [M - 3CO]^+, 582 [M - 5CO]^+$.

10: $L^2(B(Ph)_2O)GeW(CO)_5$. ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.99 (s, 6H, CH₃), 5.31 (s, 1H, CH), 7.20 - 7.76 (m, 20H, C₆H₅). MS: $m/z = 826 [M]^+, 742 [M - 3CO]^+, 686 [M - 5CO]^+$.

Reaction of $L^2(Cl)GeW(CO)_5$ (1**) with AgPF₆.**

A dichloromethane solution (10 ml) of $L^2(Cl)GeW(CO)_5$ **1** (350 mg, 0.513 mmol) was added to a suspension of AgPF₆ (130 mg, 0.513 mmol) in dichloromethane (5 ml) at room temperature and in the absence of light. The reaction mixture was stirred for 1h at room temperature and then filtered. **11** crystallised as yellow needles after the solution stood at room temperature for 2 days. The volatile materials in the remaining solution were removed under reduced pressure to yield a yellow solid crude product (180 mg), the ¹H, ¹⁹F, ³¹P NMR and mass spectra of which indicated to consist of ca. 2:3 molar mixture of **11** and **12** in addition to minor unidentified products.

11: $(L^2H_2)^+(PF_6)^-$. ^{31}P NMR (CD_3CN): 143.6 (hept, $^1J_{PF} = 707$ Hz). ^{19}F NMR (CD_3CN): 7.81 (d, $^1J_{FP} = 707$ Hz). 1H NMR (80.13 MHz, CD_3CN): d 2.54 (s, 6H, CH_3), 5.54 (s, 1H, CH), 7.07 - 7.49 (m, 10H, C_6H_5), 8.93 (s, 2H, NH).

12: $L^2GeOP(O)F_2$. ^{31}P NMR (CD_3CN): -22.1 (t, $^1J_{PF} = 978$ Hz). ^{19}F NMR (CD_3CN): -0.54 (d, $^1J_{FP} = 979$ Hz). 1H NMR (CD_3CN): d 2.01 (s, 6H, CH_3), 5.63 (s, 1H, CH), 7.04 - 7.46 (m, 10H, C_6H_5). MS: $m/z = 424 [M]^+$.

Synthesis of $[L^2(Cl)Ge]_2W(CO)_4$ (13**).**

(a) A mixture of L^2GeCl **4** (998 mg, 2.79 mmol) and $W(CO)_6$ (490 mg, 1.40 mmol) in tetrahydrofuran (60 ml) was irradiated for 4h. CO was eliminated by bubbling of argon in the reaction mixture for 15 min. The volatile materials were removed under reduced pressure; subsequent addition of pentane and filtration afforded crude **13** as a yellow solid (70 % yield, 992 mg). Recrystallization from chloroform at room temperature gave yellow crystals of **13**.

(b) A C_6D_6 solution (2 ml) of $L^2(Cl)GeW(CO)_5$ **1** (50 mg, 0.07 mmol) was irradiated for 3h. The solution turned maroon and a black solid appeared. After filtration, the solution was determined to be a mixture of **1** (65 %) and **13** (35 %).

13: Mp: 190 - 205 °C (dec.). IR ($CHCl_3$) $\nu = 1897.8$ cm^{-1} (CO). 1H NMR ($CDCl_3$): d 1.88 (s, 12H, CH_3), 5.38 (s, 2H, CH), 7.22 - 7.42 (m, 20H, C_6H_5). 1H NMR (C_6D_6): d 1.45 (s, 12H, CH_3), 4.96 (s, 2H, CH), 7.20 - 7.48 (m, 20H, C_6H_5). ^{13}C NMR ($CDCl_3$): d = 24.81 (s, CH_3), 101.11 (s, CH), 127.73 (s, *m*-aryl-C), 129.49 (s, *p*-aryl-C), 129.72 (s, *o*-aryl-C), 143.18 (s, C_{ipso}), 166.82 (s, C-N), 200.96 (s, CO). MS: $m/z = 358 [M - L^2Ge(Cl) - W(CO)_4]^+$. Anal. Calcd. for $C_{38}H_{34}N_4O_4Cl_2Ge_2W$, (1010.62): C, 45.16; H, 3.39; N, 5.54. Found: C, 45.20; H, 3.42; N, 5.62 %.

Reaction of $[L^2(Cl)Ge]_2W(CO)_4$ with AgOTf.

A toluene suspension (10 ml) of $(L^2(Cl)Ge)_2W(CO)_4$ **13** (177 mg, 0.18 mmol) was added to a suspension of AgOTf (93 mg, 0.36 mmol) in toluene (10 ml).

The reaction mixture was then stirred at room temperature for 1 h and filtered. The brown precipitate was dissolved in DMSO (AgCl precipitate) and the solution was analysed by 1H NMR and IR spectroscopy (52 % yield, 116 mg). IR: (d_6 - DMSO) ν = 1271.4 (OTf), 1370.5 (OTf), 1904.4 (CO) cm^{-1} . 1H NMR (d_6 - DMSO): δ 2.03 (s, 6H, CH_3), 2.30 (s, 6H, CH_3), 5.57 (s, 1H, CH), 5.92 (s, 1H, CH), 7.07 - 7.50 (m, 20H, C_6H_5). MS: (EI) m/z = 472 $[M - L^2Ge(OTf)W(CO)_4]^+$.

X-ray Crystal Structure Determination of Compounds 2, 8 and 13.

Crystal data for **2**, **8** and **13** are presented in Table 1. All data were collected at low temperatures (- 80°C) on a Brüker-AXS CCD 1000 diffractometer with Mo Ka radiation (λ = 0.71073 Å). The structures were solved by direct methods by means of SHELXS-97³² and refined with all data on F^2 by means of SHELXL-97.³³ All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The hydrogen atoms of the molecules were geometrically idealized and refined using a riding model.

Supporting Information Available:

CIF files for the structures reported in this paper. 1H -, ^{13}C - $\{^1H\}$ - and ^{19}F - $\{^1H\}$ NMR (C_6D_6) and IR data for compounds **2**, **3** and **13**. Cartesian coordinates and Total Natural Charge of compounds **1'**, **2'** and **2''**. See any current masthead page for ordering information and web access instructions.

Acknowledgements

AC and VL acknowledge the Conseil Régional d'Aquitaine for financial support for VL.

References

- (1) **Recent reviews:** (a) Köhl, O. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 411. (b) Barrau, J.; Rima, G. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178, 593. (c) Dias, H.V.R.; Wang, Z.; Jin, W. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 67. (d) Driess, M.; Grützmacher, H. *Angew. Chem.* **1996**, 108, 900; *Angew. Chem. Ed. Engl.* **1996**, 35, 827. (e) Neumann, W. P. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 311. (f) Lappert, M. F.; Rowe, R. S. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 100, 267. (g) Satgé, J. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 121.
- (2) For reviews see: (a) Brooks, E.; Cros, H. R. *J. Organomet. Chem. Rev.* **1970**, A6, 227. (b) Veith, M.; Recktenwald, O. *Top. Curr. Chem.* **1982**, 104, 1. (c) Petz, W. *Chem. Rev.* **1986**, 86, 1019. (d) Lappert, M. F.; Rowe, R. S. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 100, 267. (e) Jastrzebski, J. T. B.; van Koten, G. Intramolecular Coordination in Organotin Chemistry; *Adv. Organomet. Chem.* **1993**, 35, 241. (f) Jurkschat, K. *Organometallics* **2000**, 19, 4613. (g) Agustin, D.; Rima, G.; Gornitzka, H.; Barrau, J. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5492. (h) Agustin, D.; Rima, G.; Gornitzka, H.; Barrau, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 693. (i) Bibal, C.; Mazière, S.; Gornitzka, H.; Couret, C. *Organometallics* **2002**, 21, 2940. (j) Saur, I.; Rima, G.; Miqueu, K.; Gornitzka, H.; Barrau, J. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 672, 77.
- (3) (a) Harrison, P. G. In *Comprehensive Coordination Chemistry*; Wilkinson G. Gillard, D.; McCleverty, J. A. Eds.: Pergamon: Oxford, **1987**, 3, 183. (b) Jutzi P. *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, 26, 217. (c) Jutzi, P.; Kohl, F.; Hofmann, P.; Krüger, C.; Tsay, Y. H. *Chem. Ber.* **1980**, 113, 757. (d) Kohl, F. X.; Dickbreder, R.; Jutzi, P.; Müller, G.; Huber, B. *J. Organomet. Chem.* **1986**, C43, 309. (e) Kohl, F. X.; Dickbreder, R.; Jutzi, P.; Müller, G.; Huber, B. *Chem. Ber.*, **1989**, 122, 871. (f) Reger, D. L.; Coan, P. S. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 258. (g) Steiner, A.; Stalke, D. *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 4846. (h) Dias, H. V. R.; Wang, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4650. (i) Stender, M.; Phillips, A. D.; Power, P. P. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5314. (j) Winter, J. G.; Portius, P.; Kociok-Köhn, G.; Steck, R.; Filippou, A. C. *Organometallics* **1998**, 17, 4176.

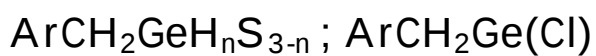
- (4) Filippou, A. C.; Philippopoulos, A. I.; Schnakenburg, G. *Organometallics* **2004**, 23, 4503.
- (5) (a) Akkari, A.; Byrne, J. J.; Saur, I.; Rima, G.; Gornitzka, H.; Barrau, J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 622, 190. (b) Chrostowska, A.; Lemierre, V.; Pigot, T.; Pfister-Guillouzo, G.; Saur, I.; Miqueu, K.; Rima, G.; Barrau, J. *Main Group Met. Chem.* **2002**, 25, 469. (c) Saur, I.; Miqueu, K.; Rima, G.; Gornitzka, H.; Barrau, J.; Lemierre, V.; Chrostowska, A.; Sotiropoulos, J. H.; Pfister-Guillouzo, G. *Organometallics* **2003**, 22, 3143. (d) Ayers, A. E.; Klapötke, T. M.; Dias, H. V. R. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1000. (e) Ding, Y.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H. G.; Power, P. P. *Organometallics* **2001**, 20, 1190. (f) Ding, Y.; Hao, H.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H. G. *Organometallics* **2001**, 20, 4806. (g) Ding, Y.; Ma, Q.; Roesky, H. W.; Herbst-Irmer, R.; Uson, I.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H. G. *Organometallics* **2002**, 21, 5216.
- (6) (a) Ding, Y.; Ma, Q.; Usön, I.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8542. (b) Saur, I.; Miqueu, K.; Rima, G.; Gornitzka, H.; Barrau, J.; *Organometallics* **2003**, 22, 1106.
- (7) (a) Lawrance G. A. *Chem. Rev.* **1986**, 86, 17. (b) Lee, K. E.; Arif, A. M.; Gladysz, J. A. *Organometallics* **1991**, 10, 751.
- (8) (a) Figge, L. K.; Carroll, P. J.; Berry, D. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1996**, 35, 435. (b) Ueno, K.; Yamagushi, K.; Ogino, H. *Organometallics*, **1999**, 18, 4468. (c) Renner, G.; Kircher, P.; Huttner, G.; Rutsch, P.; Heinze, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 879.
- (9) (a) Jutzi, P.; Hampel, B.; Stroppel, K.; Angermud, K.; Hofmann, P. *Chem. Ber.* **1985**, 118, 2789. (b) Jutzi, P.; Hampel, B.; Hursthouse, B. M.; Howes, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 299, 19. (c) Du Mont, W. W.; Lange, L.; Pohl, S.; Saak, W. *Organometallics* **1990**, 9, 1395. (d) Huttner, G.; Weber, U.; Sigwarth, B.; Scheidstger, O.; Lang, H.; Zsolnai, L. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 282, 331.
- (10) (a) Ayers, A. E.; Dias, H. V. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3259. (b) Dias, H. V. R.; Wang, Z. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3890.
- (11) Cosledan, F.; Castel, A.; Rivière, P.; Satgé, J. *Organometallics* **1998**, 17, 2222.
- (12) Baines, K. M.; Stibbs, W. G. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 145, 157.
- (13) Chauvin, R. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 9194.

- (14) Agustin, D.; Rima, G.; Gornitzka, H.; Barrau, J. *Organometallics* **2000**, *19*, 4276.
- (15) Kuhn, N.; Fahl, J.; Fadis, S.; Steimann, M.; Henkel, G.; Maulitz, A. H. *Z. Anorg. All. Chem.* **1999**, 625, 2108.
- (16) (a) Delpech, F.; Guzei, I. A.; Jordan, R. F. *Organometallics* **2002**, *21*, 1167. (b) Stender, M.; Eichler, B. E.; Hardman, N. J.; Power, P. P.; Prust, J.; Noltemeyer, M.; Roesky, H. W. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2794.
- (17) Dias, H. V. R.; Jin, W. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6546.
- (18) (a) Cowley, A. H.; Gabbai, F. P.; Isom, H. S.; Decken, A.; Culp, R. D. *Main Group Chem.* **1995**, *1*, 9. (b) Schumann, H.; Görlitz, F. H.; Suub, T. D.; Wassermann, W. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 3. (c) Kümmel, C.; Meller, A.; Noltemeyer, M. *Z. Naturforsch*, 51b, **1996**, 209.
- (19) (a) Meller, A.; Kümmel, C.; Noltemeyer, M. *Z. Naturforsch* 51b, **1996**, 107. (b) Godfrey, S. M.; Kelly, K. J.; Kramkowski, P.; McAuliffe, C. A; Pritchard, R. G. *Chem. Comm.* **1997**, 1001.
- (20) Strauss, S. H. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927 and references there in.
- (21) Odon, J. D. Non-cyclic three and four coordinated Boron Compounds in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Ed. Sir Wilkinson 6, Stone, F. G. A., Abu, E. W. Pergamon Press, Ptd Oxford **1982**, *1*.
- (22) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Pye, P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2160.
- (23) (a) Bancroft, G. M.; Dignard-Bailey, L.; Puddephatt, R. J. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3675. (b) Aroney, M. J.; Buys, I. E.; Davies, M. S.; Hambley, T. W. *J. Chem. Soc. Daltons. Trans.* **1994**, 2827. (c) Davies, M. S.; Pierens, R. K.; Aroney, M. J. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*, 141.
- (24) Hirsivaana, L.; Haukka, M.; Pursiainen, J. *Inorg. Chem. Comm.* **2000**, *3*, 508.
- (25) Perrin, D. D.; Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, New York, **1985**.
- (26) Gaussian 98, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratman, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.;

- Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R.; Fox, D. J.; Keith, D. T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Narayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A.; *Gaussian 98, Revision A.7*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- (27) (a) Becke, A. D. *Phys. Rev.* **1998**, 38, 3098. (b) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648. (c) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev.* **1988**, B37, 785.
- (28) Dunning Jr, T. H.; Hay, P. J. in *Modern Theoretical Chemistry*, Ed. H. F. Schaefer III, Vol. 3 (Plenum, New York, **1976**) 1-28.
- (29) (a) Fuentealba, P.; Preuss, H.; Stoll, H.; Szentpaly, L. V. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 89, 418. (b) Cao, X. Y.; Dolg, M. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2002**, 581, 139.
- (30) (a) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. J. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899. (b) Foster, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7211.
- (31) S; Portmann, H. P. Luthi MOLEKEL: An Interactive Molecular Graphics Tool. *Chimia*, **2000**, 54, 766.
- (32) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467.
- (33) Sheldrick, G. M. SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.

Chapitre III

Espèces du Germanium(IV) et du Germanium(II)
stabilisées par le ligand 2-méthoxybenzyle :



(Ar = 2-(MeO)C₆H₄ ou 5-Cl-2-(MeO)C₆H₃ ; n = 0 et 3, S = X, Me, Ph, OMe ;
n = 1, S = X, Me, Mes, OMe, OTf ; n = 2, S = Cl)

Introduction

L'aptitude des éléments de la colonne 14 de la classification périodique à former des composés à basse- ou hypercoordinences est maintenant bien documentée et diverses revues traitent de ces coordinences non usuelles.^{1,2}

L'analyse de cette littérature montre qu'à côté de l'utilisation de ligands encombrants, l'utilisation de divers ligands polydentates a permis, ces dernières années, la stabilisation et l'étude de nombreux composés à E_{44} hypercoordonné ou à bas degré de coordination.

Dans la plupart des cas la stabilisation de telles molécules a été réalisée grâce à des ligands à groupements amino (N-chélation) ; seules quelques structures O-chélatées ont été rapportées.³

Pour stabiliser diverses espèces divalentes du germanium à bas degré de coordination nous avons envisagé dans ce travail d'utiliser le ligand 2-méthoxybenzyle ; ce ligand possède une fonction éther Ph-O-R , donc un ligand dont l'oxygène, par suite de sa conjugaison avec le cycle aromatique, présente plutôt une hybridation sp^2 -p que sp^3 .

Notre objectif étant l'obtention d'espèces divalentes nous avons tout d'abord envisagé d'obtenir directement les (2-méthoxybenzyl)(chloro)- et di(2-méthoxybenzyl)germylènes $\text{ArCH}_2(\text{Cl})\text{Ge:}$ et $(\text{ArCH}_2)_2\text{Ge:}$ ($\text{Ar} = 2-(\text{MeO})\text{C}_6\text{H}_4$), par la méthode classique de synthèse des benzylgermaniums par alcoylation du germanium par réaction de métathèse des organolithiens ou organomagnésiens sur les liaisons Ge-X . Ainsi le magnésien ArCH_2MgBr a été confronté à température ambiante dans le THF à $\text{GeCl}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

Nous n'avons pu par cette méthode obtenir les germylènes attendus ; par contre on isole, dans tous les cas, une phase solide dont l'analyse par spectroscopie de masse montre qu'il s'agit d'un mélange (sous forme de cluster) ArCH_2GeCl , ArMgCl , GeCl_2 et dérivés non identifiés.

Le seul dérivé qui puisse être isolé par cristallisation à -30°C dans le THF est le germanate $\text{Cl}_3\text{Ge},\text{MgCl}(\text{THF})_5,\text{THF}$ (Figure 1).

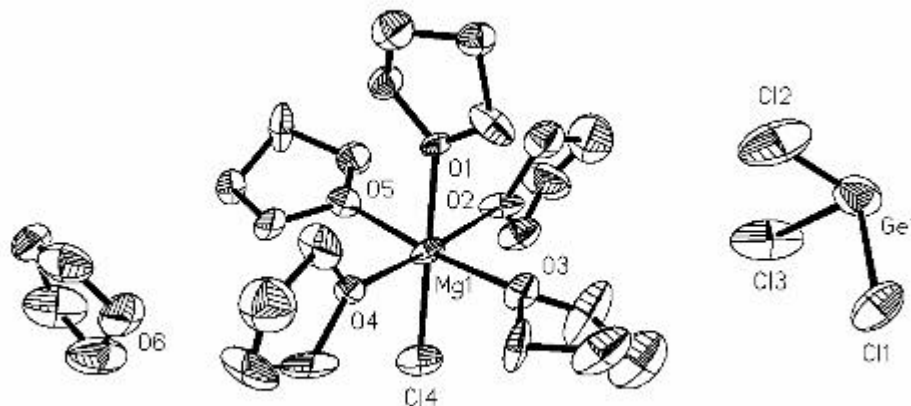


Figure 1: longueurs caractéristiques en Å de $\text{Cl}_3\text{Ge},\text{MgCl}(\text{THF})_5,\text{THF}$: $\text{Ge}(1)\text{Cl}(1)\sim\text{Ge}(1)\text{Cl}(2)\sim\text{Ge}(1)\text{Cl}(3)$ 2,28(1) Å ; $\text{Mg}(1)\text{Cl}(4)$ 2,38(1) Å ; $\text{Mg}(1)\text{O}(1)$ 2,18 ; $\text{Mg}(1)\text{O}(2)\sim\text{Mg}(1)\text{O}(3)\sim\text{Mg}(1)\text{O}(4)\sim\text{Mg}(1)\text{O}(5)$ 2,10(1).

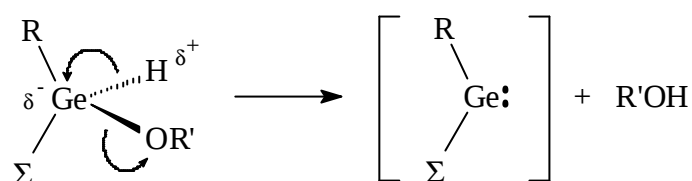
Ce composé ionique provient vraisemblablement d'une interaction $\text{Cl}_2\text{Ge}\dots\text{MgCl}_2$ via un intermédiaire de type $\text{Cl}_2\text{Ge}\dots\text{Cl}\dots\text{Mg}(\text{THF})_5(\text{Cl})$. La structure cristalline aux rayons X démontre que la séparation entre les ions $(\text{GeCl}_3)^-$ et $(\text{MgCl})^+$ est importante puisque le cation $(\text{MgCl})^+$ est entouré par 5 molécules de THF ; on observe également la présence d'une molécule de THF non coordonnée dans l'unité asymétrique. Cet environnement induit la stabilité particulière de ce germanate ; sa manipulation hors du milieu THF se traduit par une décomposition quasi immédiate. La très forte instabilité de ce type de système est probablement à l'origine du fait que celui-ci soit un des rares germanates monomères $(\text{X}_3\text{Ge})^-$ structurellement identifiés à ce jour.^{4,5}

La longueur de la liaison Ge-Cl dans l'anion $(\text{GeCl}_3)^-$ est comparable à celles observées pour les sels $\text{Rb}^+\text{GeCl}_3^-$ ⁴ et $[(\text{NN})(\text{Cl})\text{Ge}^+]\text{GeCl}_3^-$.⁵

Les paramètres crystallographiques ($d_{\text{Mg-Cl}} = 2,38$ Å ; $d_{\text{Mg-O}} = 2,10$ Å) du cation $[\text{Mg}(\text{THF})_5\text{Cl}]^+$ sont tout à fait conformes à ceux précédemment rapportés pour $[\text{Mg}(\text{THF})_5\text{Cl}][\text{Cu}_5(\text{viph})_4\text{Br}_2]$.⁶

Ces résultats nous ont donc incité à rechercher une autre méthode de synthèse de l'espèce divalente $\text{ArCH}_2\text{Ge}(\text{Cl})$.

Il a été établi que contrairement à leurs analogues siliciés, les organohalogénoalcoxygermanes $\text{RGe}(\text{Cl})(\text{H})(\text{OR}')$ ainsi que les organodialcoxygermanes $\text{RGe}(\text{H})(\text{OR}')_2$ étaient instables. Dans les deux cas la décomposition procède par α -élimination et constitue ainsi une source intéressante de dérivés hétéroleptiques du germanium(II) ⁷ dont la stabilité est dépendante de la nature de R et de S.



Cette méthode apparaissant comme étant la seule stratégie de synthèse applicable à l'obtention du (2-méthoxybenzyl)chlorogermanium(II) $\text{ArCH}_2\text{Ge}(\text{Cl})$, nous avons donc envisagé :

- dans un premier temps, la mise au point des méthodes de synthèse des précurseurs correspondants $\text{ArCH}_2\text{GeCl}_3$, $\text{ArCH}_2\text{GeH}_3$, $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{X}$ et $\text{ArCH}_2\text{GeHX}_2$ ainsi que leurs études physicochimiques.
- d'une façon plus générale, l'étude approfondie d'une série de divers dérivés du germanium(IV) des types $\text{ArCH}_2\text{GeS}_3$, $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{S}$ avec comme objectif la mise en évidence de l'aptitude du ligand 2-méthoxybenzyle à la O-chélation dans ces dérivés.

I. Les (2-méthoxybenzyl)germanium(IV) $\text{ArCH}_2\text{GeH}_n\text{S}_{3-n}$; synthèses et études physicochimiques

(Ar = 2-(MeO)C₆H₄) ; n = 0 et 3, S = X, Me, Ph, OMe ; n = 1, S = X, Me, Ph, Mes, OMe, OTf ; n = 2, S = Cl).

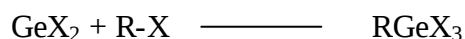
I. 1. Synthèses du (2-méthoxybenzyl)trichlorogermanium

$\text{ArCH}_2\text{GeCl}_3$ et du (2-méthoxybenzyl)germane $\text{ArCH}_2\text{GeH}_3$.

I. 1. 1. $\text{ArCH}_2\text{GeCl}_3$ (1).

Les organotrichlorogermaniums RGeCl_3 sont très réactifs et ont une place importante en chimie organogermaniée. D'une façon générale, les principales méthodes de synthèse de tels dérivés font intervenir, soit la formation de liaisons germanium-halogène, soit l'alkylation ou l'arylation partielle de GeX_4 . Ces réactions sont rarement univoques et en général des mélanges de RGeX_3 , R_2GeX_2 , R_3GeX – souvent difficilement séparables – sont obtenus.

Une méthode très sélective d'obtention de tels trihalogénures de germanium organofonctionnels est l'addition oxydante d'espèces divalentes du germanium GeX_2 à des dérivés halogénés R-X .^{7,8}



Nous avons donc confronté en quantités stœchiométriques dans le THF $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ et le chlorure de 2-méthoxybenzyle. Le rendement de la réaction d'addition est de l'ordre de 80 % au bout de 40 heures à température ambiante et à l'abri de la lumière (Schéma 1). Le (2-méthoxybenzyl)trichlorogermanium (**1**) n'est pas thermiquement très stable et lors de sa distillation on observe la formation de [2-méthoxy-5-(2-méthoxybenzyl)benzyl]trichlorogermanium $\text{Ar}(\text{ArCH}_2)\text{CH}_2\text{GeCl}_3$ (**2**). Le composé **2** n'a pu être isolé mais sa structure a été déterminée par spectrométrie de masse et analyse RMN ¹H et ¹³C (comparaison avec l'hydruide correspondant dont la structure a été parfaitement établie par différentes techniques spectroscopiques : cf. § I. 1. 3.).

I. 1. 2. $\text{ArCH}_2\text{GeH}_3$ (3):

La réduction par LiAlH_4 des trihalogermaniums **1** et **2**, permet d'accéder aisément aux germanes correspondants **3** et **4** (Schéma 1). Comme pour le (2-méthoxybenzyl)trichlorogermanium (**1**) on observe encore une instabilité thermique du (2-méthoxybenzyl)germane (**3**) qui se traduit par la formation du [2-méthoxy-5-(2-méthoxybenzyl)benzyl]germane (**4**) ; la distillation sous pression réduite ($3 \cdot 10^{-2}$ mm de Hg) permet de séparer, dans ce cas, les composés **3** et **4**.

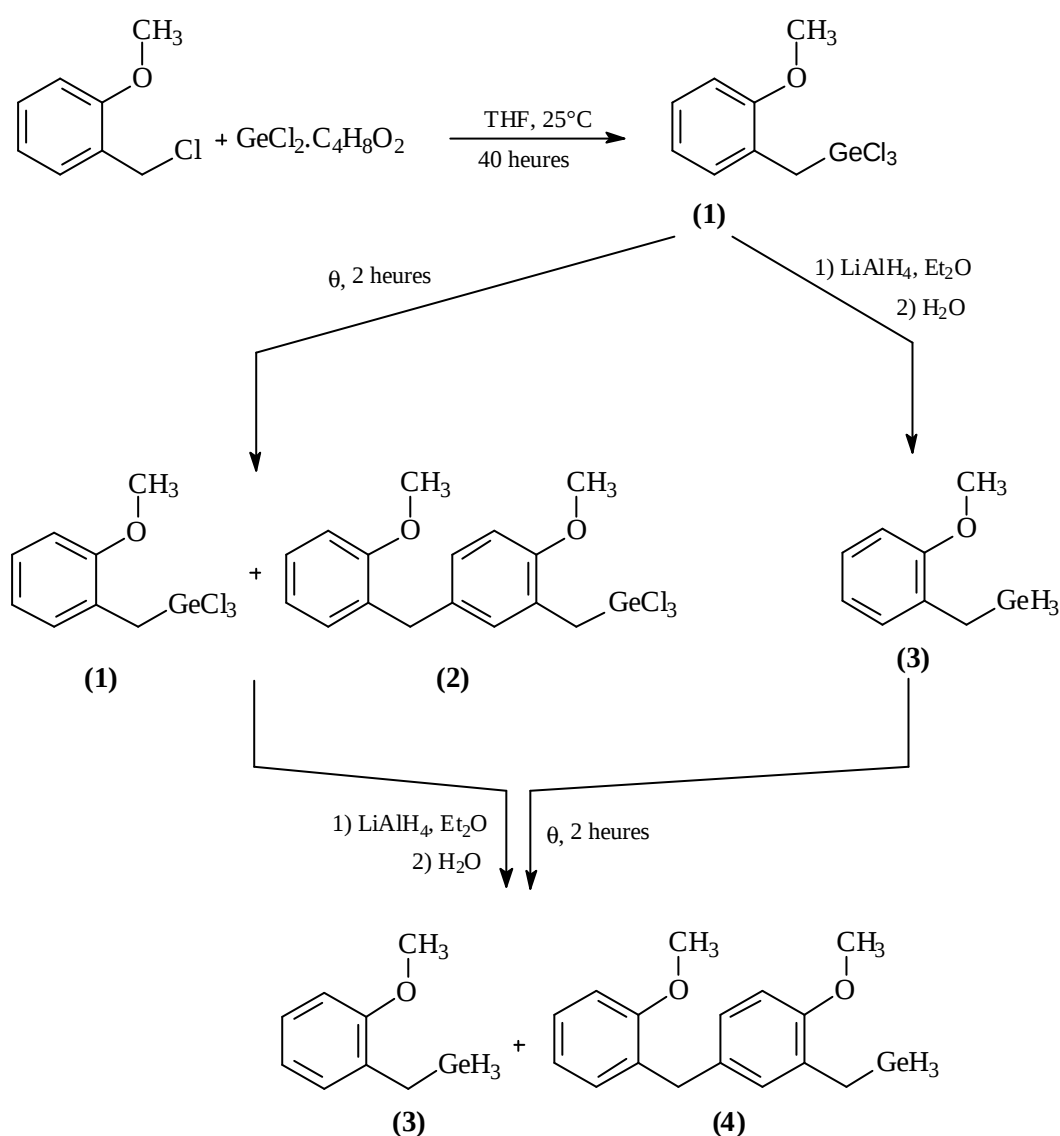


Schéma 1

I. 1. 3. Détermination de la structure du [2-methoxy-5(2-methoxybenzyl)benzyl]-germane (4) :

I. 1. 3. 1. Résultats :

En spectroscopie de masse par impact électronique à 70 eV on détecte le pic moléculaire M^+ à $m/z = 318$ u ainsi que la présence d'un fragment organique à $m/z = 241$ u ($\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2$) correspondant à $\text{M}^+ - \text{GeH}_3$.

En infrarouge une bande intense à 2065 cm^{-1} correspondant à la vibration $\nu(\text{Ge-H})$ est observée.

La structure exacte de **4** (Figures 2 et 3) a été déterminée sans ambiguïté à l'aide d'expériences de RMN monodimensionnelles (^1H et ^{13}C $J_{\text{modulé}}$) et bidimensionnelles homonucléaire (COSY ^1H - ^1H) et hétéronucléaires (HSQC et HMBC).

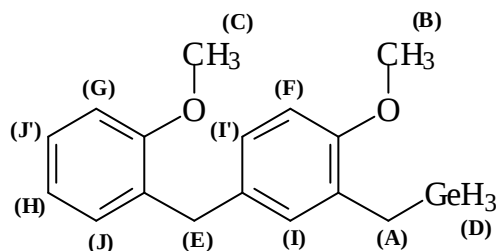


Figure 2 : attribution des protons (d en ppm), 2,34 (q, $^3J = 3,3$ Hz, 2H, **A**) ; 3,33 (s, 3H, **B**) ; 3,35 (s, 3H, **C**) ; 3,79 (t, $^3J = 2,5$ Hz, 3H, **D**) ; 4,02 (s, 2H, **E**) ; 6,47 (d, $^3J = 10$ Hz, 1H, **F**) ; 6,58 (d, $^3J = 10$ Hz, 1H, **G**) ; 6,85 (td, $^3J = 7,5$ Hz, $^4J < 5$ Hz, 1H, **H**) ; 6,95-6,97 (massif, 2H, **I**, **I'**) ; 7,06-7,10 (massif, 2H, **J**, **J'**).

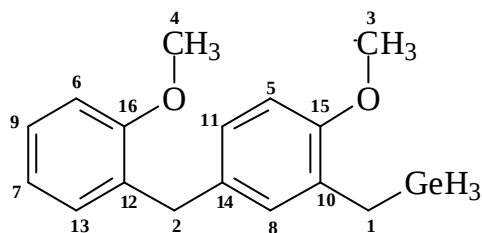


Figure 3 : attribution des atomes de carbone (*d* en ppm), 11,2 (1) ; 35,3 (2) ; 54,7 (3 et 4) ; 110,3 (5 et 6) ; 120,6 (7) ; 126,7 (8) ; 127,4 (9) ; 129,6 (10) ; 130,0 (11) ; 130,4 (12) ; 130,5 (13) ; 133,1 (14) ; 154,9 (15) ; 157,6 (16).

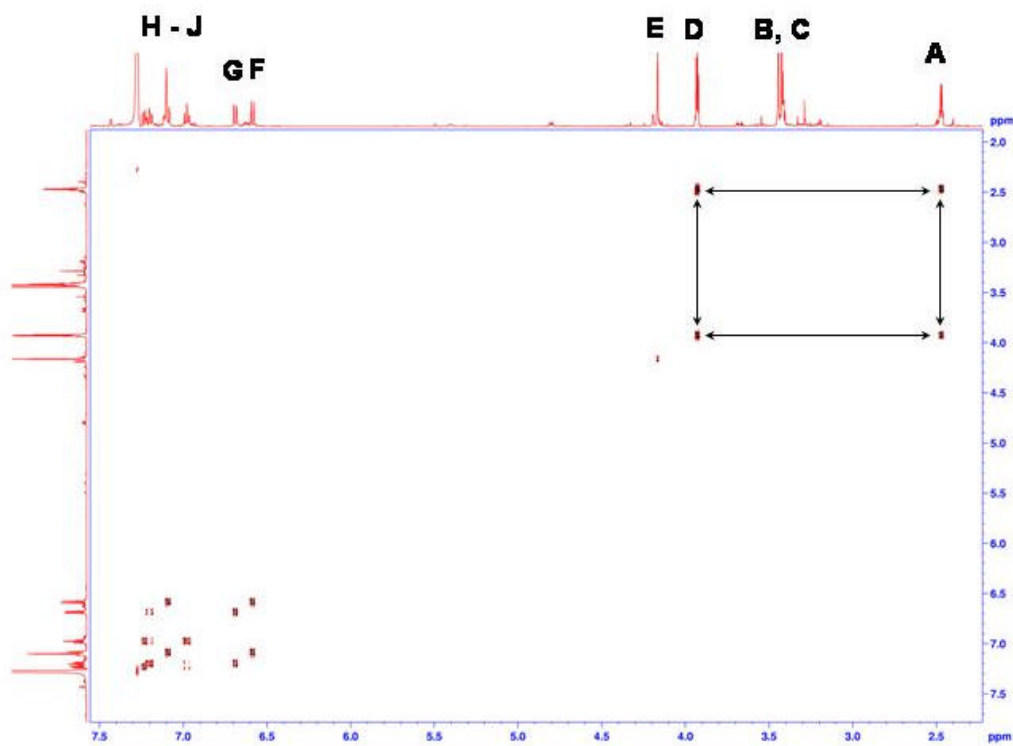
I. 1. 3. 2. Détail de l'étude :

Les méthodes spectrographiques COSY, HSQC, HMBC, ont été utilisées ; elles ont nécessité l'utilisation d'un spectromètre Avance 500 (à cryosonde) fonctionnant à la fréquence de 500,13 MHz et de 125,76 MHz pour le proton et le carbone respectivement (référencés au TMS). Ces expériences ont été réalisées par Stéphane Massou, Responsable du Service Commun de Résonance Magnétique Nucléaire de l'Université Paul Sabatier.

Signification des abréviations utilisées pour les différentes méthodes :

- COSY : COrrrelation SpectroscopY ;
- HSQC : Heteronuclear single Quantum Correlation ;
- HMBC : Heteronuclear Multiple Bound Correlation.

a) COSY ^1H - ^1H (couplages 3J entre protons) :



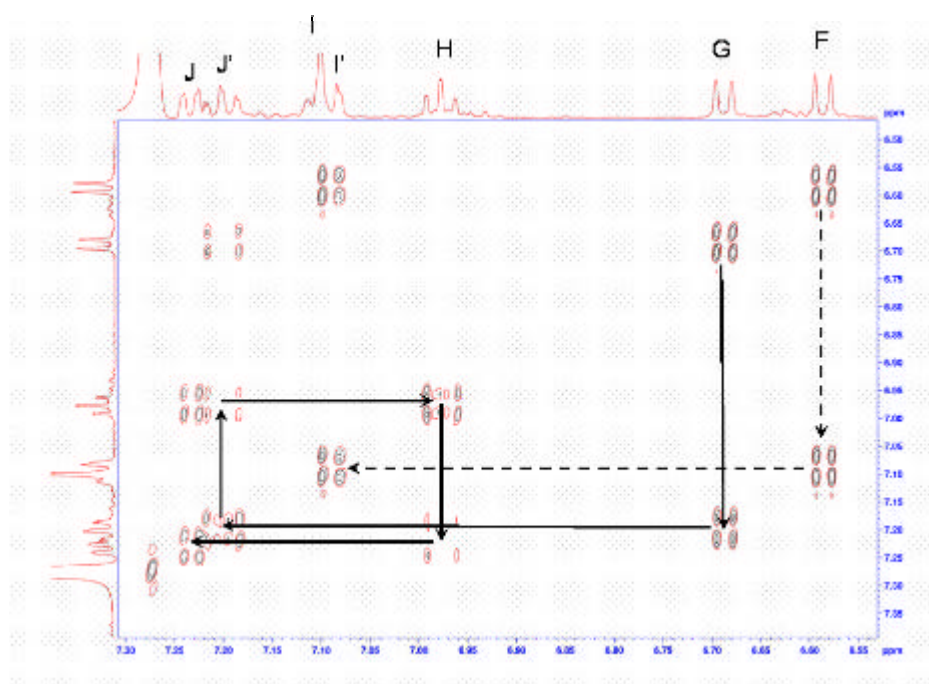
A partir des protons portés par le germanium dont le déplacement chimique est caractéristique (triplet **D**), on peut identifier les deux protons portés par le carbone adjacent (quadruplet **A**) ; ils couplent avec une constante de couplage J_{AD} d'environ 3 Hz. Ces deux signaux sont caractéristiques du fragment $\text{CH}_2\text{-GeH}_3$.

Aucun couplage n'existe pour les signaux **B**, **C** et **E** qui correspondent respectivement aux deux groupements méthoxy et au groupement méthylène séparant les deux cycles aromatiques.

L'étude des protons appartenant aux cycles aromatiques nécessite un agrandissement de la zone aromatique (entre 6 et 8 ppm généralement).

b) Agrandissement du COSY ^1H - ^1H :

L'agrandissement du spectre précédent nous permet de mieux observer les couplages entre les protons aromatiques et d'identifier les protons portés par chacun des deux cycles ainsi que leur multiplicité. A chacune des intégrations des massifs **I-I'** et **J-J'** correspondent deux protons.

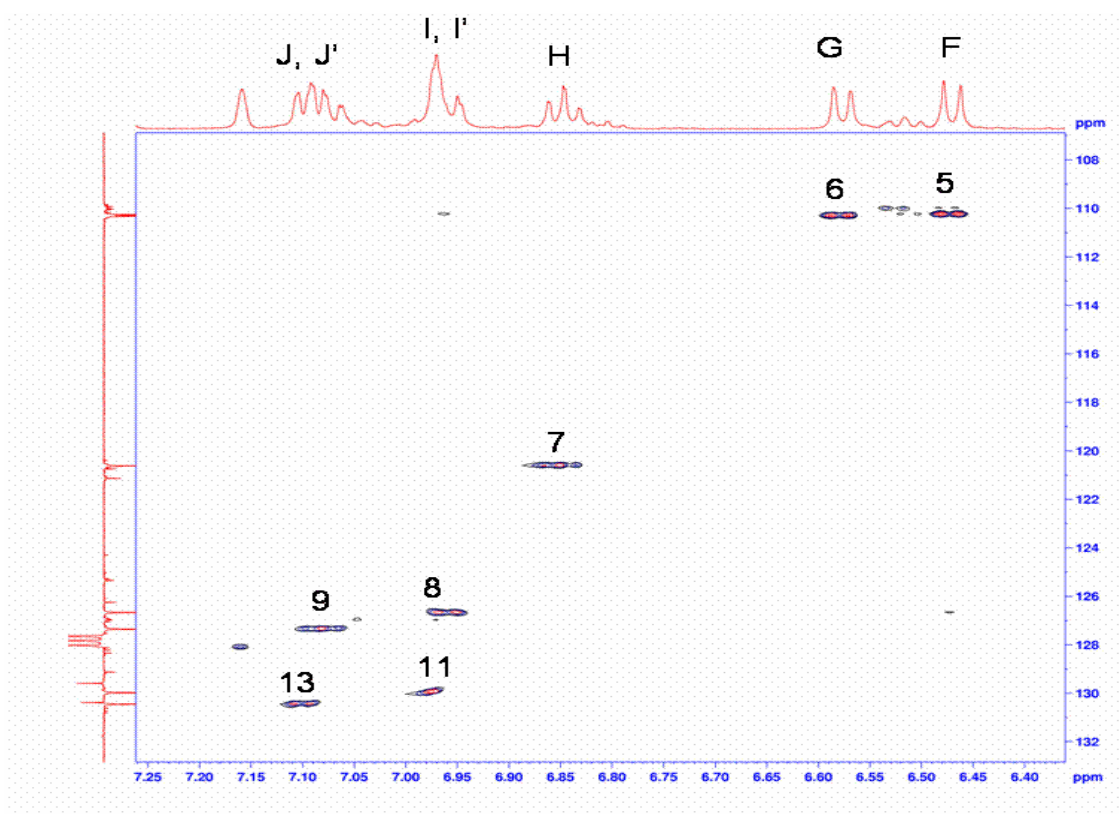


Le cycle aromatique représenté par les flèches en pointillées est le cycle le plus près du germanium, il est constitué par les protons **F** et **I'** qui couplent entre eux et forment un doublet. Le proton **I** est isolé et ne couple avec aucun autre proton, il induit un singulet.

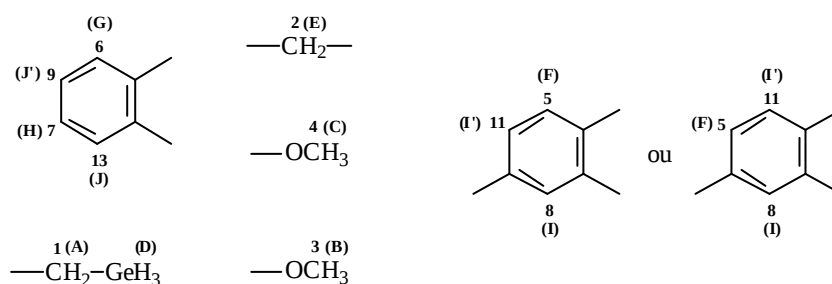
Le cycle représenté par les flèches pleines correspond donc au deuxième cycle aromatique. La direction des flèches nous permet de déduire l'ordre dans lequel se succèdent les protons dans le cycle. Ainsi le proton **G** (doublet) couple avec **J'**, **J'** (triplet) couple également avec le proton **H**, **H** (triplet) couple aussi avec l'atome **J**, l'atome **J** (doublet) ferme la succession. Les constantes de couplages peuvent être directement mesurées sur cet agrandissement, deux taches correspondent à un doublet et le triplet est représenté par deux taches séparées par deux fois la constante de couplage.

c) HSQC (couplages 1J entre hétéroatomes) :

Par cette méthode ne sont visibles que les couplages de type $^1J_{\text{HC}}$; elle nous permet donc d'identifier le ou les atomes d'hydrogène portés par chaque atome de carbone. Comme précédemment la multiplicité des signaux pour chaque proton peut être observée et leurs constantes de couplage mesurées ; à deux taches correspond un doublet et à trois taches correspond un triplet

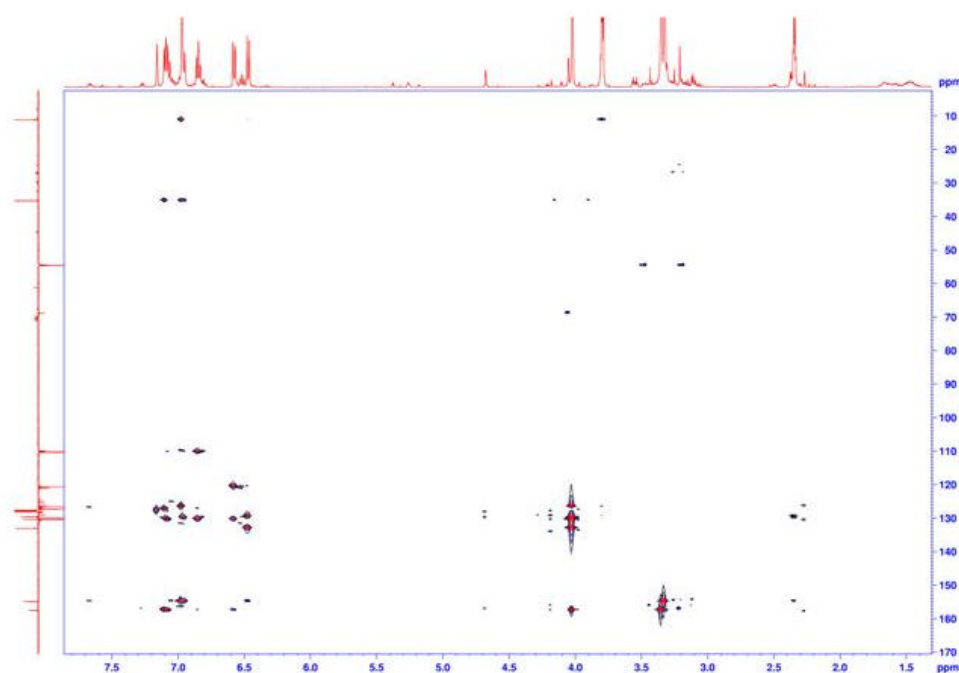


A partir des analyses des spectres précédents les fragments suivants ont été déterminés :

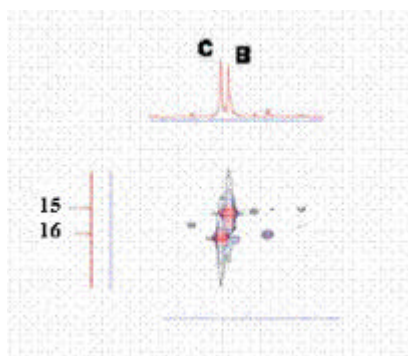


d) HMBC (couplages 2J et 3J entre hétéroatomes) :

Par cette méthode sont visibles les couplages de type 2J et 3J entre hétéroatomes : à chaque carbone portant un proton est associé un carbone voisin. Cette analyse permet en outre d'identifier les carbones quaternaires ainsi que leurs carbones voisins.

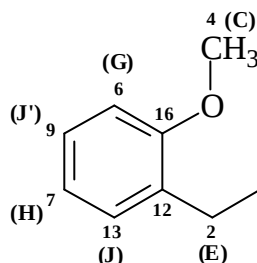


A titre d'exemple, sur l'agrandissement ci-contre, on voit comment les deux carbones des groupements méthoxy peuvent être différenciés : les protons **B** couplent en 3J avec le carbone quaternaire **15** et les protons **C** couplent avec le carbone **16**.



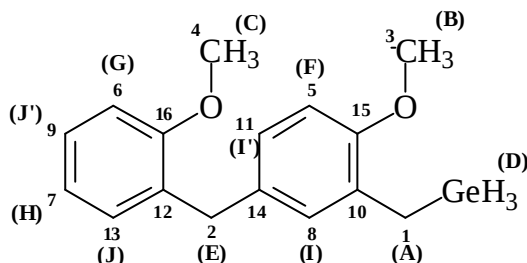
D'une manière similaire on associe :

- le carbone quaternaire **16** au proton **G** (^2J) ainsi qu'au proton **E** (^3J)



- le carbone quaternaire **14** couple avec les protons **E** ainsi qu'avec les protons **I** et **I'** (pour tous en ^2J). D'autre part le carbone **10** couple avec les protons **A** ainsi qu'avec les protons **I**.

Les résultats de ces quatre méthodes permettent ainsi de résoudre complètement la structure de la molécule :



I. 2. Synthèses des (2-méthoxybenzyl)halogermanes $\text{ArCH}_2\text{GeH}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n = 1, 2$) :

Parmi les différentes méthodes de synthèse d'organohalogénogermanes $\text{RGeH}_n\text{X}_{3-n}$ ($\text{R} = \text{alkyl, phényl}$; $\text{X} = \text{halogène}$) précédemment mises au point,⁹⁻¹¹ l'un des procédés le plus couramment utilisé est l'halogénéation partielle de RGeH_3 au moyen d'agents d'halogénéation minéraux ou organiques. La chloration par l'éther

chlorométhylrique s'est notamment avérée d'une remarquable sélectivité et a permis d'accéder à de nombreux dichlorogermanes RGeHCl_2 difficilement accessibles par d'autres voies. Le clivage des germoxanes $(\text{R}_n\text{GeH}_{2-n})_2\text{O}$ par les hydrides a permis également d'obtenir les halogermanes correspondants parfaitement purs.

Dans ce travail, après avoir tenté dans un premier temps des réductions sélectives de $\text{ArCH}_2\text{GeCl}_3$ (**1**) et de $\text{ArCH}_2\text{Ge}(\text{OMe})_3$ (**21**) par les hydrides $\text{R}_3\text{E}_{14}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$ ($\text{E}_{14} = \text{Si}, \text{Sn}$), nous avons donc naturellement envisagé, ces méthodes connues d'halogénéation pour accéder aux 2-méthoxybenzylhalogermanes $\text{ArCH}_2\text{GeH}_n\text{X}_{n-3}$ ($n = 1, 2$). Malheureusement tous ces procédés décrits dans la littérature se sont révélés plus ou moins sélectifs et nous avons donc été obligés de rechercher des procédés plus spécifiques.

I. 2. 1. Réduction de $\text{ArCH}_2\text{GeCl}_3$ par Et_3SiH et Bu_3SnH (Schéma 2):

Les deux réducteurs Et_3SiH et Bu_3SnH ne sont réactifs vis-à-vis de ArGeCl_3 (**1**) qu'aux environs de 100°C . Cependant, dans ces conditions, les réactions ne sont pas totales et sont en outre non sélectives. On observe de plus, 8-10 % de clivage de la liaison Ge-C (Tableau 1) ainsi que la formation dans le cas de Bu_3SnH de divers dérivés stanniques ($\text{Bu}_3\text{SnSnBu}_3$, $\text{Bu}_3\text{SnGeH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$) et du digermane $\text{ArCH}_2\text{Ge}(\text{H})_2\text{Ge}(\text{H})_2\text{CH}_2\text{Ar}$.

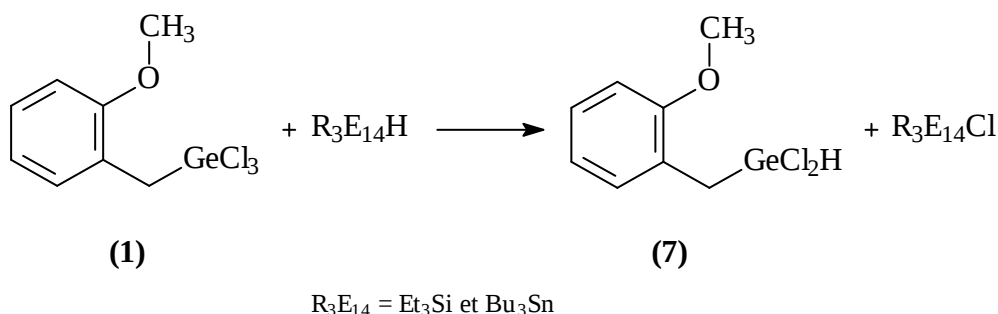


Schéma 2

$\text{R}_3\text{E}_{14}\text{H}$ (conditions expérimentales)	$\text{ArCH}_2\text{GeCl}_3$ (1)	Produits germaniés formés (%) [*]		
		$\text{ArCH}_2\text{GeHCl}_2$ (7)	$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ (5)	ArCH_3
Et_3SiH 80 mg (0,674 mmol) (tube scellé ; 90°C, 16 heures)	204 mg (0,68 mmol)	70	5	9
Bu_3SnH 887 mg (3,043 mmol) (toluène ; 110°C, 8 jours)	969 mg (3,23 mmol)	75	4	8

Tableau 1 : Réductions par Et_3SiH et Bu_3SnH de $\text{ArCH}_2\text{GeCl}_3$ (1)
(^{*} % déterminés par RMN ^1H)

Les températures d'ébullition des divers composés halogénés formés sont trop proches pour que l'on puisse facilement les séparer par distillation.

I. 2. 2. (2-méthoxybenzyl)halogénogermanes $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{X}$ (X = halogène) :

L'emploi des agents d'halogénéation minéraux (HgX_2 , I_2) et organiques (CCl_4 , $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$) couramment utilisés pour les préparations des aryl- et alkyl-halogénogermanes se sont montrés globalement décevants en série 2-méthoxybenzyle malgré tous nos efforts pour adapter les conditions expérimentales (Tableau 2).

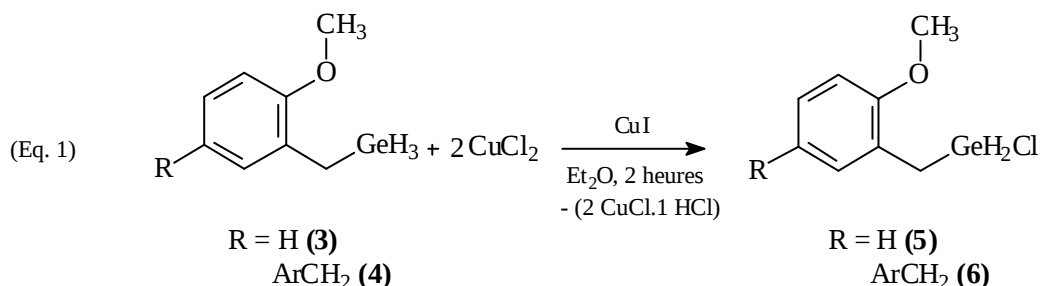
Devant la non sélectivité et la difficulté à séparer les produits formés, nous avons dû rechercher des méthodes d'halogénéation inédites en série germaniée.

De cette étude de divers agents halogénants, il ressort que nous n'avons pu réaliser la monohalogénéation de $\text{ArCH}_2\text{GeH}_3$ (3) de façon sélective avec un bon rendement (>98 %) que par le mélange $\text{CuCl}_2 / \text{CuI}$ (CuI à dose catalytique ; Eq. 1) selon le mode opératoire décrit pour la chloration du phénylsilane par Ishikawa et coll.¹²

$\text{ArCH}_2\text{GeH}_3$ (3)	Agent d'halogénéation	durée (h)	Produits germaniés formés (%) [*]		
			$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{X}$	$\text{ArCH}_2\text{GeHX}_2$	$\text{ArCH}_2\text{GeX}_3$
163 mg, (0,821 mmol)	CCl_4 0,105 mg (0,72 mmol)	0,5	-	-	-
		1,5	15	-	-
		16	24	-	-
		24	36	13	14
0,74 mg, (3,73 mmol)	I_2 0,48 g (1,87 mmol)	0,5	22	-	-
		9,5	53	-	-
		24	100	-	-
	1,43 g (5,64 mmol)	72	69	30	traces
	2,85 g (11,22 mmol)	144	11	22	67

Tableau 2 : Halogénéation dans C_6D_6 de $\text{ArCH}_2\text{GeH}_3$ (3) par CCl_4 et I_2
(^{*} % déterminés par RMN ^1H)

et qui a permis également d'obtenir sélectivement le benzyldichlorosilane.¹³ Cette réaction a pu également être appliquée de façon sélective et avec un bon rendement (~95 %) à la synthèse du [2-méthoxy-5-(2-méthoxybenzyl)benzyl]chlorogermane $\text{Ar}(\text{ArCH}_2)\text{CH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ (6) (Eq. 1).



La scission des liaisons Ge-O-Ge des oxydes organogermaniés par les hydracides HX est une méthode de préparation et de purification des halogénures correspondants. Afin d'obtenir la série des halogermanes $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{X}$ (X = F, Cl, Br, I) nous avons appliqué cette réaction au 2-méthoxybenzylgermoxane (10). Cet oxyde a été aisément obtenu de façon quasi-quantitative par la réaction d'hydrolyse de

$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ au moyen d'une solution aqueuse d'ammoniaque à 10 % (Schéma 3). Les acides halogénés en solution aqueuse concentrée clivent facilement ses liaisons Ge-O, permettant ainsi d'obtenir à l'état rigoureusement purs les chloro-, fluoro-, bromo-, et iodo-(2-méthoxybenzyl)germanes $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{X}$ (Tableau 3).

hydracide (concentration)	halogénogermane	rendement (%)
HF (40 %)	$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{F}$ (11)	42
HCl (37 %)	$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ (5)	90
HBr (48 %)	$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Br}$ (12)	84
HI (57 %)	$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{I}$ (13)	63

Tableau 3 : rendements (%) des réactions de clivage de l'oxyde germanié **10** par les hydracides en solution concentrée

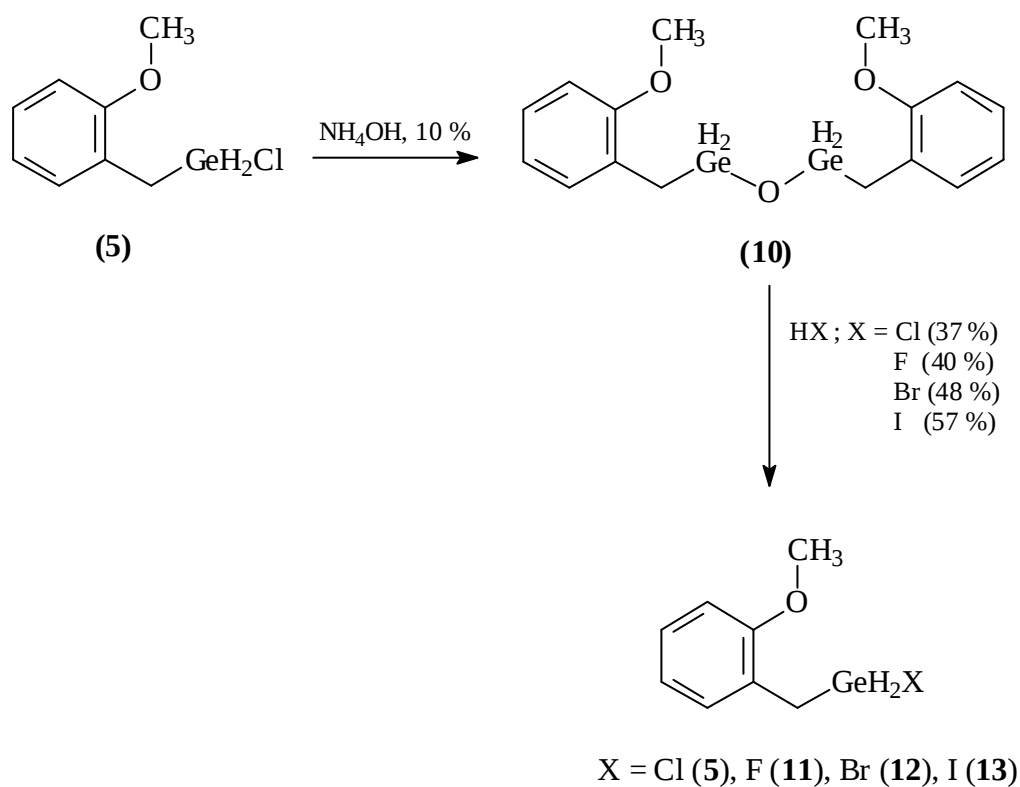


Schéma 3

I. 2. 3. (2-méthoxybenzyl)dihalogénogermanes $\text{ArCH}_2\text{GeHX}_2$ ($X = \text{halogène}$) :

Les dérivés du silicium RX_2SiH sont connus depuis longtemps, et parmi les très nombreuses préparations décrites¹⁴ celles des méthyl et éthyldichlorosilanes sont à la base du grand développement des méthodes de synthèse des composés organosiliciés.

En chimie organogermaniée par contre, les alcoyldichlorogermanes RGeHX_2 constituent une classe de composés relativement peu étudiée ; quelques dérivés seulement ont été jusqu'à présent décrits et le nombre de méthodes de préparation demeure restreint.

Parmi les différentes méthodes décrites à ce jour, la chloration sélective des monochlorogermanes RGeH_2Cl ($\text{R} = \text{aryl, alkyl}$) par l'éther chlorométhylque s'est avérée d'une remarquable sélectivité et a permis de préparer aisément les dichlorures correspondants RGeHCl_2 difficilement accessibles à l'état pur par d'autres méthodes.^{9a,b} Cette réaction nécessite la présence de traces de AlCl_3 , elle démarre vers 60°C et est exothermique.

Malheureusement cette réaction n'a pu être généralisée au cas du 2-méthoxybenzylchlorogermane qui à 60°C est pratiquement inerte vis-à-vis de l'éther chlorométhylque.

Pour accéder à $\text{ArCH}_2\text{GeHCl}_2$ nous avons alors envisagé l'utilisation de CuCl_2/CuI , de AlCl_3 ou du chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 .

I. 2. 3. 1. Chloration par CuCl_2/CuI :

En phase hétérogène, quelles que soient les conditions expérimentales utilisées le système CuCl_2/CuI (qui s'est avéré très sélectif pour la monochloration de $\text{ArCH}_2\text{GeH}_3$) ne permet pas d'accéder de façon sélective au dichlorogermane $\text{ArCH}_2\text{GeHCl}_2$ et conduit toujours à des mélanges des deux chlorogermanes 5 et 7 difficilement séparables par distillation (Tableau 4).

réactifs		durée (h)	Produits formés (%) [*]		
			ArCH ₂ GeH ₂ Cl (5)	ArCH ₂ GeHCl ₂ (7)	ArCH ₂ GeCl ₃ (1)
ArCH ₂ GeH ₃ (3) 5,1g (26,76 mmol)	CuCl ₂ 13,79 g (102,6 mmol)	3	100	-	-
		5	75	25	-
	+ CuI 48 mg (0,252 mmol)	8	42	51	7
		24	24	54	20
ArCH ₂ GeH ₂ Cl (5) 0,64 g (3,232 mmol)	CuCl ₂ 0,87 g (6,471 mmol)	2	80	20	-
		3	65	35	-
	+ CuI 7 mg (0,037 mmol)	4	47	38	33
		5	-	15	30

Tableau 4 : chloration dans Et_2O de $\text{ArCH}_2\text{GeH}_3$ (3) et de $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ (5) par CuCl_2 en présence de CuI (* % déterminés par RMN ^1H).

I. 2. 3. 2. Chloration par AlCl_3 :

Lors de la tentative de chloration du monochlorogermane par le mélange éther chlorométhylque- AlCl_3 nous avons observé une chloration de $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ (5) par le trichlorure d'aluminium et donc envisagé d'utiliser directement ce composé minéral comme agent d'halogénéation.

Quelles que soient les conditions expérimentales AlCl_3 conduit avec un bon rendement à $\text{ArCH}_2\text{GeHCl}_2$ (7) (Tableau 5). Cependant il induit également une décomposition des (2-méthoxybenzyl)germanes ; parmi les produits de décomposition on note ArCH_3 et GeCl_4 . De plus cet agent chlorant s'élimine très difficilement du milieu provoquant ainsi au cours du temps une augmentation des produits de

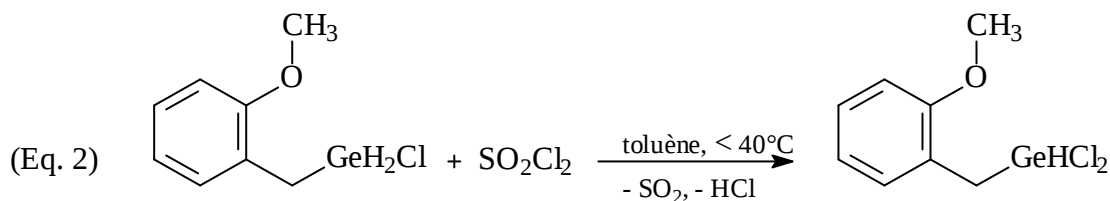
décomposition. Il faut noter que la décomposition des phénylhalogengermanes, selon un processus voisin, est catalysée par AlCl_3 mais stoppée lorsqu'on solvate cet acide de Lewis par un éther oxyde.¹⁵

Réactifs		durée (h)	Conditions expérimentales (<i>solvant</i>)	Produit formé (%) [*] $\text{ArCH}_2\text{GeHCl}_2$ (7)
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ (5)	AlCl_3			
246 mg (1,097 mmol)	135 mg (1,012 mmol)	0,5	-	59
537 mg (2,315 mmol)	322 mg (2,415 mmol)	16	-	61
192 mg (0,829 mmol)	114 mg (0,855 mmol)	1	ultrasons	42
290 mg (1,25 mmol)	167 mg (1,252 mmol)	1	ultrasons (CH_2Cl_2)	63
321 mg (1,384 mmol)	180 mg (1,35 mmol)	96	ultrasons (heptane)	87

Tableau 5 : chloration de $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ (5) par AlCl_3
(* déterminés par RMN ^1H).

I. 2. 3. 3. Chloration par SO_2Cl_2 :

Devant ces échecs nous avons envisagé d'utiliser SO_2Cl_2 pour réaliser la monochloration du (2-méthoxybenzyl)chlorogermane (5) en phase homogène. Utilisé en quantité stœchiométrique en solution dans le toluène et à 40°C cet agent chlorant, comme pour la monochloration de $\text{ArCH}_2\text{GeH}_3$, s'avère très sélectif et une seule liaison Ge-H du chlorogermane 5 est transformée en liaison Ge-Cl. Ainsi le (2-méthoxybenzyl)dichlorogermane $\text{ArCH}_2\text{GeHCl}_2$ (7) est obtenu avec un excellent rendement (>95 %) à partir du (2-méthoxybenzyl)chlorogermane $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ (5) (Eq. 2).



Cette réaction de chloration est exothermique et le milieu réactionnel doit être maintenu au dessous de 40°C . En effet lorsqu'on utilise un excès de SO_2Cl_2 sans maîtriser la température on observe, outre la chloration sur le germanium, une chloration sur le cycle benzénique ; la réaction conduit ainsi au (5-chloro-2-méthoxybenzyl)dichlorogermane $\text{Ar}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{GeHCl}_2$ (**9**) (Schéma 4).

Cette chloration du cycle benzénique est régiosélective (*para* par rapport au méthoxy) ; pour observer une deuxième chloration du cycle benzénique (en *ortho* par rapport au méthoxy) il faut élever la température à 70°C (reflux de SO_2Cl_2 ; Schéma 4).

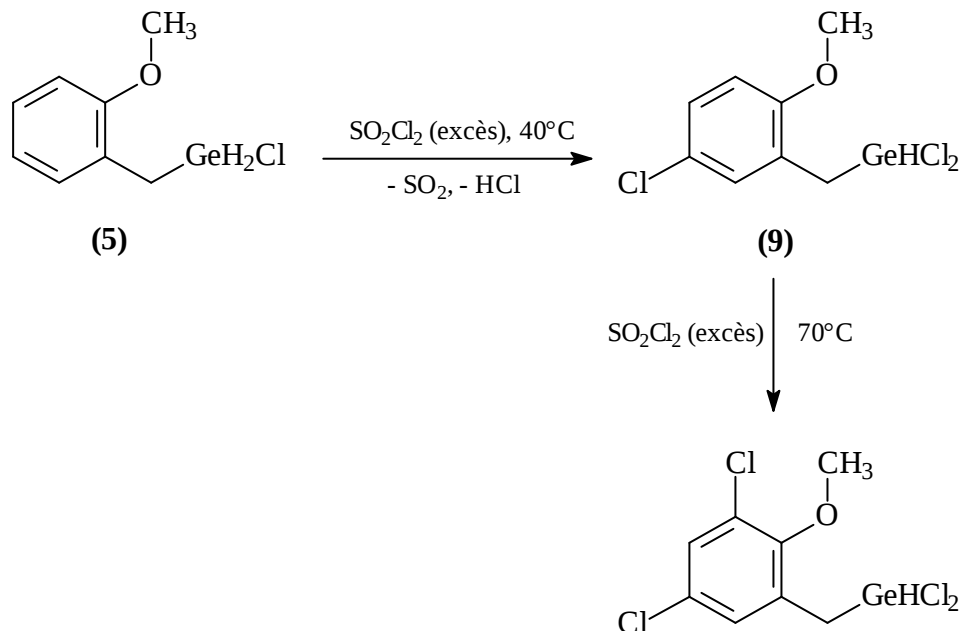


Schéma 4

La réaction du [2-méthoxy-5(2-méthoxybenzyl)benzyl]chlorogermane (**6**) avec la quantité stœchiométrique de SO_2Cl_2 nécessaire pour une monochloration est plus complexe (schéma 5) ; elle est difficile à maîtriser et, même à basse température, on observe des chlorations concurrentes sur le germanium et sur le cycle phényle conduisant à deux dérivés dichlorés **8** et **8'**.

L'utilisation d'un excès de SO_2Cl_2 conduit à diverses chlorations rapides de **6** ; elles ont lieu sur le centre germanié ainsi que sur les sites *ortho* et *para* (par rapport au groupement méthoxy) du cycle phényle le plus éloigné du germanium (Schéma 5).

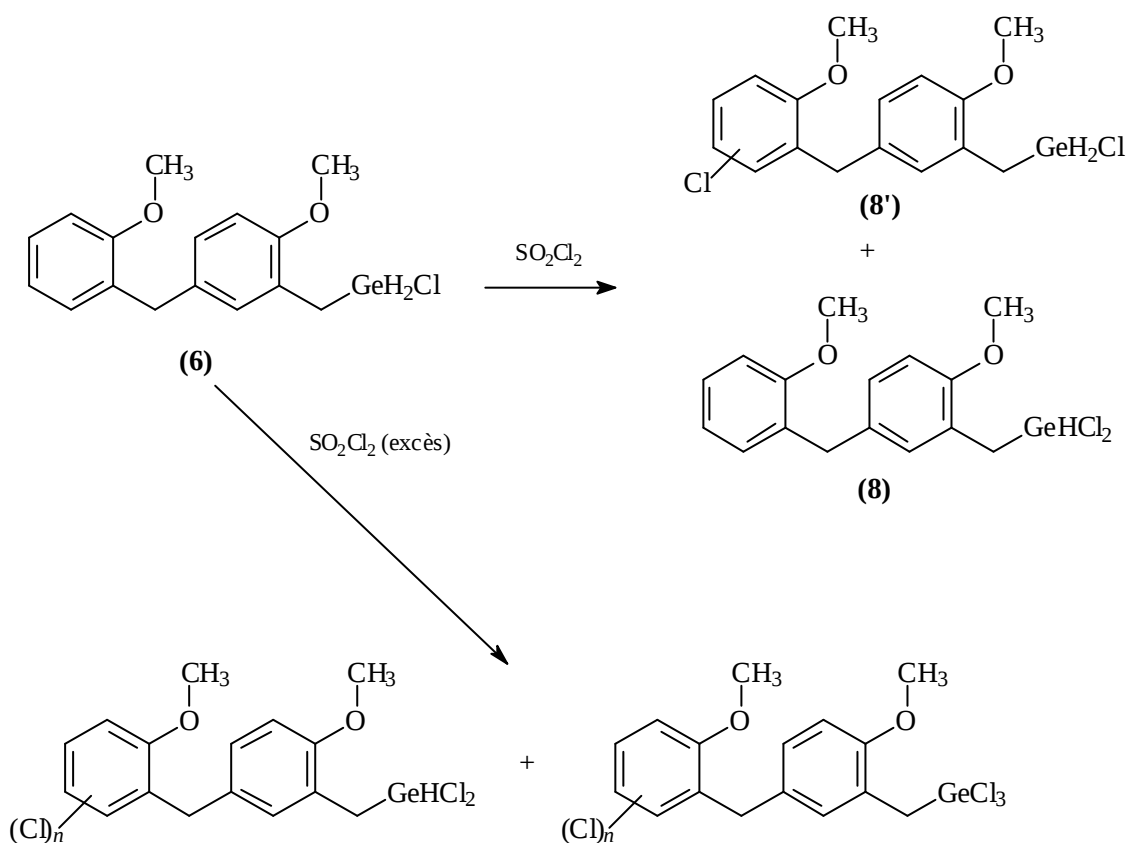


Schéma 5

Dans ces réactions avec SO_2Cl_2 , la régiosélectivité de la chloration du cycle benzénique de **6** ainsi que les différentes réactivités du (2-méthoxybenzyl)-chlorogermane (**5**) et du [2-méthoxy-5(2-méthoxybenzyl)benzyl]chlorogermane (**6**) mettent en évidence le rôle du groupement germanié dans ces molécules (Schéma 6).

Le chlorure de sulfuryle donne en général des réactions de substitution électrophiles ; dans les deux cas (chloration du (2-méthoxybenzyl)chlorogermane (**5**) et du [2-méthoxy-5(2-méthoxybenzyl)benzyl]chlorogermane (**6**)) les groupements méthoxy du ligand 2-méthoxybenzyle sont, à priori, *ortho* et *para* orienteurs ; il semble donc que seule une interaction $\text{O}\dots\text{Ge}$ puisse expliquer les différences de réactivité de **5** et de **6** vis-à-vis de SO_2Cl_2 .

Des facteurs électroniques et stériques peuvent être invoqués :

- Pour le cycle benzénique de **5** et le cycle benzénique le plus proche du germanium de **6** la substitution en *ortho* par rapport au méthoxyle est probablement ralentie et donc défavorisée par une diminution de l'interaction des doublets libres de l'oxygène avec le système π du cycle aromatique (due à l'existence de l'interaction $\text{O}\dots\text{Ge}$). Les doublets libres de l'oxygène influencent donc moins les substitutions sur le cycle aromatique.

- En présence d'un excès de SO_2Cl_2 , la monohalogénéation du cycle benzénique de **5** ainsi que sa sélectivité *para* par rapport au groupement méthoxy, peuvent également être expliquées par des facteurs stériques. Une interaction $\text{O}\dots\text{Ge}$ peut induire une structure présentant une gêne stérique en *ortho* ; il n'est donc pas étonnant que l'on n'obtienne que le produit de *para* substitution.

Dans le cas de **6**, cette position *para* du groupe benzyle lié au germanium est occupée et donc on observe les chlорations successives du groupe phényle le plus éloigné du germanium.

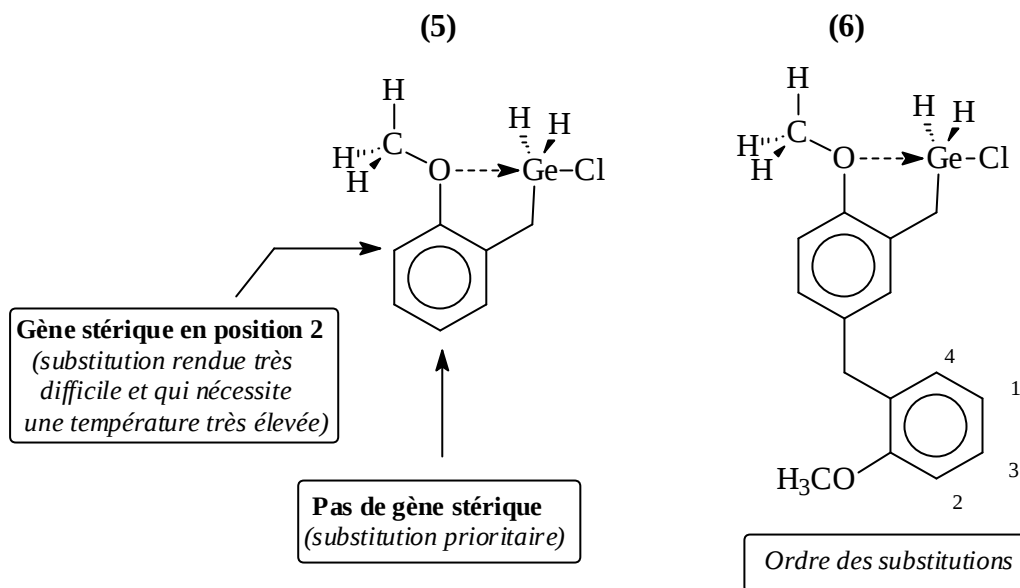


Schéma 6

I. 3. Autres dérivés de type (2-méthoxybenzyl)germanium(IV) $\text{ArCH}_2\text{GeS}_3$ ($\text{S} = \text{X}, \text{Me}, \text{Ph}, \text{OMe}$) et $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{S}$ ($\text{S} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{Mes}, \text{OMe}, \text{OTf}$) :

Le ligand 2-méthoxybenzyle est un ligand potentiellement bidentate (le système étant flexible la coordination n'est pas imposée mais est seulement possible). Afin de conforter l'hypothèse (coordination $\text{O} \cdots \text{Ge}$) présentée dans le paragraphe précédent il nous a paru intéressant d'envisager une étude générale de la coordination autour de l'atome de germanium dans ces composés de type (2-méthoxybenzyl)-germanium(IV).

Pour cela nous avons synthétisé, à côté des composés précédemment décrits, diverses autres structures différemment substituées.

Les dérivés germaniés **17-24** ont été obtenus, sous forme d'huiles incolores très visqueuses, avec d'excellents rendements, à partir de réactions classiques de la chimie du germanium (Schéma 7).

Il faut signaler que l'utilisation de méthanolate de lithium ou de sodium pour obtenir le (2-méthoxybenzyl)(méthoxy)germane (**24**), obtenu par ailleurs par

réaction d'échange $\text{Ge-Cl} / \text{Ge-OMe}$, s'est toujours traduite à terme par la décomposition, en présence d'ions méthanolate, de ce méthoxygermane.

Le dérivé (2-méthoxybenzyl)(trifluoromethanesulfonyl)germane $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{OTf}$ (**25**) a été isolé sous forme d'une poudre blanche dont le point de fusion est de 49°C . La formation de cristaux lors de la concentration d'une solution de **25** dans le toluène a permis une étude structurale par rayons X. Cette étude sera plus précisément présentée dans la partie suivante (cf. § I. 4. 4.).

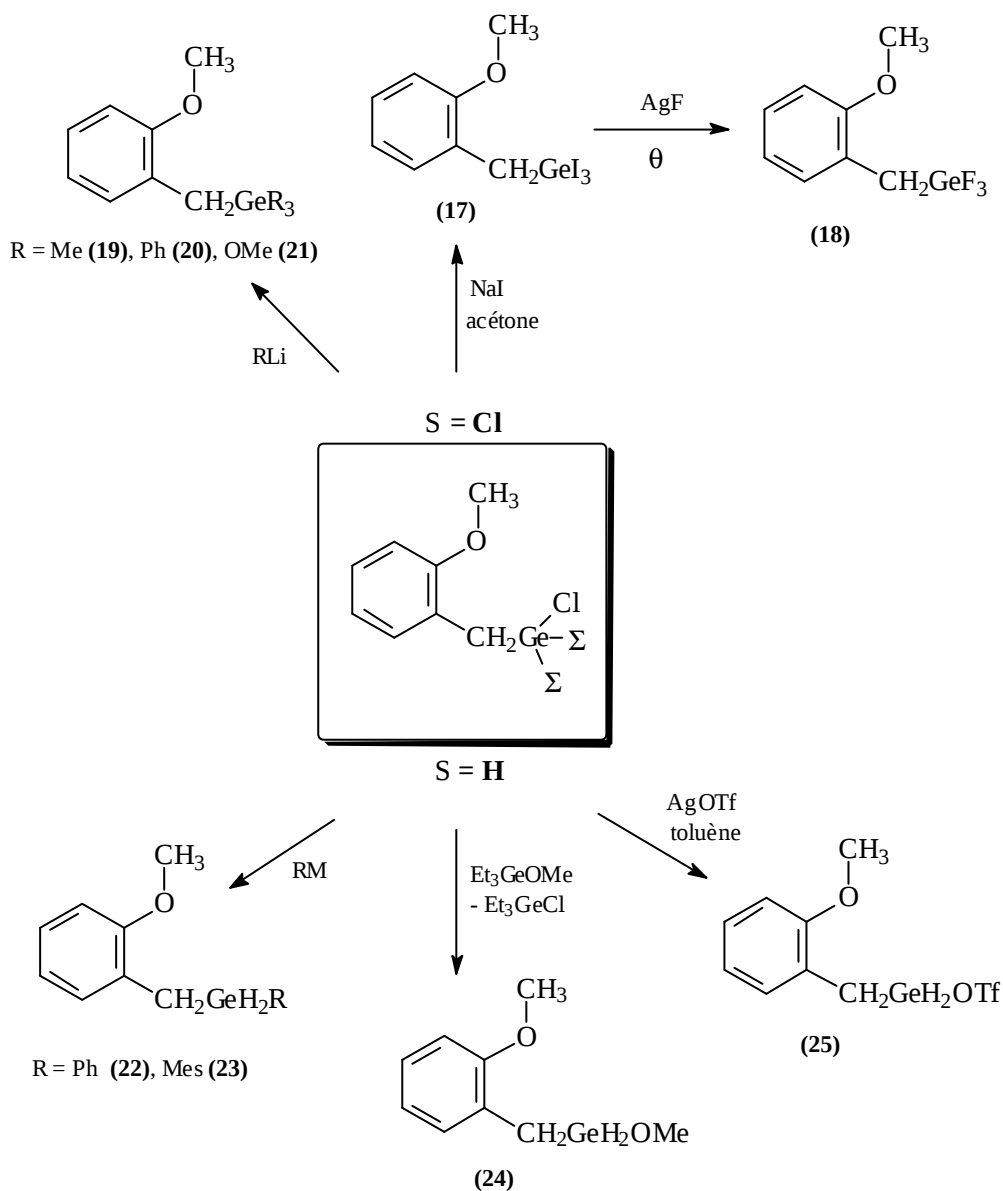


Schéma 7

I. 4. Etudes spectroscopiques des (2-méthoxybenzyl)germanes $\text{ArCH}_2\text{GeH}_n\text{X}_{3-n}$.

Tous les dérivés que nous avons décrits précédemment ont été parfaitement caractérisés par les méthodes spectroscopiques habituelles : infrarouge, résonance magnétique nucléaire (^1H , ^{13}C) et spectrométrie de masse. Etant donné que le ligand 2-méthoxybenzyle est potentiellement bidentate nous avons envisagé également dans ce travail une étude RMN ^{17}O pour essayer de mettre en évidence, sans avoir recours aux structures RX (ces composés sont liquides à température ambiante), l'existence éventuelle d'une interaction intramoléculaire $\text{O}\dots\text{Ge}$ dans ces dérivés.

I. 4. 1. Infrarouge, Résonance Magnétique Nucléaire du proton et liaison Ge-H :

En spectroscopie IR l'étude de la fréquence de la vibration de valence $\nu_{\text{Ge-H}}$ est particulièrement intéressante, et d'une façon générale la fréquence et l'intensité de ce vibreur Ge-H ont fait l'objet de nombreux travaux.¹⁶

Les caractéristiques spectrales $\nu_{\text{Ge-H}}$ en IR et $\delta_{\text{Ge-H}}$ en RMN ^1H des (2-méthoxybenzyl)germanes obtenus sont rapportées dans le Tableau 6. A titre de comparaison les caractéristiques des germanes tétracoordonnés correspondants de la série benzyle, **14-16**, sont également notées dans ce tableau.

Toutes ces valeurs ne semblent pas dénoter l'existence de phénomènes intramoléculaires particuliers.

Comme cela a été déjà rapporté pour les alkyl- et arylgermanes, on observe une augmentation de la fréquence $\nu_{\text{Ge-H}}$ avec l'effet inductif **-I** des substituants liés au germanium.

L'élévation de fréquence observée lorsqu'on passe des monohalogermanes $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{X}$ aux dihalogermanes $\text{ArCH}_2\text{GeHX}_2$ traduit une variation de la polarité de la liaison $\text{Ge}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$.

$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{S}$ et $\text{PhCH}_2\text{GeH}_2\text{S}$	$\nu_{\text{Ge-H}}$ (cm^{-1})	$\delta_{\text{Ge-H}}$ (ppm)
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_3$ (3)	2068	3,79
$\text{PhCH}_2\text{GeH}_3$ (14)	2069	3,69
$\text{Ar}(\text{ArCH}_2)\text{CH}_2\text{GeH}_3$ (4)	2065*	3,79
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ (5)	2104	5,37
$\text{Ar}(\text{ArCH}_2)\text{CH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ (6)	2094*	5,38
$\text{PhCH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ (15)	2098	5,08
$\text{ArCH}_2\text{GeHCl}_2$ (7)	2117	6,54
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{F}$ (11)	-	5,81
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Br}$ (12)	2090	4,98
$\text{PhCH}_2\text{GeH}_2\text{Br}$ (16)	2087	4,67
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{I}$ (13)	2078	4,25
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Ph}$ (22)	2056	4,57
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Mes}$ (23)	2054	4,73
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{OMe}$ (24)	-	5,11
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{OTf}$ (25)	2092	5,68

* composé pur

Tableau 6 : $\nu_{\text{Ge-H}}$ (cm^{-1}) et $\delta_{\text{Ge-H}}$ (ppm) dans C_6D_6 des germanes $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{S}$ (3-7, 11-13, 22-25) et $\text{PhCH}_2\text{GeH}_2\text{S}$ (14-16).

Cette variation de polarité est également mise en évidence par l'évolution des valeurs du déplacement chimique des protons liés au germanium $\delta_{\text{Ge-H}}$ qui augmentent avec l'électronégativité de l'halogène d'une part et le nombre d'atomes d'halogène fixés à l'atome de germanium d'autre part.

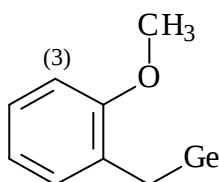
Les modifications sur le cycle benzylique n'entraînent que peu de modifications sur la liaison germanium-hydrogène. Les fréquences de vibration $\nu_{\text{Ge-H}}$ en IR et les déplacements chimiques $\delta_{\text{Ge-H}}$ en RMN ^1H sont semblables pour les composés

à ligand 2-méthoxybenzyle **3** et **5**, et les composés à ligand 2-méthoxy-5(2-méthoxybenzyl)benzyle **4** et **6**.

Le remplacement du ligand 2-méthoxybenzyle (composés **3**, **5** et **12**) par le ligand benzyle (composés **14**, **15**, et **16**), s'accompagne d'un léger blindage du déplacement chimique $\delta_{\text{Ge-H}}$ ($\sim 0,3$ ppm) en RMN ^1H et d'une faible diminution de la fréquence $\nu_{\text{Ge-H}}$ ($3\text{-}6\text{ cm}^{-1}$) en infrarouge (Tableau 6). De plus lorsqu'on modifie l'électronégativité des atomes portés par le germanium, les variations $\delta_{\text{Ge-H}}$ et $\nu_{\text{Ge-H}}$ observées pour les composés à ligand 2-méthoxybenzyle sont tout à fait comparables à celles observées pour les benzylgermanes correspondants.

Ces différentes observations et ces comparaisons ne permettent donc pas de mettre en évidence de façon nette les effets d'une éventuelle interaction intramoléculaire $\text{O}\dots\text{Ge}$ dans les dérivés $\text{ArCH}_2\text{GeH}_{3-n}\text{X}_n$.

I. 4. 2. Résonance Magnétique Nucléaire du proton et du carbone et le groupement 2-méthoxybenzyle.



I. 4. 2. 1. Résonance magnétique du proton.

Le système aromatique de tous ces composés est très complexe, cependant le proton H^3 est particulièrement intéressant car il se détache du massif aromatique. Le Tableau 7 réunit les principales caractéristiques spectrales RMN ^1H et RMN ^{13}C (D_6D_6) des différents composés germaniés synthétisés ainsi que celles des composés carbonés de référence correspondants, ArCH_3 et ArCH_2Cl .

composés	RMN ^1H δ (ppm)			RMN ^{13}C δ (ppm)		
	CH_2	OMe	H^3	CH_2	OMe	C^3
ArCH_3	-	3,36	6,53	-	54,3	109,7
ArCH_2Cl	4,47	3,29	6,42	42,4	55,7	110,6
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_3$ (3)	2,36	3,32	6,50	11,0	54,4	110,2
$\text{ArCH}_2\text{GeMe}_3$ (19)	2,29	3,34	6,55	20,3	54,2	109,7
$\text{ArCH}_2\text{GePh}_3$ (20)	2,91	3,10	6,30	18,2	53,7	109,8
$\text{ArCH}_2\text{GeF}_3$ (18)	2,17	3,34	6,25	17,4	54,8	109,5
$\text{ArCH}_2\text{GeCl}_3$ (1)	2,96	3,27	6,38	36,1	54,2	110,1
$\text{ArCH}_2\text{GeI}_3$ (17)	3,23	3,85	6,42	42,1	54,2	110,7
$\text{ArCH}_2\text{Ge(OMe)}_3$ (21)	2,65	3,36	6,48	23,1	52,0	109,9
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{F}$ (11)	2,41	3,08	6,35	19,2	54,3	109,8
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ (5)	2,53	3,14	6,38	21,7	54,4	110,0
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Br}$ (12)	2,63	3,16	6,39	21,5	54,3	110,0
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{I}$ (13)	2,76	3,15	6,38	20,5	54,4	110,2
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Ph}$ (22)	2,47	3,11	6,36	15,1	54,3	110,1
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Mes}$ (23)	2,61	3,20	6,47	15,4	54,3	109,9
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{OMe}$ (24)	2,24	3,06	6,25	17,9	54,4	110,0
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{OTf}$ (25)	2,28	2,69	6,07	16,6	55,4	110,5

Tableau 7 : RMN ^1H et ^{13}C δ (ppm) dans C_6D_6 des composés $\text{ArCH}_2\text{GeS}_3$ (1, 3, 5, 11-13, 17-25), ArCH_2Cl et ArCH_3 .

De ces valeurs il ressort que l'on observe un blindage du proton H^3 dans la série $\text{ArCH}_2\text{GeMe}_3$ (6,55 ppm) > ArCH_2Cl (6,42 ppm) ~ $\text{ArCH}_2\text{GeI}_3$ (6,42 ppm) > $\text{ArCH}_2\text{GeCl}_3$ (6,38 ppm) > $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Y}$ (Y = Cl, Br, I, F) (6,35-6,39 ppm) > $\text{ArCH}_2\text{GeF}_3$ (6,25 ppm) > $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{OTf}$ (6,07 ppm).

Il est à noter que c'est le proton H^{β} du composé $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{OTf}$, qui dans cette série, présente le plus fort blindage par rapport au proton correspondant de ArCH_2Cl . Ce blindage peut probablement être relié à l'interaction $\text{O}\dots\text{Ge}$ relativement forte observée dans ce composé (cf. § I. 4. 4.).

Les déplacements chimiques en RMN du proton du groupement méthoxyle ne paraissent pas être significatifs de l'existence éventuelle d'une interaction de l'oxygène avec l'atome de germanium, ou sont peu sensibles à une telle interaction. En effet, la variation du déplacement chimique de ce groupement est très faible dans la série $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{S}$; sauf pour $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{OTf}$ pour lequel on observe un effet de blindage (0,63 ppm par rapport à $\text{ArCH}_2\text{GeH}_3$ et 0,39 ppm par rapport à $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{F}$).

Il est à souligner que le déplacement vers les champs faibles du signal de résonance des protons du groupe méthyle ($-\text{CH}_2-\text{GeH}_2\text{X}$) en a du germanium s'accroît, de façon à priori surprenante, quand X est successivement égal à F, Cl, Br, I. Cela peut s'expliquer par l'accroissement de l'effet d'anisotropie de la liaison Ge-X dans l'ordre $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. Un tel phénomène a déjà été observé en série alkylée.¹⁷

I. 4. 2. 2. Résonance magnétique du carbone.

En RMN ^{13}C on constate que la présence du groupement germanié sur le système 2-méthoxybenzyle modifie peu les paramètres spectroscopiques de ce ligand. En particulier, les groupements méthoxyles des composés étudiés résonnent tous à champs voisins de ceux observés dans le cas de ArCH_3 et ArCH_2Cl ; la conjugaison des doublets libres de l'oxygène avec le cycle benzénique reste donc conservée.¹⁶ Le phénomène de blindage du signal δ_{OCH_3} observé pour le composé $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{OTf}$ en RMN du proton ne peut donc être expliqué par une perte de conjugaison avec le cycle puisque, selon A. Makriyannis, un groupement méthoxyle en dehors du plan benzénique devrait provoquer, en RMN du carbone, un blindage de ce signal δ_{OCH_3} de 5 à 7 ppm.¹⁸

I. 4. 3. Spectrométrie de masse

Tous les composés à ligand 2-méthoxybenzyle isolés ont été analysés par spectrométrie de masse en impact électronique. Les pics de masse observés ont été recalculés en tenant compte de la répartition isotopique des différents éléments de la molécule. Les pics de masse expérimentaux ont été trouvés conformes aux pics de masse recalculés.

Les diagrammes de fragmentation à 70 eV constituent des "empreintes digitales" tout à fait caractéristiques des différents types de molécules étudiées. Leur analyse fait apparaître deux voies de fragmentation principales :

- l'une affecte la liaison $\text{ArCH}_2\text{-Ge}$
- l'autre est dépendante de la nature des autres substituants sur le germanium.

Dans tous les cas la labilité particulière de la liaison $\text{ArCH}_2\text{-Ge}$ est mise en évidence, notamment dans la série $\text{ArCH}_2\text{Ge}\Sigma_3$ ($\Sigma = \text{X, OMe, Ph, Me}$). Pour $\text{ArCH}_2\text{GeCl}_3$ par exemple on note uniquement la présence de deux ions germaniés, l'ion moléculaire M^+ et le fragment GeCl_3^+ .

Pour tous les composés de type $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{F, Cl, Br, I, OTf, Ph}$) l'analyse des spectrogrammes indique, la présence de l'ion moléculaire M^+ , d'intensité plus ou moins faible, à côté du fragment positif stabilisé $[\text{ArCH}_2\text{GeH}_2]^+$ ($m/z = 197$ uma). Le rapport $\text{M}^+ / 197$ est d'autant plus faible que le groupement Y est bon groupement partant et varie de 70 % dans le cas de $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Ph}$, à moins de 10 % dans le cas de $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{OTf}$.

Pour le composé $\text{ArCH}_2\text{GeHCl}_2$, à côté du pic moléculaire M^+ on observe, comme dans la série des $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Y}$, le massif stabilisé correspondant à la perte d'un halogène $[\text{ArCH}_2\text{GeHCl}]^+$, mais aussi le massif $[\text{ArCH}_2\text{Ge}]^+$ qui correspond à une α -élimination sur le fragment précédent ou à une perte de chlore à partir du fragment germylène $[\text{ArCH}_2\text{GeCl}]^+$, comme cela a déjà été fréquemment observé pour les germylènes hétéroleptiques halogénés.¹⁹ Il faut noter que la stabilité de telles espèces cationiques du germanium(II) a déjà été notée et divers cations L^2Ge^+ ont déjà été isolés.²⁰

I. 4. 4. Structure du (2-méthoxybenzyl)(trifluorométhanesulfonyl)germane

$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{OTf}$ (25).

L'analyse aux rayons X d'un cristal de 25 a permis de déterminer sa structure moléculaire à l'état solide ; elle est représentée par la Figure 4.

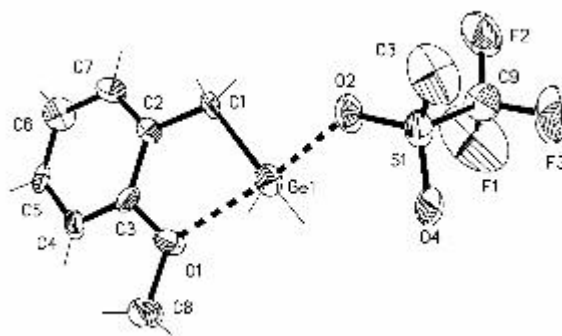


Figure 4 : longueurs et angles de liaison caractéristiques pour 25 : $\text{Ge}(1)\text{-C}(1)$ 1.907(10) ; $\text{Ge}(1)\text{-O}(2)$ 1.990(9) ; $\text{Ge}(1)\text{-O}(1)$ 2.292(7) ; $\text{O}(1)\text{-C}(3)$ 1.385(14) ; $\text{O}(1)\text{-C}(8)$ 1.425(12) ; $\text{C}(1)\text{-C}(2)$ 1.541(15) ; $\text{S}(1)\text{-O}(4)$ 1.396(9) ; $\text{S}(1)\text{-O}(3)$ 1.422(10) ; $\text{S}(1)\text{-O}(2)$ 1.461(10) ; $\text{C}(1)\text{-Ge}(1)\text{-O}(2)$ 93.2(4) ; $\text{C}(1)\text{-Ge}(1)\text{-O}(1)$ 80.4(4) ; $\text{O}(2)\text{-Ge}(1)\text{-O}(1)$ 172.7(3) ; $\text{C}(3)\text{-O}(1)\text{-C}(8)$ 117.4(9) ; $\text{C}(3)\text{-O}(1)\text{-Ge}(1)$ 110.0(6) ; $\text{C}(8)\text{-O}(1)\text{-Ge}(1)$ 132.5(7) ; $\text{S}(1)\text{-O}(2)\text{-Ge}(1)$ 128.6(5).

Dans ce composé la géométrie autour de l'atome de germanium est très proche de la bipyramide trigonale (76 %). Les positions axiales sont occupées par l'oxygène du groupement méthoxyle et par l'oxygène du groupement triflate.

La distance Ge-C (1,90 Å) se situe parfaitement dans le domaine habituel des liaisons germanium-carbone (1,90-2,05 Å).²¹

Il faut noter une quasi-coplanarité du méthoxyle par rapport au cycle phényle ; les cinq atomes Ge , $\text{C}1$, $\text{C}2$, $\text{C}3$, et O adoptent une conformation enveloppe à très faible gauchissement (Figure 5). L'effet de conjugaison de l'oxygène avec le groupement phényle est marqué par la longueur de la liaison $\text{O-C}(3)$ = 1,38 Å (1,42 Å pour les éthers aliphatiques).

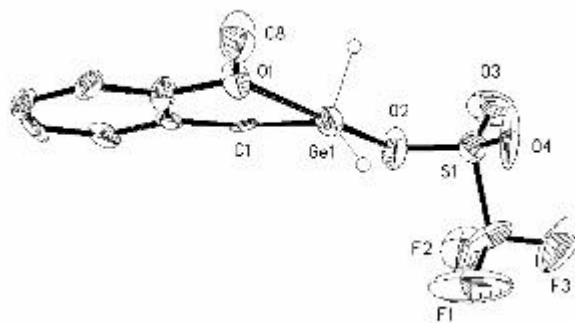


Figure 5 : vue de profil (par en dessous) de **25**.

La distance germanium-oxygène (du méthoxyle) est de 2,29 Å, nettement inférieure à la somme des rayons de van der Waals ($\text{Ge-O} = 3,6 \text{ Å}$)²² mais supérieure à celle observée pour une liaison Ge-O classique (1,75-1,85 Å).²³

D'autre part la distance Ge-O(2) (Ge-OTf) de 1,99 Å est plus longue que la distance de liaison classique covalente et dans le même domaine que celles observées pour $[(8\text{-MeO})\text{N}]_2\text{Ge(IV)OTf}$ ²⁴ et $\text{PhNC(Me)CHC(Me)NPhGe(II)OTf}$ ²⁵ pour lesquels on considère que le germanium est faiblement lié au triflate.

Les ions $[\text{ArCH}_2\text{GeH}_2]^+$ et $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ sont donc faiblement coordonnés et on peut donc voir dans cette molécule une interaction semblable à celle d'une paire d'ions. Ce composé peut donc être décrit comme une paire d'ions en contact, l'ion germylum étant stabilisé par coordination intramoléculaire du groupement méthoxyle.

Cependant une covalence faible entre le germanium et le triflate ne peut être totalement exclue puisque les liaisons S-O ne sont pas tout à fait égales (1,39 Å ; 1,42 Å et 1,46 Å) et puisque le spectre IR dans le benzène de **25** présente une bande à 1360 cm^{-1} caractéristique d'un triflate lié par liaison covalente.²⁶ Il faut cependant souligner que cette bande disparaît au profit de la bande caractéristique triflate ionique ($1276 - 1280 \text{ cm}^{-1}$) lorsque l'on dilue fortement la solution.

I. 4. 5. Résonance magnétique nucléaire de l'oxygène 17.

Nous avons pu démontrer dans le paragraphe précédent par l'analyse aux rayons X de $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{OTf}$ (**25**) qu'une coordination entre l'oxygène du 2-méthoxybenzyle et le germanium pouvait exister dans ces composés germaniés à ligand bichélatant. Cependant cette coordination semble avoir peu d'influence sur les paramètres spectroscopiques usuels (IR, RMN ^1H et RMN ^{13}C) dont les valeurs ne permettent donc pas de préciser le phénomène de O-chélation dans ces molécules.

Pour essayer de détecter spectroscopiquement la coordination (ou la non coordination) au germanium de l'oxygène du groupe méthoxyle dans ces molécules il nous a paru alors judicieux d'avoir recours à la résonance magnétique nucléaire de l'un des deux noyaux directement impliqué dans cette interaction : l'oxygène.

La faible abondance naturelle (0,037 % seulement) de ce noyau, son spin nucléaire ($I = 5/2$) et l'existence d'un moment quadropolaire ne rendent pas aisée l'utilisation de ce noyau en résonance magnétique. Malgré ces inconvénients cette spectroscopie tend à se développer de plus en plus et différentes classes de composés organiques et organométalliques oxygénés ont été étudiés.²⁷ Les déplacements chimiques de l'oxygène 17 occupent une plage d'environ 2500 ppm. Une étude RMN ^{17}O systématique de composés organométalliques du Groupe 14 a débuté dans les années 80, cependant elle ne concerne essentiellement que des dérivés siliciés et relativement peu de données ont été recueillies à ce jour.

Quelques études récentes traitent de dérivés organogermaniés et stanniques.²⁸⁻³⁰

Ruzicka et coll.^{29c} dans un travail publié en 2006 montrent, que les déplacements chimiques δ_{O} en RMN de l'oxygène concernant une série de dérivés stanniques à ligands de type "pince" $[\text{2,6-(CH}_2\text{OR)}_2\text{C}_6\text{H}_3]^-$ ($\text{R} = \text{Me, iPr, tBu}$) structuellement caractérisés (Schéma 8), varient de - 15 à + 102 ppm en fonction de R ainsi qu'en fonction de la nature des substituants sur l'étain : - 15 ppm pour $\text{R} = \text{Me}$ et SnPh_3 ; + 102 ppm pour $\text{R} = \text{tBu}$ et SnPhCl_2 . Les auteurs relient les valeurs de ces déplacements aux différentes distances interatomiques O...Sn observées à l'état solide

dans ces dérivés ; plus la distance est courte, plus le signal du déplacement chimique $\delta(^{17}\text{O})$ est *déblindé*.

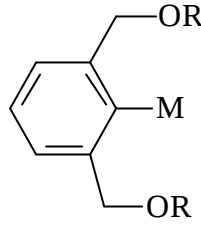
	M = SnPh_3 ; R = Me	δ_{O} (ppm) = - 15,1	$d(\text{Ge-O})$ (pm) = 290,8 ; 296,6
	SnPh_2Cl	5	257,7 ; 289,1
	SnPhCl_2	22	261,9 ; 265,5
	M = SnPhCl_2 ; R = Et	δ_{O} (ppm) = 16	244,7 ; 286,4
	^iPr	44	247,5 ; 298,5
	^tBu	102	277,5 ; 288,2

Schéma 8

D'autres auteurs au contraire, étudiant la nature de la coordination dans des esters σ -stanniques, ont attribué un *blindage* du signal de l'oxygène du groupe alkoxyle de la fonction ester à une coordination de ce groupe sur l'étain (Schéma 9).³⁰

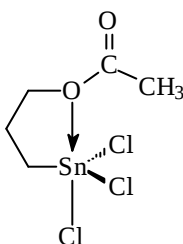


Schéma 9

La coordination (ou non coordination) de l'oxygène à un centre germanié doit donc influencer les caractéristiques spectrales du groupement méthoxyle δ_{OMe} de tous les dérivés germaniés **1**, **3**, **5**, **7**, **11-13**, **17**, **19-22**, **24** et **25**, susceptibles à priori de présenter une O-chélation. Les études en RMN ^{17}O ont donc été réalisées pour tous ces composés, les valeurs de leurs déplacements chimiques δ_{OMe} (ppm) ainsi que celles des δ_{OMe} de ArCH_2Cl , ArCH_2OH et ArCH_3 (à titre de comparaison) sont réunies dans le Tableau 8. Dans tous les cas le signal du groupement méthoxyle présente une largeur de pic à mi-hauteur de l'ordre de 10 ppm ; les valeurs des déplacements chimiques sont données avec une précision de $\pm 0,5$ ppm.

composés	δ_{OMe} (ppm)
ArCH_3	47
ArCH_2OH	45
ArCH_2Cl	47
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_3$ (3)	47
$\text{ArCH}_2\text{GeMe}_3$ (19)	46
$\text{ArCH}_2\text{GeCl}_3$ (1)	54
$\text{ArCH}_2\text{GeI}_3$ (17)	56
$\text{ArCH}_2\text{GePh}_3$ (20)	52
$\text{ArCH}_2\text{Ge}(\text{OMe})_3$ (21)	50
$\text{ArCH}_2\text{GeHCl}_2$ (7)	51
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{F}$ (11)	48
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ (5)	48
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Br}$ (12)	50
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{I}$ (13)	48
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Ph}$ (22)	49
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{OMe}$ (24)	47
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{OTf}$ (25)	43
	156 (OTf)

Tableau 8 : RMN ^{17}O δ_{OMe} (ppm) des composés
1, 3, 5, 7, 11-13, 17, 19-22, 24 et 25

Tous les déplacements chimiques observés sont très proches les uns des autres et voisins de ceux notés pour les dérivés purement organiques correspondants.

Bien qu'il soit très difficile de relever des tendances nettes, il ressort cependant, de la comparaison des différents déplacements chimiques δ_{OMe} de ces composés, que les déplacements chimiques varient avec le nombre de groupements attracteurs d'électrons sur le germanium ; ainsi l'augmentation du nombre d'halogènes provoque un déblindage du signal $\delta(^{17}\text{O})$ dans la série $\text{ArCH}_2\text{GeH}_3$ (47 ppm), $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ (48 ppm), $\text{ArCH}_2\text{GeHCl}_2$ (51 ppm) et $\text{ArCH}_2\text{GeCl}_3$ (54 ppm).

Etant donné que les changements du substituant R en position 2 sur l'anisole n'induisent pratiquement pas de variation du déplacement chimique du groupement méthoxyle ($\Delta(\delta_{\text{OMe}}) = 2 \text{ ppm}$),^{27a,31} les variations (faibles) observées en série germaniée $\text{ArCH}_2\text{GeH}_n\text{S}_{3-n}$ peuvent être reliées à l'interaction du groupement méthoxyle avec les groupes GeS_3 du germanium.

Ces interactions peuvent être :

- i) de type stérique et de compression : à l'appui d'une telle hypothèse signalons que les déplacements chimiques $\delta(^{13}\text{C})$ et $\delta(^{17}\text{O})$ des groupements arylmethoxy sont très nettement sensibles aux changements de conformation des groupes méthoxyle.^{18,27a,31}
- ii) et/ou de type coordination oxygène-germanium.

Dans la série $\text{ArCH}_2\text{GeH}_n\text{S}_{3-n}$ les variations des valeurs des déplacements chimiques en RMN de l'oxygène 17 que nous avons relevées sont faibles ($\Delta\delta_{\text{OMe}} = 13 \text{ ppm}$). Cependant, ceci n'est pas incompatible avec la présence d'une interaction $\text{O}\cdots\text{Ge}$ dans ces dérivés puisque même une coordination forte comme celle existant entre le 2,5-dihydro-1,2,5-oxasilaborane et AlCl_3 , n'induit qu'une faible différence de déplacement chimique ? $\delta_{\text{O}} = 8 \text{ ppm}$ (Schéma 10).³²



Schéma 10

Le composé $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{OTf}$ (25) qui à l'état solide présente une distance $\text{MeO}\cdots\text{Ge}$ de 2,29 Å, se caractérise par un déplacement chimique ($\delta_{\text{OMe}} = 43 \text{ ppm}$) nettement inférieur à ceux observés pour les autres dérivés de type $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Y}$ (δ_{OMe} voisins de 48 ppm).

Il est à signaler en outre, qu'on n'observe qu'un seul signal pour le groupement OTf à 156 ppm alors que le groupement triflate dans Me_3SiOTf en présente deux ($\delta_{\text{O}} = 165 \text{ ppm}$ pour SO_2 et $\delta_{\text{O}} = 146 \text{ ppm}$ pour Si-O). Ceci peut être dû à la nature

particulière du groupement triflate qui dans ce dérivé, en solution, participe probablement par ces 3 oxygènes à des processus d'échange intramoléculaires rapides rendant ces 3 oxygènes équivalents en moyenne, et induisant des transferts de charge de ces oxygènes sur le germanium. Un tel phénomène a été observé pour les 2 oxygènes d'un carboxylate stannique ($\text{PhC}(\text{O})\text{OCH}_3$ $\delta_{\text{C}=\text{O}} = 340$ ppm, $\delta_{\text{OCH}_3} = 128$ ppm ; $\text{PhC}(\text{O})\text{OSnBu}_3$ à $\delta_{\text{OC}(\text{O})} = 261$ ppm ; Schéma 11).^{29c}

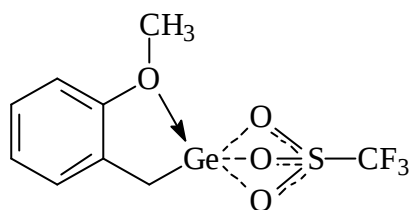


Schéma 11

I. 4. 6. Etude théorique.

Les études spectroscopiques (RMN ^1H , ^{13}C , ^{17}O et IR) présentées dans les paragraphes précédents ne traduisent pas nettement l'existence d'une coordination entre l'oxygène du groupement méthoxyle et le centre germanié dans ces composés ; seule la structure du (2-méthoxybenzyl)(trifluorométhylméthane sulfonyl)germane (**25**) déterminée par rayons X a pu mettre en évidence une telle interaction $\text{O}\dots\text{Ge}$.

Afin de mieux analyser la possibilité de l'existence et éventuellement la nature de la force de l'interaction $\text{O}\dots\text{Ge}$ dans nos composés, une étude théorique DFT a été réalisée pour la série $\text{ArCH}_2\text{GeH}_n\text{Cl}_{3-n}$ (**1** ; **5** ; **7** ; **3**) et pour $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{OTf}$ (**25**)

Les géométries des molécules ont été calculées dans tous les cas pour la structure minimisée **A** ainsi que pour la structure conformère **A'** ne présentant pas d'interaction $\text{O}\dots\text{Ge}$ (Schéma 12).

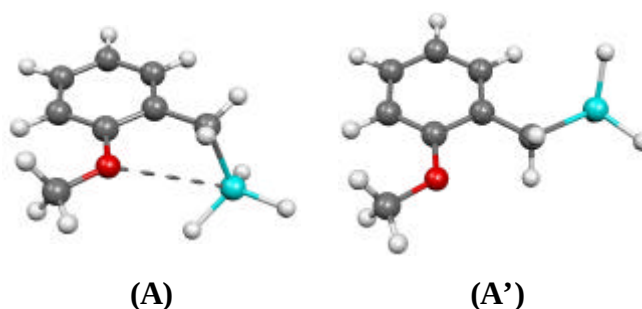


Schéma 12

Le Tableau 9 rassemble les valeurs calculées pour :

- i) les distances Germanium-Oxygène $d_{(\text{Ge}-\text{O})}$ pour les différentes molécules **A** et **A'**,
- ii) les différences d'énergie (ΔE) entre les deux conformères **A** et **A'** ;
- iii) les différences entre les déplacements chimiques en RMN de l'oxygène 17 ($\Delta\delta_{\text{OMe}}$) des composés $\text{ArCH}_2\text{GeH}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n = 0-2$), $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{OTf}$ et celui de $\text{ArCH}_2\text{GeH}_3$ qui est pris comme référence ;
- iv) Le pourcentage de bipyramide trigonale des géométries autour du germanium pour toutes les formes **A**.

Une analyse NBO a également été réalisée, elle permet de déterminer la (ou les) structures de Lewis compatibles avec la densité électronique calculée par la méthode DFT. Le tableau 10 rassemble :

- i) l'analyse au second ordre réalisée pour les composés **1**, **3**, **5**, **7** et **25** ; elle s'appuie sur une description de type donneur (D) vers accepteur (A) ; c'est-à-dire de type orbitale occupée par une paire libre PL (O) vers une orbitale vacante ((C-C)*, (Ge-Cl)* ou OV(Ge)).
- ii) Les valeurs des stabilisations induites par ces interactions : $\Delta E_{(2)}$.
- iii) Les charges atomiques calculées (obtenues par NPA) des atomes d'oxygène et de germanium.

Composé	A	$d_{(\text{Ge-O})}$ (Å)	$\Delta E = E_{A'} - E_A$ (kcal.mol ⁻¹)	$\Delta\delta_{\text{OMe}}$ (ppm)		% BPT [□]
	A'			exp.	theo.	
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_3$	3	3,67	2,6	0*	0*	0
	3'	> 6				
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$	5	2,89	0,3	1	0,4	41
	5'	3,58				
$\text{ArCH}_2\text{GeHCl}_2$	7	3,10	2,2	4	5,9	30
	7'	3,38				
$\text{ArCH}_2\text{GeCl}_3$	1	3,16	0,1	7	12,1	27
	1'	3,69				
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{OTf}$	25	2,60 (exp. 2,29)	2,0	-4	-1,4	57 (exp. 76)
	25'	3,29				

* Composé pris comme référence

□ Pourcentage de forme bipyramide trigonale

Tableau 9: étude DFT des composés $\text{ArCH}_2\text{GeH}_n\text{Cl}_{n-3}$ ($n = 0-3$)
et $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{OTf}$.

Tous ces résultats théoriques (Tableaux 9 et 10) conduisent aux commentaires suivants :

i) les distances O...Ge calculées (Tableau 9) pour les structures minimisées (A) sont dans tous les cas, inférieures à la somme des rayons de van der Waals (3,6 Å).²⁰ Comme attendu, notons que ces distances calculées en phase gaz sont supérieures aux distances observées dans le cristal (en effet pour $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{OTf}$ $d_{\text{Ge-O}}$ (théorique) = 2,67 Å alors que $d_{\text{Ge-O}}$ (expérimental) = 2,29 Å) ; elles semblent donc bien correspondre, selon ce critère, à une interaction Oxygène-Germanium et non à une simple contrainte stérique. Signalons que des calculs *ab initio* de type MP2 dans une base plus étendue ont mené à une distance légèrement plus courte qu'en DFT (2,48 Å).

Molécule	$\text{D} \rightarrow \text{A}$	$\Delta E_{(2)}^{\#}$ (kcal.mol ⁻¹)	Charges NPA	
			q_{O}	q_{Ge}
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_3$ (3)	$\text{PL}(\text{O}) \rightarrow (\text{Ge-Cl})^*$ $\text{PL}(\text{O}) \rightarrow (\text{C-C})^*$	- 29	- 0,55	0,87
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ (5)	$\text{PL}(\text{O}) \rightarrow (\text{Ge-Cl})^*$ $\text{PL}(\text{O}) \rightarrow (\text{C-C})^*$	3 ; 1 27	- 0,56	1,16
$\text{ArCH}_2\text{GeHCl}_2$ (7)	$\text{PL}(\text{O}) \rightarrow (\text{Ge-Cl})^*$ $\text{PL}(\text{O}) \rightarrow (\text{C-C})^*$	2 ; 1 29	- 0,56	1,35
$\text{ArCH}_2\text{GeCl}_3$ (1)	$\text{PL}(\text{O}) \rightarrow (\text{Ge-Cl})^*$ $\text{PL}(\text{O}) \rightarrow (\text{C-C})^*$	2 ; 1 29	- 0,55	1,49
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{OTf}$ (25)	$\text{PL}(\text{O}) \rightarrow \text{OV}(\text{Ge})$ $\text{PL}(\text{O}) \rightarrow (\text{C-C})^*$	10 ; 5 20	- 0,55	1,38

: deux valeurs sont données lorsque les deux paires libres de l'oxygène sont

susceptibles de participer à l'interaction

$\text{PL}(\text{O})$ = paire libre de l'atome d'oxygène ; $\text{OV}(\text{Ge})$ = orbitale vacante de l'atome de germanium ; $(\text{C-C})^*$ = orbitale antiliante π^* du cycle aromatique ; $(\text{Ge-Cl})^*$ = orbitale antiliante associée à la liaison Ge-Cl.

Tableau 10 : Etude NBO des composés $\text{ArCH}_2\text{GeH}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n = 0-3$)
et $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{OTf}$.

ii) la différence d'énergie entre A et A' est faible (2 kcal.mol⁻¹), ce qui induit une faible stabilisation de la forme A par rapport à la forme A', cependant elle est suffisante pour avoir une majorité de forme A (85 %) présente dans le milieu. En ce qui concerne les interactions $\text{LP}(\text{O}) \rightarrow \text{LP}(\text{Ge})$ (Tableau 10) elles semblent très peu marquées pour tous les composés $\text{ArCH}_2\text{GeH}_n\text{Cl}_{3-n}$ (**1**, **5**, **7** et **3**) ; la plus marquée est obtenue pour $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{OTf}$ (**25**). Dans ce dernier cas la structure de Lewis donnée par l'analyse NBO (Schéma 13) est parfaitement compatible avec le caractère bon groupe partant du groupement triflate.

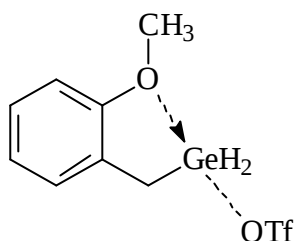


Schéma 13

iii) les déplacements chimiques expérimentaux δ_{O} (Tableau 10) varient comme ceux calculés cependant il est intéressant de noter que la donation $\text{LP}(\text{O}) \rightarrow (\text{Ge-Cl})^*$ (très faible pour les composés **1**, **5** et **7**) n'est pas assez importante pour influencer suffisamment l'écrantage sur l'oxygène dans les molécules et ainsi induire une variation significative nette du déplacement chimique. Les charges atomiques (Tableau 10) montrent que dans ces molécules l'oxygène a toujours une charge négative à valeur pratiquement constante (-0,55).

iv) une forte hyperconjugaison $\text{LP}(\text{O}) \rightarrow (\text{C-C})^*$ est notée dans tous les cas. Elle ne varie pas de façon notable pour la série des composés $\text{ArCH}_2\text{GeH}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n = 0-3$). On note uniquement une relativement forte diminution de cette hyperconjugaison dans le cas du composé $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{OTf}$, ce qui traduit la participation des doublets libres de l'oxygène à la coordination $\text{LP}(\text{O}) \rightarrow \text{LP}(\text{Ge})$.

Cette étude théorique a été réalisée en collaboration avec le Professeur Romuald Poteau du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets, IRSAMC. Le temps de calcul a été alloué par CALcul MIDi-Pyrénées (CALMIP) et par le Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur (CINES).

I. 4. 7. Conclusions

L'étude de cette série de dérivés montre que le ligand 2-méthoxybenzyle est, selon l'étude théorique, un groupement organique suffisamment chélatant qui adopte une géométrie le rendant susceptible de donner des interactions intramoléculaires (relativement faibles) entre le groupement méthoxyle et le centre germanié.

L'étude par diffraction aux rayons X a permis dans le cas de $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{OTf}$ (**25**) de démontrer l'existence de la coordination $\text{O} \rightarrow \text{Ge}$.

Les répercussions d'une telle coordination sur les constantes spectroscopiques (RMN ^1H , ^{13}C , ^{17}O ; IR) sont cependant faibles. Même les paramètres RMN de l'oxygène (atome directement impliqué dans la coordination) ne permettent pas des conclusions nettes ceci vraisemblablement parce que l'oxygène ne change pas d'hybridation (sp^2) au cours de l'interaction et présente donc un environnement électronique pratiquement identique dans toutes ces molécules.

Toutes ces analyses spectroscopiques, n'apparaissent donc pas comme des «outils performants» permettant de mettre en évidence de façon nette l'existence d'une coordination moléculaire dans ces composés, – bien qu'elle soit théoriquement présente dans tous les cas (Tableau 9) –. En conséquence, et en dernière intention, il nous a paru intéressant de faire une étude spectroscopique plus spécifique des germanes $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{X}$: une étude RMN DPGFSE NOE.³³ En effet une interaction $\text{O} \rightarrow \text{Ge}$ dans ces molécules doit se traduire par le rapprochement des protons portés par le germanium de ceux du groupement méthoxyle ; et si la distance de ces deux groupements est suffisamment faible un transfert NOE entre ces différents groupements d'atomes d'hydrogène est donc possible. Cette méthode d'analyse a été appliquée à $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ (Schéma 14). Elle permet d'estimer la distance moyenne entre les protons OCH_3 et CH_2 à 4,5 Å dans ce 2-méthoxybenzylgermane ce qui correspond à une distance Ge-O d'environ 2,8 Å – sensiblement inférieure à la somme des rayons de Van der Waals ($\text{Ge-O} \sim 3,6 \text{ Å}$)²⁰ et pratiquement égale à celle calculée (Tableau 9) –. Cette étude NOE est en cours sur d'autres germanes, elle démontre que dans tous ces composés de type $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{X}$ l'interaction $\text{Ge} \dots \text{O}$ est effectivement présente.

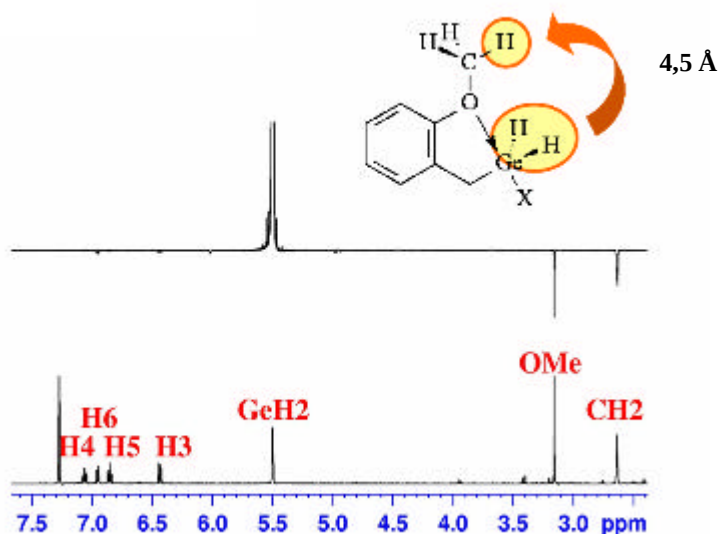


Schéma 14 : Séquence DPGSE NOE (Double Pulsed Field Gradient Sculpting
Excitation Nuclear Overhauser Effect)

Remarque : il faut signaler en outre que des interactions intermoléculaires chlore-germanium peuvent également être impliquées pour les composés chlorés. De telles interactions ont été observées pour des analogues stanniques (Schéma 15), récemment synthétisés par le groupe de K. Panell (communication privée).

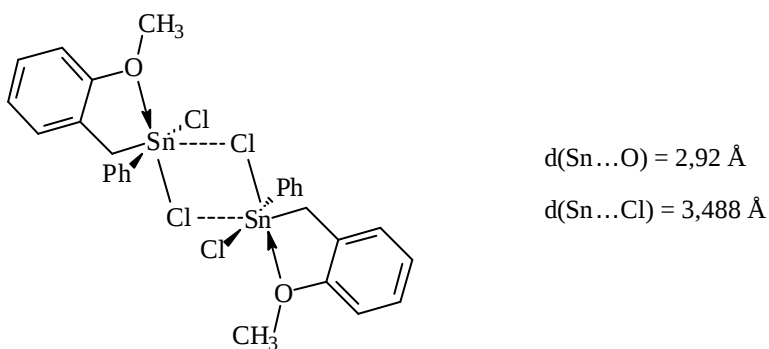


Schéma 15

II. Les (2-méthoxybenzyl)germanium(II) $\text{ArCH}_2\text{Ge}(\text{Cl})$; **$\text{Ar} = 2-(\text{MeO})\text{C}_6\text{H}_4-$ et $5-\text{Cl}-2-(\text{MeO})-\text{C}_6\text{H}_3$**

II. 1. Synthèse ; caractérisation physico-chimique et étude théorique :

La tentative de synthèse directe du germylène ArCH_2GeCl , à partir de $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ et du lithien (ou magnésien) ArCH_2M ($\text{M} = \text{Li}, \text{MgCl}$), conduit à un mélange de dérivés difficilement identifiables et isolables (cf. § I. Introduction). Ce résultat nous a incité à envisager une nouvelle stratégie pour accéder aux espèces divalentes (2-méthoxybenzyl)chlorogermanium(II) $\text{ArCH}_2\text{Ge}(\text{Cl})$ (**27**) et (5-chloro-2-méthoxybenzyl)chlorogermanium(II) $\text{Ar}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Ge}(\text{Cl})$ (**29**) : une réaction d'élimination à partir des chlorométhoxygermanes $\text{ArCH}_2\text{Ge}(\text{Cl})(\text{H})(\text{OMe})$ (**26**) et $\text{Ar}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Ge}(\text{Cl})(\text{H})(\text{OMe})$ (**28**) respectivement.

Les chlorométhoxygermanes **26** et **28** précurseurs des germylènes ont été obtenus soit par réaction du méthanolate de lithium sur les dichlorogermanes **7** ou **9** (voie I) soit par réaction d'échange chlore-méthoxy entre Et_3GeOMe et le (2-méthoxybenzyl)dichlorogermane **7** ou le (5-chloro-2-méthoxybenzyl)dichlorogermane **9** (voie II ; Schéma 16) .

Les dérivés **26** et **28**, comme leurs analogues phénylés ou éthylés ($\text{PhGe}(\text{H})(\text{Cl})(\text{OMe})$; $\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$), sont trop instables pour être isolés ; ils se décomposent en quelques minutes à température ambiante avec élimination de méthanol pour conduire aux espèces divalentes attendues. Ils peuvent néanmoins être caractérisés par RMN ^1H s'ils sont obtenus par réaction d'échange atome de chlore-groupe méthoxyle. Par contre leur synthèse par méthylation d'une seule liaison Ge-Cl des (2-méthoxybenzyl)dichlorogermanes **7** et **9** par le méthanolate de lithium au sein du pentane ne permet pas de les caractériser ; leur décomposition est alors trop rapide.

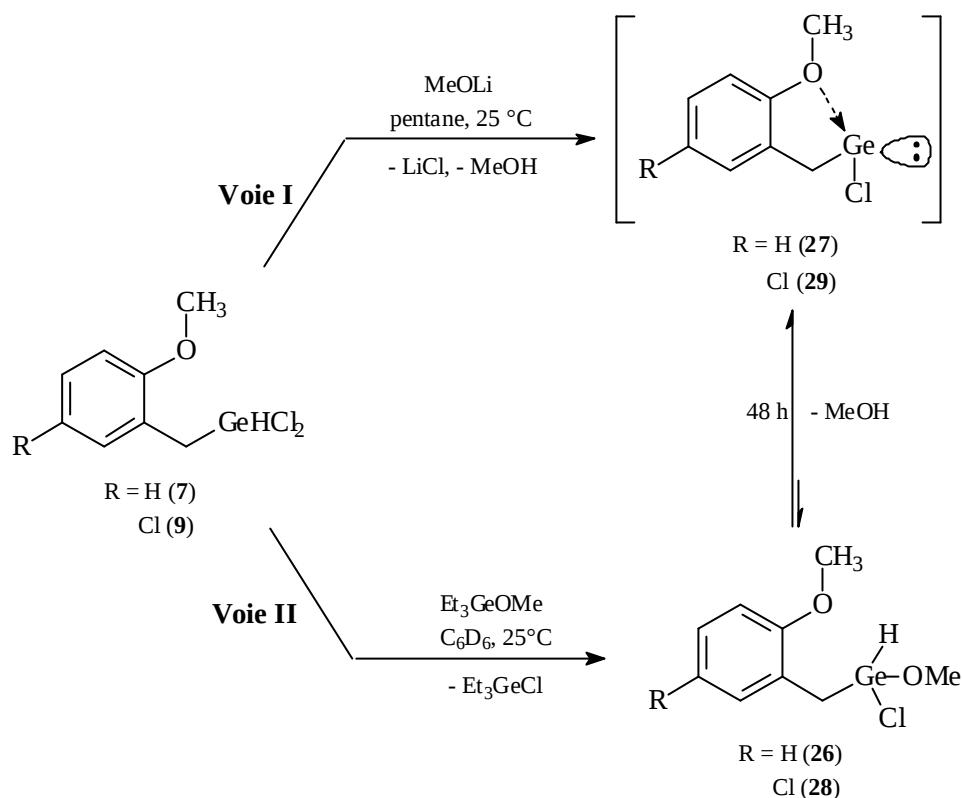


Schéma 16

Cette décomposition, de type α -élimination, débute vraisemblablement par une hydrogermolyse intermoléculaire de la liaison Ge-O ; elle est accélérée en présence d'ions méthanolate et dans les solvants polaires. En l'absence de solvant polaire et de toute trace de méthanolate la vitesse de décomposition est fonction de la concentration.

Les espèces divalentes **27** et **29** ont été ainsi obtenues pures à partir des chlorométhoxygermanes précurseurs par élimination sous vide à température ordinaire du méthanol (voie I) ou du méthanol et de Et_3GeCl (voie II). Ces espèces divalentes se présentent sous forme d'huiles visqueuses translucides susceptibles d'être conservées à température ordinaire, mais se polymérisent rapidement sous effet thermique ; elles ont été caractérisées par analyses pondérale et physicochimique (RMN ^1H et ^{17}O) ainsi que chimiquement (cf. § II. 2.).

Comme pour les espèces tétravalentes $\text{ArCH}_2\text{GeH}_{3-n}\text{X}_n$ il nous a paru intéressant de réaliser une étude théorique *ab initio* de ces espèces divalentes.

L'étude DFT réalisée pour $\text{ArCH}_2\text{Ge}(\text{Cl})$ (Figure 6), permet de calculer i) la distance entre les atomes de germanium et d'oxygène : $d_{(\text{Ge}-\text{O})} = 2,35 \text{ \AA}$ et ii) la différence en RMN ^{17}O des signaux des déplacements chimiques caractéristiques du groupement méthoxyle de $\text{ArCH}_2\text{Ge}(\text{Cl})$ et celui de $\text{ArCH}_2\text{GeH}_3$ pris comme référence : $\Delta\delta_{\text{OMe}} = -1,7 \text{ ppm}$.

L'analyse NBO effectuée pour $\text{ArCH}_2\text{Ge}(\text{Cl})$, permet de déterminer la structure de Lewis compatible avec la densité électronique calculée par la méthode DFT. L'analyse au second ordre s'appuie sur une description donneur (D) vers accepteur (A) permettant de décrire les orbitales impliquées dans l'interaction $\text{O}\cdots\text{Ge}$; la stabilisation induite est caractérisée par $\Delta E_{(2)}$. Le calcul des charges est effectué par la méthode NPA (Tableau 11).

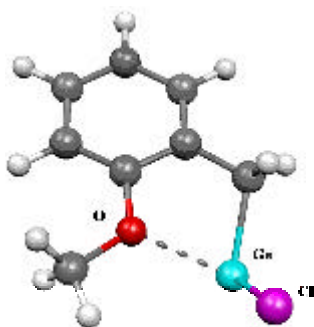


Figure 6 : étude DFT du (2-méthoxybenzyl)chlorogermanium(II).

Cette étude théorique montre qu'une interaction $\text{LP}(\text{O}) \rightarrow \text{LP}(\text{Ge})$ existe dans cette molécule à l'état isolé ; cette interaction est relativement importante, puisqu'elle est suffisante pour stabiliser cette espèce divalente à l'état monomère et induit une distance $\text{Ge}-\text{O}$ calculée de $2,35 \text{ \AA}$. Cette longueur est légèrement inférieure à celle calculée pour la molécule $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{OTf}$ ($d = 2,60 \text{ \AA}$), rappelons que dans ce cas l'existence de la coordination a été confirmée par l'étude structurale ($d_{\text{exp}} = 2,29 \text{ \AA}$).

Composé	$\text{D} \rightarrow \text{A}$	$\Delta E_{(2)}^{\#}$ (kcal.mol ⁻¹)	Charges	
			q_{O}	q_{Ge}
$\text{ArCH}_2\text{Ge}(\text{Cl})$	$\text{LP}(\text{O}) \rightarrow \text{LP}(\text{Ge})$	13 ; 22	- 0,58	1,00
	$\text{LP}(\text{O}) \rightarrow (\text{C}-\text{C})^*$	18		
$\text{ArCH}_2\text{GeH}_3$	$\text{LP}(\text{O}) \rightarrow \text{LP}(\text{Ge})$	-	- 0,55	0,87
	$\text{LP}(\text{O}) \rightarrow (\text{C}-\text{C})^*$	29		

: deux valeurs sont données lorsque les deux paires libres de l'oxygène

sont susceptibles de participer à l'interaction

$\text{LP}(\text{O})$ = paire libre de l'atome d'oxygène ; $\text{LP}(\text{Ge})$ = orbitale vacante de

l'atome de germanium ; $(\text{C}-\text{C})^*$ = orbitale vacante antiliante π^* du cycle aromatique.

Tableau 11 : étude NBO du (2-méthoxybenzyl)chlorogermanium(II).

Il semble cependant que cette interaction intramoléculaire ne soit pas traduite par les constantes RMN mesurées. En effet on observe en RMN ^1H des massifs très larges pour les signaux des groupements méthylène et méthoxyle ($\delta_{\text{CH}_2} = 2,28$ ppm et $\delta_{\text{OMe}} = 3,41$ ppm) tandis que la valeur du déplacement chimique en RMN de l'oxygène 17 du groupement méthoxyle porté par le ligand arylé $\delta_{\text{OMe}} = 51$ ppm, correspond à un *déblindage* du signal δ_{O} par rapport au signal de référence : $\delta_{\text{OMe}}(\text{ArCH}_2\text{GeH}_3) = 48$ ppm (rappelons que dans le cas de $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{OTf}$, $\delta_{\text{OMe}} = 43$ ppm) un blindage du signal a été observé). Les caractéristiques spectroscopiques en RMN des espèces divalentes $\text{ArCH}_2\text{Ge}(\text{Cl})$ semblent donc indiquer que d'autres types d'interactions peuvent exister en solution et donc nous ont incité à envisager notamment des interactions intermoléculaires faisant intervenir les atomes de chlore. Pour apprécier *à priori* l'influence de ces interactions intermoléculaires nous avons réalisé une étude théorique d'un dimère d'association (Figure 7).

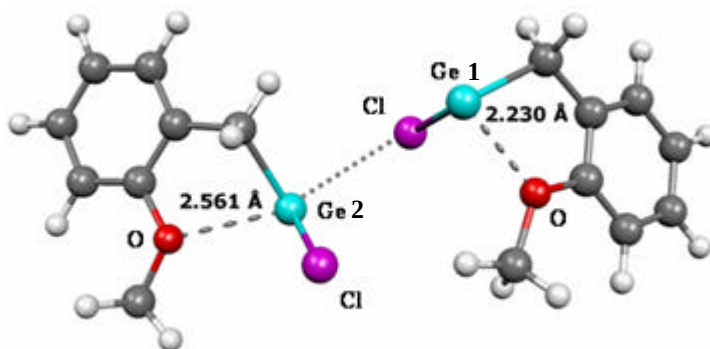


Figure 7 : étude DFT d'un des dimères d'association possibles pour le (2-méthoxy)chlorogermanium(II).

Par rapport à l'espèce monomère isolée les calculs pour ce dimère font ressortir un raccourcissement de la distance $\text{Ge}\dots\text{O}$ dans l'entité à germanium tricoordonné porteuse de l'atome de chlore participant à l'interaction moléculaire ($d_1 = 2,23 \text{ \AA}$) et une élongation de la distance Germanium-Oxygène pour l'autre entité germaniée ($d_2 = 2,56 \text{ \AA}$). Les calculs montrent que ceci induit en RMN ^{17}O un déblindage du signal δ_{OMe} du groupement méthoxyle coordonné à l'atome de germanium (Ge2) tétracoordonné ($\Delta\delta_{\text{calculé}} = 21,4 \text{ ppm}$) alors que pour le groupe méthoxyle coordonné à l'atome de germanium tricoordonné (Ge1) on ne constate pas de changement significatif du déplacement chimique de l'oxygène.

Il est donc difficile de préciser l'ensemble des interactions possibles inter- ou intramoléculaires pour $\text{ArCH}_2\text{Ge}(\text{Cl})$ à l'état solide ou en solution ; cependant il est évident que la RMN de l'oxygène 17 observée $\delta_{\text{OMe}} = 51 \text{ ppm}$ traduit l'ensemble des interactions en solution déterminant l'environnement du germanium :

- i) l'interaction intramoléculaire $\text{MeO}\dots\text{Ge}$ qui théoriquement doit se traduire par un *blindage* du signal δ_{OMe} (par rapport à celui de $\text{ArCH}_2\text{GeH}_3$) mais aussi
- ii) les coordinations intermoléculaires dues à des interactions entre les doublets libres du chlore et l'orbitale vacante du germanium qui théoriquement doivent induire un *déblindage* du même signal (Schéma 17).

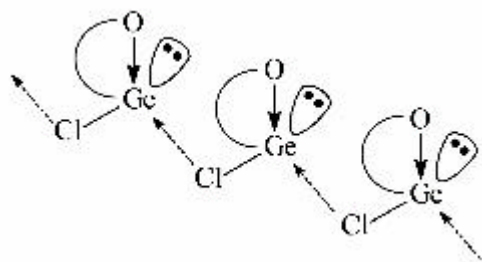


Schéma 17

II. 2. Caractérisation chimique :

D'une façon générale, les espèces divalentes non complexées R_2E_{14} sont à la fois des nucléophiles et des électrophiles et présentent donc une grande potentialité en synthèse organométallique ; elles sont susceptibles de donner des réactions d'insertion dans de nombreuses liaisons σ , d'addition à des systèmes insaturés isolés, de cycloaddition à des diènes et hétérodiènes conjugués et de complexation à des donneurs ou des accepteurs d'électrons.³⁴

Les espèces divalentes ArCH_2GeCl , $\text{Ar}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{GeCl}$ présentent cinq centres réactionnels (Schéma 18).

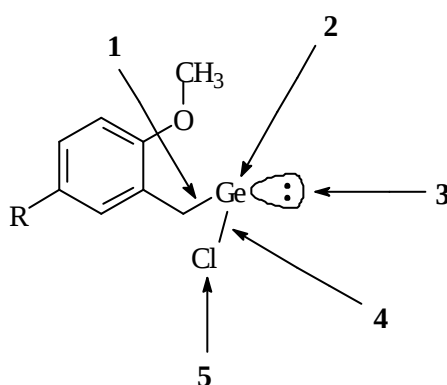


Schéma 18

En tenant compte de ces propriétés nous avons caractérisé ces germylènes hétéroleptiques par diverses réactions résumées par le schéma 19.

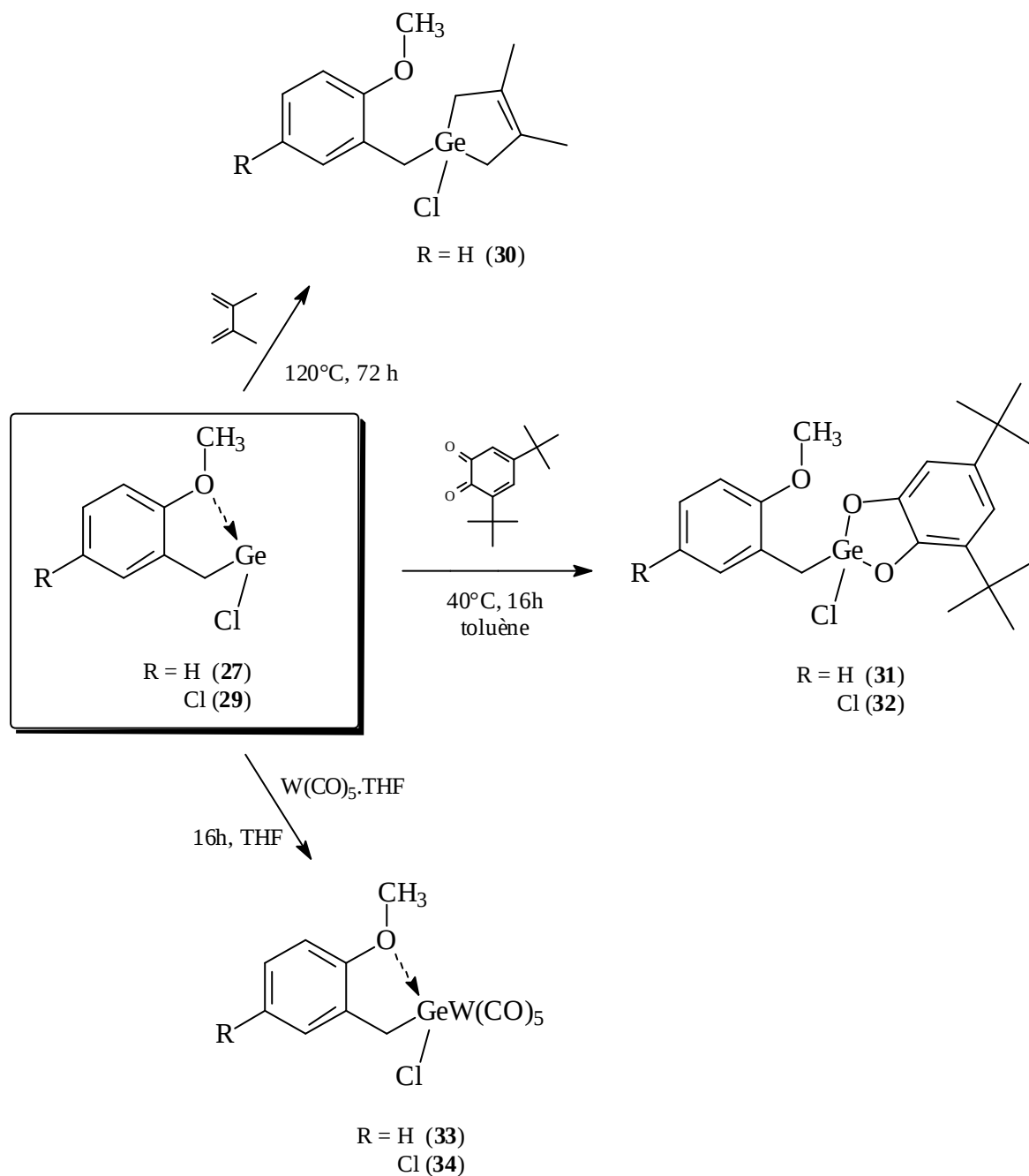


Schéma 19

Il faut souligner que contrairement aux espèces divalentes libres ces analogues à coordination intramoléculaire sont inertes vis-à-vis du diméthylbutadiène (DMB) à température ambiante. Pour observer la réaction de cycloaddition conduisant au germacyclopentène **30** il faut élever la température à 70°C (reflux du DMB) ; en outre le rendement est faible. A température ambiante la coordination germanium-oxygène semble donc responsable de la perte d'activité nucléophile de cette espèce divalente.

Avec la 3,5-ditertbutylbenzoquinone la réaction d'hétérocyclisation a lieu à 40°C ; elle est quasi quantitative et conduit aux nouveaux hétérocycles **31** et **32**.

Le caractère σ -donneur de ces espèces divalentes a été illustré par les réactions de ArCH_2GeCl et $\text{Ar}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{GeCl}$ avec $\text{W}(\text{CO})_5\cdot\text{THF}$. Elles procèdent par départ de THF et coordination de l'espèce divalente sur le métal de transition permettant ainsi d'accéder avec un rendement quasi quantitatif aux complexes $\text{ArCH}_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{W}(\text{CO})_5$ **33** et $\text{ArCH}_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{W}(\text{CO})_5$ **34** respectivement. L'analyse physicochimique de ce complexe (IR et RMN ^{13}C) est compatible avec une géométrie C_{2v} .

Les liaisons germanium-chlore de ces espèces divalentes sont très réactives vis-à-vis de l'eau tandis que leurs liaisons germanium-carbone sont clivées aisément par les hydracides. Ainsi, par exemple, l'action de l'eau sur le germylène se traduit par la formation de ArCH_3 et d'hydroxyde $\text{Ge}(\text{OH})_2$ à côté de dérivés non identifiés au terme d'une réaction débutant par l'hydrolyse de la liaison Ge-Cl avec formation de HCl , se poursuivant par le clivage de la liaison Ge-C par HCl et hydrolyse de la liaison Ge-Cl ainsi formée (Schéma 20). $\text{Ge}(\text{OH})_2$ est un solide jaune orangé à froid qui a été caractérisé par réaction avec HI .³⁵

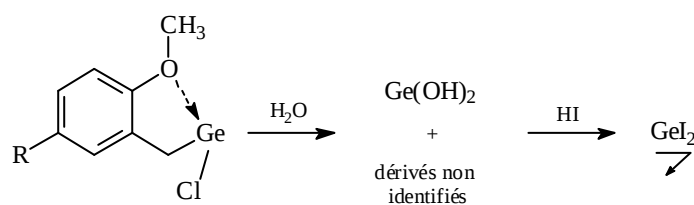


Schéma 20

Il faut enfin signaler que l'hydrolyse lente du mélange $\text{ArCH}_2\text{GeHCl}_2\text{-Et}_3\text{GeOMe}$ dans le benzène deutérié conduit à un cluster de formule brute $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{Cl}_5\text{Ge}_{10}\text{O}_{11}$ **35** dont la structure a pu être déterminée par l'analyse de diffraction des rayons X (Figure 8).

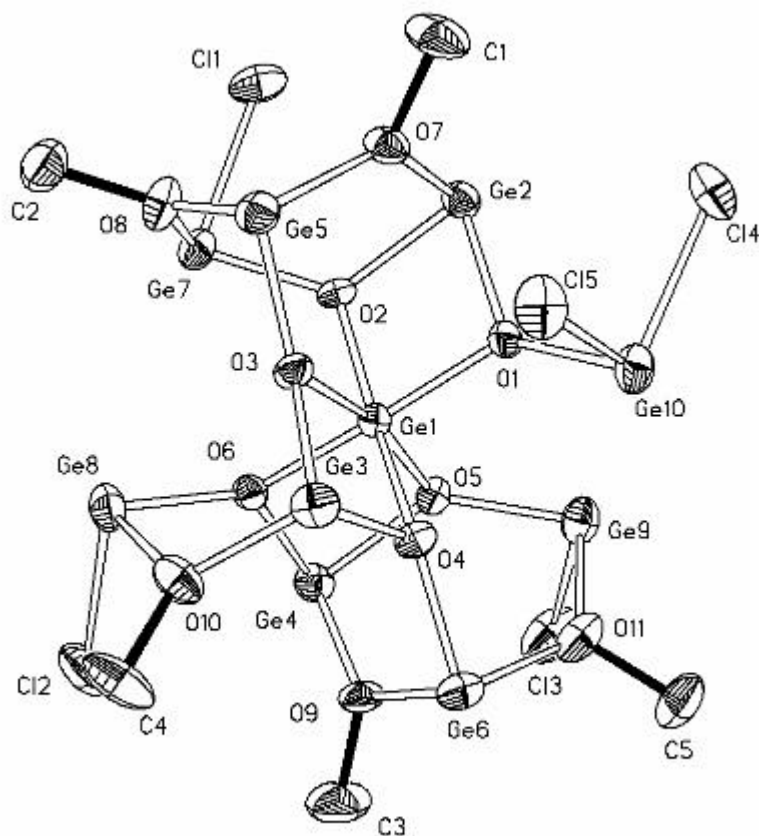
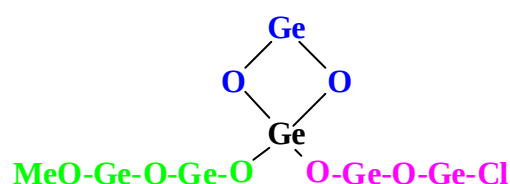


Figure 8 : longueurs et angles de liaison caractéristiques de **35** : $\text{Ge}(1)\text{O}(1)$ 1.858(5) ; $\text{Ge}(1)\text{O}(2)$ 1.868(5) ; $\text{Ge}(1)\text{O}(3)$ 1.915(5) ; $\text{Ge}(1)\text{O}(4)$ 1.909(5) ; $\text{Ge}(1)\text{O}(5)$ 1.885(5) ; $\text{Ge}(1)\text{O}(6)$ 1.869(5) ; $\text{Ge}(2)\text{O}(1)$ 1.967(5) ; $\text{Ge}(2)\text{O}(2)$ 1.933(5) ; $\text{Ge}(3)\text{O}(3)$ 1.917(5) ; $\text{Ge}(3)\text{O}(4)$ 1.930(5) ; $\text{Ge}(4)\text{O}(5)$ 1.946(5) ; $\text{Ge}(4)\text{O}(6)$ 1.937(5) ; $\text{Ge}(5)\text{O}(3)$ 1.911(5) ; $\text{Ge}(5)\text{O}(7)$ 1.949(6) ; $\text{O}(1)\text{Ge}(1)\text{O}(2)$ 80.8(2) ; $\text{O}(1)\text{Ge}(1)\text{O}(3)$ 97.3(2) ; $\text{O}(1)\text{Ge}(1)\text{O}(4)$ 94.3(2) ; $\text{O}(1)\text{Ge}(1)\text{O}(5)$ 92.9(2) ; $\text{O}(1)\text{Ge}(1)\text{O}(6)$ 169.1(2) ; $\text{O}(2)\text{Ge}(1)\text{O}(4)$ 168.2(2).

Le cœur de ce cluster est formé par un atome de germanium(IV) lié à 6 atomes d'oxygène et présente ainsi un environnement octaédrique. Les atomes d'oxygène sont liés à 9 atomes de germanium(II). La périphérie du cluster est composée par des méthoxyles et/ou atomes de chlore. Ce cluster représente le premier exemple de cluster mixte contenant des atomes de germanium à degrés d'oxydation différents + II et + IV ; aucun autre exemple de ce type n'a, à ce jour, été décrit dans la littérature. Les atomes de germanium(II) sont tricoordonnés, ils se situent au sommet d'une pyramide trigonale. Les angles autour des germanium(II) sont très proches de 90° ($76,5(2)$ – $95,9(2)^\circ$) et suggèrent un système orbitalaire purement *p*. Les distances Ge-O-Ge ($1,858(5)$ – $1,990(5)$ Å) sont en bon accord avec les distances correspondantes observées dans le complexe de type rutil de GeO_2 .³⁶

Les longueurs Ge-O-C ($1,920(6)$ – $1,970(5)$ – $1,989(5)$ – $2,003(6)$ – $2,006(5)$ Å)²³ et les longueurs Ge-Cl ($2,288(2)$ – $2,299(2)$ – $2,310(3)$ – $2,329(2)$ – $2,342(2)$ Å)³⁷ sont caractéristiques de liaisons portées par de germanium(II) tricoordonnés, elles sont environ de 10 % plus longues que celles obtenues dans différents composés à germanium(II) diccoordonnés ou à germanium(IV).

Cette structure complexe peut être mieux visualisée en considérant que ce cluster est formé d'un polygermylène à enchaînements Ge-O-Ge (Figure 9) sur lequel quatre unités indépendantes de type germylène – un GeCl_2 , un $\text{Ge}(\text{OMe})_2$ et deux $\text{Ge}(\text{Cl})(\text{OMe})$ – viennent se complexer. Dans cet enchaînement seul le germanium



central est un Ge(IV) tous les autres sont des Ge(II). Les doublets libres nucléophiles des atomes d'oxygène et de germanium(II) ainsi que le caractère également électrophile des centres germaniés sont à l'origine de diverses complexations inter- et intramoléculaires qui imposent l'arrangement tridimensionnel de ce système.

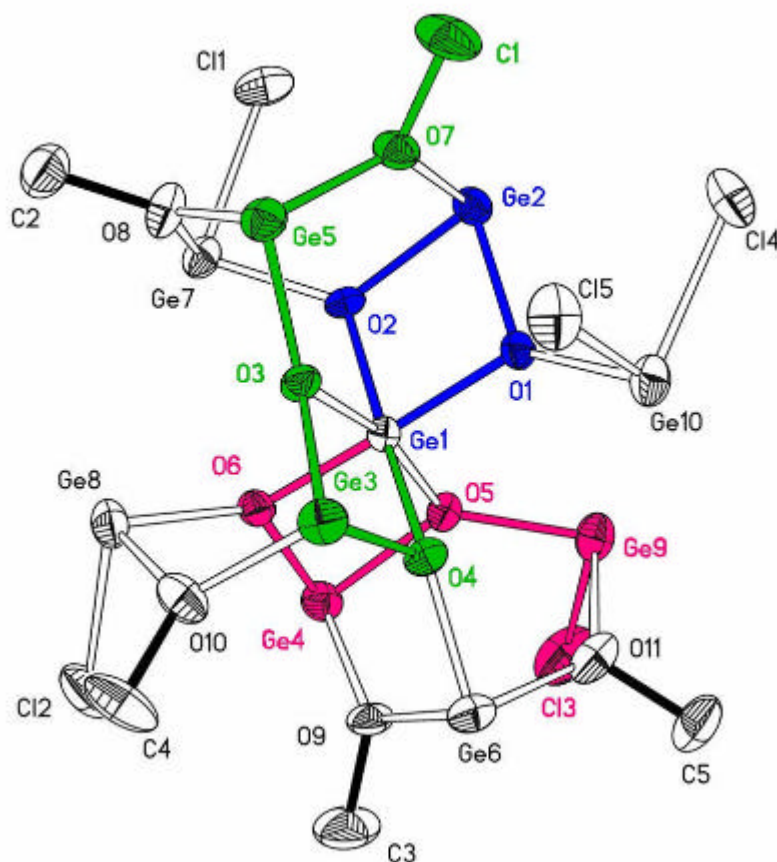


Figure 9 : visualisation de la structure de 35.

La formation de ce cluster à neuf germanium(II) et un germanium(IV) qui fait intervenir plusieurs réactions – notamment des réactions d’hydrolyse et de clivage de liaisons $\text{Ge-CH}_2\text{Ar}$ – est d’autant plus remarquable que ce résultat est parfaitement reproductible ; plusieurs expériences réalisées dans des conditions expérimentales semblables ont conduit exactement au même cluster.

III. Partie expérimentale

Tous les dérivés à liaison germanium-hétéroatome sont très sensibles à l'hydrolyse ; toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère inerte d'argon sec à l'aide d'une rampe à vide en utilisant la technique standard des tubes de "Schlenk". Tous les solvants utilisés ont été distillés avant leur utilisation, sur LiAlH_4 (éther, THF, pentane et toluène) ou sodium métallique (dioxane) et sur P_2O_5 (solvants chlorés).

Les composés décrits ont été caractérisés à l'aide des techniques habituelles.

- **Résonance magnétique nucléaire** : les spectres de résonance magnétique nucléaire ^1H et ^{13}C ont été réalisés sur des spectromètres Avance 300 avec les fréquences de 300,13 MHz pour le proton et de 75,47 MHz pour le carbone (référence : TMS). Les spectres ^{19}F ont été enregistrés sur les spectromètres AC 200 fonctionnant à la fréquence de 188,30 MHz (référence : CF_3COOH). Les spectres ^{17}O ont été réalisés par le service commun de RMN de l'Université Paul Sabatier et enregistrés sur les spectromètres Avance 300 et 400 avec des fréquences respectives de 40,69 MHz et de 54,24 MHz (référence : D_2O).
- **Masse** : les spectres de masse ont été obtenus par impact électronique à 70 eV sur un spectromètre Hewlett Packard 5989A et réalisés au sein du laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée.
- **Infrarouge** : les spectres en infrarouge ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer série 1600 à transformée de Fourier. Les spectres ont généralement été obtenus en solution dans le C_6D_6 et entre deux lames de NaCl.
- **Points de Fusion** : les points de fusion ont été mesurés sur un appareil Electrothermal dans des capillaires sous argon.
- **Diffraction des Rayons X** : les analyses de diffraction aux rayons X ont été effectuées par le service commun de RX sur un diffractomètre Bruker AXS CCD 1000 utilisant une radiation au molybdène Mo K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) couplé à un système à basse température (Kryoflex).

Les méthodes de calcul basées sur les études en DFT (Density Functional Theory) ont été, depuis quelques années, acceptées et validées par la communauté des chimistes comme étant un outil fiable pour l'étude des propriétés structurales et réactives des molécules. En particulier, la caractérisation des réactifs, des produits et des états de transition par les méthodes DFT est devenue maintenant routinière.³⁸ De plus, la correction des constantes d'écran pour la comparaison avec les données RMN expérimentales.³⁹⁻⁴³

Tous ces calculs ont été réalisés par les programmes Gaussian03⁴⁴ à l'aide de la fonctionnelle hybride B3LYP,^{45,46} dans la base de Pople 6-31G(*d,p*) pour les atomes C, O et S. Les pseudopotentiels développés par Stuttgart, et leur base associée, ont été utilisés pour les éléments F, Cl et Ge. Des fonctions de polarisation et des fonctions diffuses ont été ajoutées (Ge : $\zeta_p = 0,0209$; $\zeta_d = 0,284$; F : $\zeta_d = 3,3505$; $0,9924$ avec $c = 0,3459555741$; $0,7691155327$; Cl : $\zeta_d = 0,648$).⁴⁷ Les optimisations de géométrie sont réalisées en phase gazeuse sans contraintes de symétrie. Les fréquences de vibration sont systématiquement calculées afin de caractériser la nature des points stationnaires. Les énergies libres de Gibbs sont calculées par le biais des fréquences de première harmonisation, *i.e.* suivant les applications des équations données dans les livres généraux de thermodynamique et thermodynamique statistique.⁴⁸

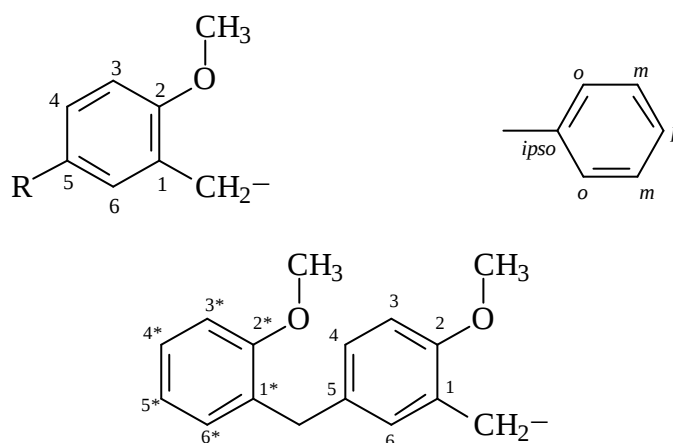
La méthode NBO (Natural Bond Orbital)^{49,51} permet une analyse de la liaison chimique. Les orbitales NBO sont localisées et idéalisées selon le modèle de structure de Lewis. Les interactions intramoléculaires peuvent ainsi être décrites en terme de liaisons donneur-accepteur. Les charges atomiques appelées «charges NBO » ont été calculées par l'analyse NPA (Natural Population Analysis) incluse dans la méthode NBO ; cette technique est préférée à l'analyse de population de Mulliken pour le calcul des charges atomiques.

Abréviations utilisées :

- Température d'ébullition : $T_{\text{éb}}$;
- point de fusion : P_f ;
- Rendement : Rdt exprimé en pourcentage (%) ;
- Résonance Magnétique nucléaire : RMN ;
- déplacement chimique : δ exprimé en ppm (parties par million) ;

- C_{quat} : Carbone quaternaire ;
- multiplicités : s, singulet ; d, doublet ; t, triplet ; dd, doublet dédoublé ; td triplet dédoublé ; q, quadruplet ; m, massif ;
- constantes de couplage : XJ , X = nombre de liaisons séparant les deux atomes ;
- largeur de pic à mi-hauteur : $\delta_{1/2}$;
- IE : impact électronique ;
- GC/MS : chromatographie gazeuse couplé à une analyse de masse par IE ;
- unité de masse atomique : u ;
- IR : infrarouge.

Afin de différencier les carbones (et protons associés) formant le cycle benzénique du ligand 2-méthoxybenzyle des autres cycles aromatiques portés par ces composés, trois notations différentes sont utilisées :



(2-methoxybenzyl)trichlorogermanium ArCH₂GeCl₃ (1) et [2-methoxy-5(2-méthoxybenzyl)benzyl]trichlorogermanium Ar(ArCH₂)CH₂GeCl₃ (2) :

A une solution de 10,75 g de GeCl₂.C₄H₈O₂ (46,43 mmol) dans 40 mL de THF sont ajoutés goutte-à-goutte 7,43 g de ArCH₂Cl (46,46 mmol). Le mélange est maintenu sous agitation et à l'abri de la lumière pendant 40 heures puis les solvants sont évaporés. Le mélange réactionnel est ensuite extrait avec 40 mL de pentane ; le solvant

est évaporé et le résidu distillé sous vide. On obtient 8,92 g de **1** (Rdt = 64 %) sous forme d'une huile jaune pâle. Le reste du mélange réactionnel est identifié à **2** (4,10 g).

$T_{\text{éb}}(\mathbf{1}) = 77\text{ }^\circ\text{C}$ à $3 \cdot 10^{-2}$ mm Hg.

RMN ^1H (C_6D_6) δ (ppm) :

1 : 2,96 (s, 2H, CH_2) ; 3,27 (s, 3H, OCH_3) ; 6,38 (d, $^3J = 8,4$ Hz, 1H, H^3) ; 6,66-7,02 (m, 3H, H^4 , H^5 , H^6) ;

2 : 2,93 (s, 2H, CH_2) ; 3,25 (s, 3H, OCH_3) ; 3,33 (s, 3H, OCH_3^*) ; 3,49 (s, 2H, CH_2^*) ; 6,34 (d, $^3J = 9$ Hz, 1H, H^3) ; 6,58 (d, $^3J = 9$ Hz, 1H, H^{3*}) ; 6,74-6,88 (m, 2H, H^4 , H^6) ; 6,97-7,09 (m, 3H, H^{4*} , H^{5*} , H^{6*}).

RMN ^{13}C (C_6D_6) δ (ppm) :

1 : 36,1 CH_2 ; 54,2 OCH_3 ; 110,1 CH^3 ; 120,1 $\text{C}_{\text{quat}}-\text{CH}_2$; 120,8 CH^5 ; 129,0 CH^6 ; 130,2 CH^4 ; 156,5 $\text{C}_{\text{quat}}-\text{OCH}_3$;

2 : 20,4 CH_2 ; 36,4 CH_2^* ; 54,6 OCH_3 ; 55,0 OCH_3^* ; 110,3 CH^3 ; 110,7 CH^{3*} ; 120,1 $\text{C}_{\text{quat}}-\text{CH}_2$; 120,9 CH^{5*} ; 127,9 CH^6 ; 129,8 CH^{4*} ; 130,6 $\text{C}_{\text{quat}}^*-\text{CH}_2$; 130,6 CH^4 ; 131,2 CH^{6*} ; 133,9 $\text{C}_{\text{quat}}-\text{CH}_2$; 155,1 $\text{C}_{\text{quat}}-\text{OCH}_3$; 157,8 $\text{C}_{\text{quat}}^*-\text{OCH}_3$.

RMN ^{17}O (C_6D_6 ; 313K) δ (ppm) :

1 : 55 ppm ($? \delta_{1/2} = 13$ ppm)

Masse (EI) m/z (u) :

1 : 300 (100 %), M^+ ; 265 (26 %), $\text{M}^+ - \text{Cl}$; 179 (3%), GeCl_3^+ ;

2 : 420 (100 %), M^+ ; 385 (8 %), $\text{M}^+ - \text{Cl}$.

(2-methoxybenzyl)trichlorogermes $\text{ArCH}_2\text{GeH}_3$ (3**) et [2-methoxy-5(2-méthoxybenzyl)benzyl]trichlorogermane $\text{Ar}(\text{ArCH}_2)\text{CH}_2\text{GeCl}_3$ (**4**) :**

1,52 g de $\text{ArCH}_2\text{GeCl}_3$ (**1**) (5,08 mmol) en solution dans 15 mL d'éther sont ajoutés goutte-à-goutte sur une suspension de 0,24 g de LiAlH_4 (6,32 mmol) dans

50 mL d'éther. Le milieu est maintenu sous agitation pendant 30 min puis hydrolysé avec 120 mL d'eau. Après décantation, la phase aqueuse est extraite avec 3 x 100 mL d'éther, la phase étherée est séchée sur Na₂SO₄ puis évaporée et le résidu distillé sous vide. On obtient 0,53 g de **3** (Rdt : 53 %) et 0,24 g de **4** (Rdt : 15 %) sous forme d'huiles incolores.

T_{éb} (**3**) = 34 °C à 3.10⁻² mm Hg ;

T_{éb} (**4**) = 110 °C à 3.10⁻² mm Hg.

RMN ¹H (C₆D₆) δ (ppm) :

3 : 2,36 (q, ³J = 3,2 Hz, 2H, CH₂) ; 3,32 (s, 3H, OCH₃) ; 3,79 (t, ³J = 3,3 Hz, 3H, GeH₃) ; 6,50 (d, ³J = 8,1 Hz, 1H, H³) ; 6,79 (t, ³J = 7,4 Hz, 1H, H⁵) ; 6,94-6,98 (m, 2H, H⁴, H⁶) ;

4 : 2,34 (q, ³J = 3,3 Hz, 2H, CH₂) ; 3,33 (s, 3H, OCH₃) ; 3,35 (s, 3H, OCH₃^{*}) ; 3,79 (t, ³J = 2,5 Hz, 3H, GeH₃) ; 4,02 (s, 2H, CH₂^{*}) ; 6,47 (d, ³J = 10 Hz, 1H, H³) ; 6,58 (d, ³J = 10 Hz, 1H, H^{3*}) ; 6,85 (td, ³J = 7,5 Hz, ⁴J < 5 Hz, 1H, H^{5*}) ; 6,95-6,97 (m, 2H, H⁴, H⁶) ; 7,06-7,10 (m, 2H, H^{4*}, H^{6*}).

RMN ¹³C (C₆D₆) δ (ppm) :

3 : 11,0 CH₂ ; 54,4 OCH₃ ; 110,2 CH³ ; 120,6 CH⁵ ; 126,1 CH⁶ ; 129,0 CH⁴ ; 129,7 C_{quat}-CH₂ ; 156,5 C_{quat}-OCH₃ ;

4 : 11,2 CH₂ ; 35,3 CH₂^{*} ; 54,7 OCH₃ et OCH₃^{*} ; 110,3 CH³ et CH^{3*} ; 120,6 CH^{5*} ; 126,7 CH⁶ ; 127,4 CH^{4*} ; 129,6 C_{quat}-CH₂ ; 130,0 CH⁴ ; 130,4 C_{quat}^{*}-CH₂ ; 130,5 CH^{6*} ; 133,1 C_{quat}-CH₂ ; 154,9 C_{quat}-OCH₃ ; 157,6 C_{quat}^{*}-OCH₃.

RMN ¹⁷O (C₆D₆ ; 313K) δ (ppm) :

3 : 48 ppm (? δ_{1/2} = 8 ppm) ;

4 : 46 ppm (? δ_{1/2} = 10 ppm).

IR (C₆D₆) Ge-H :

3 : 2068 cm⁻¹ ;

4 : 2065 cm⁻¹.

Masse GC/MS (EI) m/z (u) :

1 : 198 (100 %), M^+ ; 166 (33 %), $\text{M}^+ - \text{MeOH}$;

2 : 318 (100 %), M^+ ; 286 (8 %), $\text{M}^+ - \text{MeOH}$.

(2-methoxybenzyl)chlorogermane $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ (5) :

5,00 g de $\text{ArCH}_2\text{GeH}_3$ (3) (25,00 mmol) sont ajoutés goutte-à-goutte sur une suspension de 6,79 g de CuCl_2 (50,50 mmol) et 0,024 g de CuI (0,126 mmol) dans 20 mL d'éther. Le milieu est maintenu sous agitation et à l'abri de la lumière pendant 3 h, le solvant évaporé et le mélange extrait avec 40 mL de pentane. Le solvant est évaporé puis le résidu est distillé. On obtient 4,60 g de 5 (Rdt = 70 %) sous forme d'une huile incolore.

$T_{\text{éb}} = 68^\circ\text{C}$ à $3 \cdot 10^{-2}$ mm Hg

RMN ^1H (C_6D_6) δ (ppm) : 2,53 (t, $^3J = 3$ Hz, 2H, CH_2) ; 3,14 (s, 3H, OCH_3) ; 5,37 (t, $^3J = 2,7$ Hz, 3H, GeH_2) ; 6,38 (d, $^3J = 8,4$ Hz, 1H, H^3) ; 6,73 (t, $^3J = 7,8$ Hz, 1H, H^5) ; 6,86 (d, $^3J = 7,2$ Hz ; 1H, H^6) ; 6,96 (t, 1H, H^4).

RMN ^{13}C (C_6D_6) δ (ppm) : 21,7 CH_2 ; 54,4 OCH_3 ; 110,0 CH^3 ; 121,0 CH^5 ; 125,6 $\text{C}_{\text{quat}} - \text{CH}_2$; 127,2 CH^6 ; 129,9 C^4 ; 156,1 $\text{C}_{\text{quat}} - \text{OCH}_3$.

RMN ^{17}O (C_6D_6 ; 313K) δ (ppm) : 49 ppm (? $\delta_{1/2} = 10$ ppm).

IR (C_6D_6) Ge-H : 2104 cm^{-1}

Masse GC/MS (EI) m/z (uma) : 232 (100 %), M^+ ; 195 (5 %), $\text{C}_8\text{H}_9\text{OGe}^+$.

[2-methoxy-5(2-méthoxybenzyl)benzyl]chlorogermane $\text{Ar}(\text{ArCH}_2)\text{CH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ (6) :

4,28 g de $\text{Ar}(\text{ArCH}_2)\text{CH}_2\text{GeH}_3$ (**4**) (13,45 mmol) sont ajoutés goutte-à-goutte sur une suspension de 3,42 g de CuCl_2 (26,90 mmol) et 12 mg de CuI (0,063 mmol) dans 20 mL d'éther. Le milieu est maintenu sous agitation et à l'abri de la lumière pendant 3 h puis le solvant évaporé. Le mélange est extrait avec 40 mL de pentane puis le solvant évaporé. On obtient 3,31 g de **6** (Rdt = 70 %) sous la forme d'une huile incolore.

RMN ^1H (C_6D_6) δ (ppm) : 2,50 (q, $^3\text{J} = 6$ Hz, 2H, CH_2) ; 3,10 (s, 3H, OCH_3) ; 3,33 (s, 3H, OCH_3^*) ; 3,97 (s, 2H, CH_2^*) ; 5,38 (d, $3\text{J} = 6$ Hz, 2H, GeH_2) ; 6,33 (d, $^3\text{J} = 9$ Hz, 1H, H^3) ; 6,57 (d, $^3\text{J} = 9$ Hz, 1H, H^{3*}) ; 6,83-6,89 (m, 2H, H^6 , H^{5*}) ; 6,93 (dd, $^3\text{J} = 9$ Hz, $^4\text{J} = 3$ Hz, 1H, H^4) ; 7,07 (d, $^3\text{J} = 6$ Hz, 2H, H^{4*} , H^{6*}).

RMN ^{13}C (C_6D_6) δ (ppm) : 21,7 CH_2 ; 35,1 CH_2^* ; 54,5 OCH_3 ; 54,7 OCH_3^* ; 109,9 CH^3 ; 110,3 CH^{3*} ; 120,6 CH^{5*} ; 125,4 $\text{C}_{\text{quat}}^*-\text{CH}_2$; 127,4 CH^6 ; 127,6 CH^{4*} ; 129,9 $\text{C}_{\text{quat}}-\text{CH}_2$; 130,3 CH^4 ; 130,7 CH^{6*} ; 133,7 $\text{C}_{\text{quat}}-\text{CH}_2$; 154,5 $\text{C}_{\text{quat}}-\text{OCH}_3$; 157,4 $\text{C}_{\text{quat}}^*-\text{OCH}_3$.

RMN ^{17}O (C_6D_6 ; 313K) δ (ppm) : 48 ppm (? $\delta_{1/2} = 10$ ppm).

IR (pur) Ge-H : 2094 cm^{-1} .

Masse (EI) m/z (uma) : 352 (100 %), M^+ ; 232 (75 %), $\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_9\text{O}^+$.

(2-methoxybenzyl)dichlorogermane $\text{ArCH}_2\text{GeHCl}_2$ (7) :

1,18 g de SO_2Cl_2 (8,71 mmol) sont ajoutés goutte-à-goutte à 1,63 g de $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ (**5**) (7,00 mmol) en solution dans 2 mL de toluène. La solution est laissée sous agitation et maintenue sous bullage d'argon pendant 3 h puis les solvants sont évaporés. On obtient 1,36 g de **7** (Rdt = 73 %) sous forme d'une huile incolore.

$T_{\text{éb}} = 70$ °C à 0,3 mm Hg.

RMN ^1H (C_6D_6) δ (ppm) : 2,70 (s, 2H, CH_2) ; 3,20 (s, 3H, OCH_3) ; 6,38 (d, $^3\text{J} = 8,1$ Hz, 1H, H^3) ; 6,54 (t, $^3\text{J} = 1,5$ Hz, 1H, GeH) ; 6,70 (td, $^3\text{J} = 7,4$ Hz, $^3\text{J} = 1,2$ Hz ; 1H, H^5) ; 6,78 (d, $^3\text{J} = 7,5$ Hz ; 1H, H^6) ; 6,96 (t, 1H, H^4).

RMN ^{13}C (C_6D_6) δ (ppm) : 30,0 CH_2 ; 54,3 OCH_3 ; 110,0 CH^3 ; 120,9 CH^5 ; 122,4 $\text{C}_{\text{quat}}-\text{CH}_2$; 128,0 CH^6 ; 130,1 CH^4 ; 156,0 $\text{C}_{\text{quat}}-\text{OCH}_3$.

RMN ^{17}O (C_6D_6 ; 313K) δ (ppm) : 53 ppm (? $\delta_{1/2} = 13$ ppm).

IR (C_6D_6) Ge-H : 2117 cm^{-1} .

Masse (EI) m/z (u) : 266 (14 %), M^+ ; 231 (19 %), $\text{M}^+ - \text{Cl}$; 195 (6 %), $\text{C}_8\text{H}_9\text{OGe}^+$; 145 (100 %), GeHCl_2^+ .

(2-methoxy-5-chlorobenzyl)dichlorogermane $\text{Ar}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{GeHCl}_2$ (9) :

A 0,314 g de $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ (5) (1,353 mmol) sont rapidement ajoutés 0,840 g de SO_2Cl_2 (2,205 mmol). Le mélange est laissé sous agitation pendant 30 minutes puis évaporé. On obtient 0,386 g de **9** (95 %) sous forme d'une huile incolore.

RMN ^1H (C_6D_6) δ (ppm) : 2,50 (s, 2H, CH_2) ; 3,14 (s, 3H, OCH_3) ; 6,13 (d, $^3\text{J} = 6$ Hz, 1H, H^3) ; 6,48 (s ; 1H, GeH) ; 6,73 (d, $^3\text{J} = 3$ Hz ; 1H, H^6) ; 6,91 (dd, $^3\text{J} = 9$ Hz ; $^3\text{J} = 3$ Hz ; 1H, H^4).

RMN ^{13}C (C_6D_6) δ (ppm) : 29,5 CH_2 ; 54,6 OCH_3 ; 111,0 CH^3 ; 124,5 $\text{C}_{\text{quat}}-\text{CH}_2$; 125,7 $\text{C}_{\text{quat}}-\text{Cl}$; 127,7 CH^4 ; 129,8 CH^6 ; 154,6 $\text{C}_{\text{quat}}-\text{OCH}_3$.

RMN ^{17}O (C_6D_6 ; 313K) δ (ppm) : 55 ppm (? $\delta_{1/2} = 15$ ppm).

IR (pur) Ge-H : 2116 cm^{-1} .

Masse (EI) m/z (u) : 334 (25 %), M^+ ; 300 (100 %), $C_8H_9OGeCl_3^+$; 265 (56 %), $C_8H_9OGeCl_2^+$.

(2-methoxybenzyl)germoxane $(ArCH_2GeH_2)_2O$ (10):

10 mL d'une solution aqueuse de NH_4OH à 10% sont ajoutés à 1,20 g de $ArCH_2GeH_2Cl$ (5) (5,17 mmol). Le mélange est extrait avec 3 x 10 mL d'éther, la phase étherée est séchée sur Na_2SO_4 pendant une nuit puis évaporée. On obtient 1,03 g de **10** (Rdt > 98 %) sous forme d'une huile incolore.

RMN 1H (C_6D_6) δ (ppm) : 2,55 (t, $^3J = 2,1$ Hz, 2H, CH_2) ; 3,28 (s, 3H, OCH_3) ; 5,59 (t, $^3J = 2,1$ Hz, 2H, GeH_2) ; 6,48 (d, $^3J = 7,5$ Hz, 1H, H^3) ; 6,78 (t, $^3J = 7,4$ Hz, 1H, H^5) ; 6,95-7,02 (m, 2H, H^4 , H^6).

RMN ^{13}C (C_6D_6) δ (ppm) : 20,4 CH_2 ; 54,5 OCH_3 ; 110,0 CH^3 ; 120,7 CH^5 ; 126,4 CH^6 ; 127,3 $C_{quat}-CH_2$; 129,8 CH^4 ; 156,7 $C_{quat}-OCH_3$.

RMN ^{17}O (C_6D_6 ; 313K) : 48 ppm OCH_3 (? $\delta_{1/2} = 10$ ppm) ;
-26 ppm Ge-O-Ge (raie fine).

IR (C_6D_6) Ge-H : 2046 cm^{-1} .

Masse (EI) m/z (u) : 407 (12 %), $M^+ - H^+$; 287 (100 %), $M^+ - C_8H_9O^+$; 195 (71 %), $C_8H_9OGe^+$.

(2-methoxybenzyl)halogermanes $ArCH_2GeH_2X$; X = F (11), Cl (5), Br (12) et I (13)

Ces composés sont tous préparés selon la même méthode : 10 mL d'une solution aqueuse de HX sont ajoutés sur $(ArCH_2GeH_2)_2O$ (10). Le mélange est extrait

avec 3 x 10 mL d'éther, la phase étherée est séchée puis évaporée. Les dérivés $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{X}$ sont obtenus sous forme d'huiles incolores.

HX		réactif (10)		ArCH ₂ GeH ₂ X		Rdt
		g	mmol	g	produit	%
HF	40 %	0,94	2,29	0,21	11	42
HCl	37 %	0,63	1,55	0,32	5	90
HBr	48 %	0,50	1,23	0,29	13	84
HI	57 %	0,81	1,98	0,40	14	63

RMN ¹H (C₆D₆) δ (ppm) :

11 : 2,41 (s, 2H, CH₂) ; 3,08 (s, 3H, OCH₃) ; 5,81 (td, ³J_{HH} = 3,1 Hz, ³J_{HF} = 71,3 Hz, 2H, GeH₂) ; 6,35 (t, ³J = 8 Hz, 3H, H³) ; 6,72 (t, ³J = 5,6 Hz, 1H, H⁵) ; 6,78-6,99 (m, 2H, H⁴, H⁶) ;

12 : 2,63 (t, ³J = 3 Hz, 2H, CH₂) ; 3,16 (s, 3H, OCH₃) ; 4,98 (t, ³J = 3 Hz, 2H, GeH₂) ; 6,39 (d, ³J = 8,1 Hz, 1H, H³) ; 6,74 (t, ³J = 7,5 Hz, 1H, H⁵) ; 6,86 (d, ³J = 7,2 Hz, 1H, H⁶) ; 6,96 (t, ³J = 7,7 Hz, 1H, H⁴) ;

13 : 2,76 (t, ³J = 2,6 Hz, 2H, CH₂) ; 3,15 (s, 3H, OCH₃) ; 4,25 (t, ³J = 2,7 Hz, 2H, GeH₂) ; 6,38 (d, ³J = 8,4 Hz, 1H, H³) ; 6,74 (t, ³J = 7,4 Hz, 1H, H⁵) ; 6,84 (d, ³J = 7,5 Hz, 1H, H⁶) ; 6,97 (t, ³J = 7,7 Hz, 1H, H⁴).

RMN ¹³C (C₆D₆) δ (ppm) :

11 : 19,2 CH₂ ; 54,3 OCH₃ ; 109,8 CH³ ; 120,9 CH⁵ ; 126,9 CH⁶ ; 130,1 CH⁴ ;

12 : 21,5 CH₂ ; 54,3 OCH₃ ; 110,0 CH³ ; 120,9 CH⁵ ; 125,8 C_{quat}-CH₂ ; 127,2 CH⁶ ; 129,8 CH⁶ ; 156,1 C_{quat}-OCH₃ ;

13 : 20,5 CH₂ ; 54,4 OCH₃ ; 110,2 CH³ ; 120,9 CH⁵ ; 126,5 C_{quat}-CH₂ ; 127,3 CH⁶ ; 129,7 CH⁴ ; 156,2 C_{quat}-OCH₃.

RMN ¹⁷O (C₆D₆ ; 313K) δ (ppm) :

11 : 50 ppm OCH₃ ;

12 : 50 ppm OCH₃ (? δ_{1/2} = 10 ppm) ;

13 : 50 ppm OCH₃ (? δ_{1/2} = 10 ppm).

RMN ^{19}F (C_6D_6) δ (ppm) :

11 : - 123,2 ppm ; $^3J_{\text{HF}} = 49$ Hz.

IR (C_6D_6) Ge-H :

12 : 2090 cm^{-1} ;

13 : 2078 cm^{-1} .

Masse (EI) m/z (u) :

11 : 216 (100 %), $\text{M}^+ - \text{H}^+$; 195 (80 %), $\text{C}_8\text{H}_9\text{OGe}^+$;

12 : 276 (6 %), M^+ ; 197 (12 %), $\text{M}^+ - \text{Br}$; 153 (100 %), GeBr^+ ;

13 : 318 (4 %), M^+ ; 201 (100 %), $\text{M}^+ - \text{I}$; 197 (18 %), GeI .

benzylgermane $\text{PhCH}_2\text{GeH}_3$ (14**) :**

A une solution de 2,36 g de $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (10,22 mmol) dans 15 mL de THF sont ajoutés goutte-à-goutte 1,76 g de PhCH_2Br (10,35 mmol). Le mélange est maintenu sous agitation et à l'abri de la lumière pendant 40 heures puis les solvants sont évaporés. Le mélange réactionnel est ensuite extrait avec 40 mL de pentane et le solvant évaporé. $\text{PhCH}_2\text{GeCl}_2\text{Br}$ est solubilisé dans 25 mL d'éther et 0,39 g de LiAlH_4 (10,29 mmol) dans 40 mL d'éther lui sont ajoutés. Le milieu est maintenu sous agitation pendant 30 min puis hydrolysé avec 80 mL d'eau. Après décantation, la phase aqueuse est extraite avec 3 x 100 mL d'éther, la phase étherée est séchée sur Na_2SO_4 puis évaporée. On obtient 1,029 g de **14** (Rdt : 60 %).

RMN ^1H (C_6D_6) δ (ppm) : 2,10 (q, $^3J = 3,4$ Hz, 2H, CH_2) ; 3,69 (t, $^3J = 3,5$ Hz, 3H, GeH_3) ; 6,90-6,98 (m, 3H, H^o et H^p) ; 7,06-7,11 (m, 2H, H^m).

RMN ^{13}C (C_6D_6 ; 298K) δ (ppm) : 16,5 CH_2 ; 124,8 CH^p ; 127,6 CH^o ; 128,4 CH^m ; 141,1 C_{quat} .

IR (C_6D_6) Ge-H : 2069 cm^{-1}

Masse (EI) m/z (u) : 168 (100 %) M^+ .

benzylchlorogermane $\text{PhCH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ (15**) :**

1,007 g de $\text{PhCH}_2\text{GeH}_3$ (**14**) (5,952 mmol) sont ajoutés goutte-à-goutte sur une suspension de 1,600 g de CuCl_2 (11,90 mmol) et 32 mg de CuI (0,168 mmol) dans 20 mL d'éther. Le milieu est maintenu sous agitation et à l'abri de la lumière pendant 2 h, le solvant évaporé et le mélange extrait avec 40 mL de pentane. Le solvant est évaporé puis le résidu est distillé. On obtient 0,902 g de **15** (Rdt = 75 %) sous forme d'une huile incolore.

RMN ^1H (C_6D_6 ; 298K) δ (ppm) : 2,25 (q, $^3\text{J} = 2,4$ Hz, 2H, CH_2) ; 5,08 (t, $^3\text{J} = 2,4$ Hz, 2H, GeH_2) ; 6,81-6,84 (m, 2H, H^o) ; 6,93-6,98 (m, 1H, H^p) 7,01-7,05 (m, 2H, H^m).

RMN ^{13}C (C_6D_6 ; 298K) δ (ppm) : 25,6 CH_2 ; 125,8 CH^p ; 128,1 CH^o ; 128,8 CH^m ; 136,2 C_{quat} .

IR (C_6D_6) Ge-H : 2098 cm^{-1}

Masse (EI) m/z (u) : 202 (100 %) M^+ .

benzylbromogermane $\text{PhCH}_2\text{GeH}_2\text{Br}$ (16**) :**

5 mL d'une solution aqueuse de NH_4OH à 10% sont ajoutés à 0,98 g de $\text{PhCH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ (**15**) (4,86 mmol). Le mélange est extrait avec 3 x 10 mL d'éther, la phase étherée est séchée sur Na_2SO_4 pendant une nuit puis évaporée. On obtient 0,83 g de $(\text{PhCH}_2\text{GeH}_2)_2\text{O}$ (Rdt > 98 %) sous forme d'une huile incolore. 10 mL d'une solution aqueuse de HBr à 48 % sont ajoutés sur $(\text{PhCH}_2\text{GeH}_2)_2\text{O}$. Le mélange est extrait avec 3 x 10 mL d'éther, la phase étherée est séchée puis évaporée. On obtient 1,03 g de **16** (Rdt = 86 %) sous forme d'une huile incolore.

RMN ^1H (C_6D_6 ; 298K) δ (ppm) : 2,23 (q, $^3J = 2,1$ Hz, 2H, CH_2) ; 5,37 (t, $^3J = 2,1$ Hz, 2H, GeH_2) ; 6,93-7,00 (m, 3H, H^o et H^p) 7,06-7,12 (m, 2H, H^m).

RMN ^{13}C (C_6D_6 ; 298K) δ (ppm) : 25,2 CH_2 ; 125,1 CH^p ; 128,3 CH^o ; 128,7 CH^m ; 137,9 C_{quat} .

IR (C_6D_6) Ge-H : 2087 cm^{-1}

Masse (EI) m/z (u) : 246 (100 %) M^+ .

(2-methoxybenzyl)triiodogermanium $\text{ArCH}_2\text{GeI}_3$ (17) :

A une solution contenant 0,49 g de NaI (3,25 mmol) dans 10 mL d'acétone sont ajoutés 0,33 g de $\text{ArCH}_2\text{GeCl}_3$ (**1**) (1,084 mmol). Le mélange est maintenu sous agitation pendant 1 heure puis le solvant est évaporé. Le résidu est repris par 15 mL de pentane ensuite filtré et le filtrat est évaporé. On obtient 0,51 g de **17** (Rdt = 81 %) sous forme d'une huile jaune.

RMN ^1H (C_6D_6) δ (ppm) : 3,23 (s, 3H, OCH_3) ; 3,85 (s, 2H, CH_2) ; 6,42 (d, $^3J = 9$ Hz, 1H, H^3) ; 6,70 (t, $^3J = 7,5$ Hz, 1H, H^5) ; 6,94 (d, $^3J = 9$ Hz, 1H, H^6) ; 7,07 (t, $^3J = 9$ Hz, 1H, H^4).

RMN ^{13}C (C_6D_6) δ (ppm) : 42,1 CH_2 ; 54,2 OCH_3 ; 110,7 CH^3 ; 120,9 CH^5 ; 124,8 $\text{C}_{\text{quat-CH}_2}$; 128,6 CH^6 ; 129,8 CH^4 ; 156,3 $\text{C}_{\text{quat-OCH}_3}$.

RMN ^{17}O (C_6D_6 ; 313K) δ (ppm) : 56 ppm (? $\delta_{1/2} = 10$ ppm).

Masse (EI) m/z (u) : 576 (1 %), M^+ ; 449 (100 %), $\text{M}^+ - \text{I}$; 328 (8 %), GeI_2 ; 201 (41 %), GeI .

(2-methoxybenzyl)trifluorogermanium, $\text{ArCH}_2\text{GeF}_3$ (18) :

1,95 g de $\text{ArCH}_2\text{GeI}_3$ (**17**) (3,38 mmol) sont ajoutés à 1,29 g de AgF (10,15 mmol). Le mélange est porté à 60°C pendant 5 jours et ensuite extrait avec 3 x 5 mL de chloroforme. Le solvant est évaporé puis le résidu distillé sous vide. On obtient 0,02 g de **18** (Rdt < 4 %).

$T_{\text{éb}} = 80^\circ\text{C}$ à 3.10^{-2} mm Hg

RMN ^1H (C_6D_6) δ (ppm) : 2,17 (s, 2H, CH_2) ; 3,34 (s, 3H, OCH_3) ; 6,25 (d, $^3J = 6$ Hz, 1H, H^3) ; 6,25 – 6,67 (m, 2H, H^5 , H^6) ; 6,89 (t, $^3J = 7,5$ Hz, 1H, H^4).

RMN ^{13}C (C_6D_6) δ (ppm) : 17,4 (q, $3J = 8$ Hz, CH_2) ; 54,8 OCH_3 ; 109,5 CH^3 ; 118,8 $\text{C}_{\text{quat}}\text{-CH}_2$; 121,4 CH^5 ; 128,6 CH^6 ; 129,7 CH^4 ; 154,1 $\text{C}_{\text{quat}}\text{-OCH}_3$.

RMN ^{19}F (C_6D_6) δ (ppm) : -149,55 ppm

Masse (EI) m/z (u) : 252 (100 %), M^+ ; 131 (31 %), GeF_3 .

(2-methoxybenzyl)triméthylgermanium $\text{ArCH}_2\text{GeMe}_3$ (19) :

A une solution contenant 0,85 g de $\text{ArCH}_2\text{GeCl}_3$ (**1**) (2,83 mmol) dans 10 mL d'éther éthylique à -78°C sont ajoutés 5,3 mL de MeLi (1,6 M dans l'éther ; 8,48 mmol). Le mélange est maintenu sous agitation pendant 16 heures. Le milieu est neutralisé avec 10 mL d'une solution aqueuse à NH_4OH à 5 % et la phase aqueuse extraite par 3 x 10 mL d'éther. La phase étherée est séchée sur Na_2SO_4 pendant une nuit puis filtrée et évaporée. On obtient 0,63 g de **19** (Rdt = 93 %) sous forme d'une huile incolore.

RMN ^1H (C_6D_6) δ (ppm) : 0,12 (s, 9H, Me) ; 2,29 (s, 2H, CH_2) ; 3,34 (s, 3H, OCH_3) ; 6,55 (d, $^3J = 7,8$ Hz, 1H, H^3) ; 6,83 (t, $^3J = 7,4$ Hz, 1H, H^5) ; 6,94 (m, 2H, H^4 , H^6).

RMN ^{13}C (C_6D_6) δ (ppm) : -2,3 CH_3 ; 20,3 CH_2 ; 54,2 OCH_3 ; 109,7 CH^3 ; 120,4 CH^5 ; 125,1 CH^6 ; 129,0 CH^4 ; 129,9 $\text{C}_{\text{quat}}\text{-CH}_2$; 156,3 $\text{C}_{\text{quat}}\text{-OCH}_3$.

RMN ^{17}O (C_6D_6 ; 313K) δ (ppm) : 48 ppm ($\delta_{1/2} = 9$ ppm).

Masse (EI) m/z (u) : 240 (18 %), M^+ ; 225 (54 %), $\text{M}^+ - \text{Me}^+$; 119 (100 %), GeMe_3 .

(2-methoxybenzyl)triphénylgermanium, $\text{ArCH}_2\text{GePh}_3$ (20**) :**

A une solution contenant 0,39 g de $\text{ArCH}_2\text{GeCl}_3$ (**1**) (1,28 mmol) dans 10 mL de toluène sont ajoutés 2,2 mL de PhLi (2,0 M dans l'héxane ; 4,40 mmol). Le mélange est maintenu sous agitation pendant 16 heures puis au reflux pendant 4 heures. Le milieu est neutralisé avec 10 mL d'une solution aqueuse à NH_4OH à 5 % et la phase aqueuse extraite par 3×10 mL d'éther. La phase étherée est séchée sur Na_2SO_4 pendant une nuit puis filtrée et évaporée. On obtient 0,50 g de **20** (Rdt = 92 %) sous forme d'une huile incolore.

RMN ^1H (C_6D_6) δ (ppm) : 2,91 (s, 3H, OCH_3) ; 3,10 (s, 2H, CH_2) ; 6,30 (d, $^3\text{J} = 7,5$ Hz, 1H, H^3) ; 6,67 (t, $^3\text{J} = 7,5$ Hz, 1H, H^5) ; 6,89-6,98 (m, 2H, H^4 , H^6) ; 7,09-7,12 (m, 9H, H^o , H^p) ; 7,41-7,46 (m, 6H, H^m).

RMN ^{13}C (C_6D_6) δ (ppm) : 18,2 CH_2 ; 53,7 OCH_3 ; 109,8 CH^3 ; 120,3 CH^5 ; 125,8 CH^6 ; 127,9 C^o ; 128,7 C^p ; 129,6 CH^4 ; 135,1 CH^m ; 137,3 C^{ipso} ; 156,5 $\text{C}_{\text{quat}}\text{-OCH}_3$.

RMN ^{17}O (C_6D_6 ; 313K) δ (ppm) : 52 ppm

Masse (EI) m/z (u) : 426 (4 %), M^+ ; 449 (3 %), $\text{M}^+ - \text{Ph}^+$; 305 (100%), GePh_3^+ ; 151 (29%), GePh^+ .

(2-methoxybenzyl)triméthoxygermanium $\text{ArCH}_2\text{Ge}(\text{OMe})_3$ (21) :

A une solution de 1,58 g de méthanol (49,44 mmol) dans 20 mL de pentane sont ajoutés 12,5 mL de $^n\text{BuLi}$ (1,6 M dans l'héxane ; 20 mmol). La solution est laissée sous agitation pendant 2 heures et 2,002 g de $\text{ArCH}_2\text{GeCl}_3$ (**1**) (6,67 mmol) sont ensuite ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation pendant 16 heures ensuite filtré et le filtrat évaporé. On obtient 1,74 g de **21** (Rdt = 91 %) sous forme d'une huile incolore.

RMN ^1H (C_6D_6) δ (ppm) : 2,65 (s, 2H, CH_2) ; 3,36 (s, 3H, OCH_3) ; 3,54 (s, 9H, OMe) ; 6,48 (d, $^3J = 7,8$ Hz, 1H, H^3) ; 6,74 (t, $^3J = 7,2$ Hz, 1H, H^5) ; 6,99 (t, $^3J = 7,5$ Hz, 1H, H^6) ; 7,06 (d, $^3J = 7,5$ Hz, 1H, H^4).

RMN ^{13}C (C_6D_6) δ (ppm) : 23,1 CH_2 ; 52,0 OCH_3 ; 54,6 Ge-OCH_3 ; 109,9 CH^3 ; 120,6 CH^5 ; 123,0 $\text{C}_{\text{quat}}\text{-CH}_2$; 127,1 CH^6 ; 130,1 CH^4 ; 156,8 $\text{C}_{\text{quat}}\text{-OCH}_3$.

RMN ^{17}O (C_6D_6 ; 313K) δ (ppm) : 50 ppm ($?\delta_{1/2} = 8$ ppm) ; -15 ppm, Ge-O .

Masse (EI) m/z (u) : 288 (100 %), M^+ ; 225 (92 %), $\text{M}^+ - \text{OMe}^+$; 167 (23 %), $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_3^+$.

(2-methoxybenzyl)phénylgermane $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Ph}$ (22) :

A une solution contenant 0,396 g de $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ (**5**) (1,707 mmol) dans 20 mL de pentane sont ajoutés 0,85 mL de PhLi (2,0 M dans l'héxane ; 1,7 mmol). Le mélange est maintenu sous agitation pendant 16 heures puis filtré et le filtrat évaporé. On obtient 0,455 g de **22** (Rdt = 97 %) sous forme d'une huile incolore.

RMN ^1H (C_6D_6) δ (ppm) : 2,47 (t, $^3J = 6$ Hz, 2H, CH_2) ; 3,11 (s, 3H, OCH_3) ; 4,57 (t, $^3J = 6$ Hz, 1H, GeH_2) ; 6,36 (d, $^3J = 6$ Hz, 1H, H^3) ; 6,65 (t, $^3J = 7,5$ Hz, 1H, H^5) ; 6,84 (d, $^3J = 6$ Hz, 1H, H^6) ; 6,96-6,99 (m, 4H, H^4 , H^o , H^p) ; 7,22-7,25 (m, 2H, H^m).

RMN ^{13}C (C_6D_6) δ (ppm) : 15,1 CH_2 ; 54,3 OCH_3 ; 110,1 CH^3 ; 120,5 CH^5 ; 126,0 CH^6 ; 128,0 C^0 ; 128,6 C^p ; 128,9 $\text{C}_{\text{quat}}\text{-CH}_2$; 129,2 CH^4 ; 134,9 CH^m ; 135,7 C^{ipso} ; 156,5 $\text{C}_{\text{quat}}\text{-OCH}_3$.

RMN ^{17}O (C_6D_6 ; 313K) δ (ppm) : 50 ppm.

IR (C_6D_6) Ge-H : 2056 cm^{-1} .

Masse (EI) m/z (u) : 274 (100 %), M^+ ; 242 (77 %), $\text{M}^+ - \text{MeOH}$; 196 (23 %), $\text{M}^+ - \text{PhH}$; 151 (79 %), GePh^+ .

(2-methoxybenzyl)(2,4,6-triméthylphényl)germane $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Mes}$ (23) :

A 0,24 g de magnésium (9,83 mmol) dans 1 mL de THF sont ajoutés 0,86 g de bromure de mésityle (4,32 mmol) en solution dans 1 mL de THF. Le mélange est porté à reflux pendant 30 minutes. 0,99 g de $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ (5) en solution dans 1 mL de THF (3,06 mmol) sont ensuite ajoutés et le mélange porté au reflux pendant 2 heures puis les solvants évaporés. Le produit est extrait avec 40 mL de pentane et le solvant évaporé. On obtient 0,90 g de **23** (Rdt = 93 %) sous forme d'une huile incolore.

RMN ^1H (C_6D_6) δ (ppm) : 2,10 (s, 3H $\text{CH}_3^{(p)}$) ; 2,25 (s, 6H $\text{CH}_3^{(o)}$) ; 2,61 (t, $^3\text{J} = 6 \text{ Hz}$, 2H, CH_2) ; 3,20 (s, 3H, OCH_3) ; 4,73 (t, $^3\text{J} = 3 \text{ Hz}$, 1H, GeH_2) ; 6,47 (d, $^3\text{J} = 8 \text{ Hz}$, 1H, H^3) ; 6,71-6,78 (m, 3H, H^5 , $\text{H}^{(m)}$) ; 6,94-6,98 (m, 2H, H^4 , H^6).

RMN ^{13}C (C_6D_6) δ (ppm) : 15,4 CH_2 ; 20,8 $\text{CH}_3^{(p)}$; 23,8 $\text{CH}_3^{(o)}$; 54,3 OCH_3 ; 109,9 CH^3 ; 120,5 CH^5 ; 126,1 CH^6 ; 127,9 $\text{CH}^{(m)}$; 129,0 CH^4 ; 129,7 $\text{C}_{\text{quat}}\text{-CH}_2$; 131,2 C^{ipso} ; 138,0 $\text{C}_{\text{quat}}^{(p)}$; 143,2 $\text{C}_{\text{quat}}^{(o)}$; 156,5 $\text{C}_{\text{quat}}\text{-OCH}_3$.

IR (C_6D_6) Ge-H : 2054 cm^{-1} (très large).

Masse (EI) m/z (u) : 316 (34 %), M^+ ; 284 (16 %), $\text{M}^+ - \text{MeOH}$; 193 (100 %), GeMes .

(2-methoxybenzyl)méthoxygermane $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{OMe}$ (24) :

A 1,29 g de $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ (5) (5,56 mmol) sont ajoutés 2,13 g de Et_3GeOMe (11,44 mmol). Après 1 heure d'agitation le mélange est tiré sous vide à 0,3 mm de Hg à 35°C. On obtient 1,23 g de **24** (Rdt = 97 %) sous forme d'une huile incolore.

RMN ^1H (C_6D_6) δ (ppm) : 2,24 (t, $^3\text{J} = 3$ Hz, 2H, CH_2) ; 3,06 (s, 3H, Ge-OCH_3) ; 3,24 (s, 3H, OCH_3) ; 5,11 (t, $^3\text{J} = 3$ Hz, 1H, GeH_2) ; 6,25 (d, $^3\text{J} = 8,1$ Hz, 1H, H^3) ; 6,53 (t, $^3\text{J} = 7,5$ Hz, 1H, H^5) ; 6,72-6,77 (m, 2H, H^6 , H^4).

RMN ^{13}C (C_6D_6) δ (ppm) : 7,8 GeOCH_3 ; 17,9 CH_2 ; 54,4 OCH_3 ; 110,0 CH^3 ; 120,6 CH^5 ; 126,5 CH^6 ; 126,8 $\text{C}_{\text{quat}}\text{-CH}_2$; 129,6 CH^4 ; 156,5 $\text{C}_{\text{quat}}\text{-OCH}_3$.

RMN ^{17}O (C_6D_6 ; 313K) δ (ppm) : 49 ppm ; - 38 ppm Ge-O .

IR (C_6D_6) Ge-H : 2060 cm^{-1} .

Masse (EI) m/z (u) : 288 (100 %), M^+ ; 256 (63 %), $\text{M}^+ - \text{MeOH}$; 105 (27 %), GeOMe^+ .

(2-methoxybenzyl)trifluorométhanesulfonylgermane, $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{OTf}$ (25) :

A une suspension de 0,54 g de AgOTf (2,09 mmol) dans 10 mL de toluène sont ajoutés 0,44 g de $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ (5) (2,09 mmol). Le mélange est laissé sous agitation, à l'abri de la lumière, pendant 16 heures puis filtré ; le filtrat est évaporé. On obtient 0,58 g de **25** (Rdt = 80 %) sous la forme d'une fine poudre blanche.
 $T_f = 49$ °C.

RMN ^1H (C_6D_6) δ (ppm) : 2,28 (t, $^3\text{J} = 9$ Hz, 2H, CH_2) ; 2,69 (s, 3H, OCH_3) ; 5,68 (t, $^3\text{J} = 6$ Hz, 1H, GeH_2) ; 6,07 (d, $^3\text{J} = 9$ Hz, 1H, H^3) ; 6,66-6,70 (m, 2H, H^6 , H^5) ; 6,78-6,84 (m, 1H, H^4).

RMN ^{13}C (C_6D_6) δ (ppm) : 16,6 CH_2 ; 55,4 OCH_3 ; 110,5 CH^3 ; 119,5 CF_3 ($^1\text{J} = 316$ Hz) ; 122,6 CH^5 ; 127,7 CH^6 ; 128,4 $\text{C}_{\text{quat}}\text{-CH}_2$; 130,4 CH^4 ; 153,7 $\text{C}_{\text{quat}}\text{-OCH}_3$.

RMN ^{19}F (C_6D_6) δ (ppm) : - 2,11 ppm

RMN ^{17}O (C_6D_6 ; 313K) δ (ppm) : 156 ppm ; 43 ppm, OTf.

IR (C_6D_6) Ge-H : 2092 cm^{-1} , Ge-H ; 1274 cm^{-1} , OTf ionique.

Masse (EI) m/z (u) : 346 (20 %), M^+ ; 197 (100 %), M^+ - OTf.

Données cristallographiques de 25 :

Empirical formula	C18 H22 F6 Ge2 O8 S2	
Formula weight	689.66	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2(1)2(1)2(1)	
Unit cell dimensions	a = 5.655(4) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 10.674(6) Å	$\beta = 90^\circ$.
	c = 21.086(12) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	1272.7(13) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.800 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.611 mm ⁻¹	
F(000)	688	
Crystal size	0.02 x 0.2 x 0.2 mm ³	
Theta range for data collection	5.20 to 22.46°.	
Index ranges	-6<=h<=5, -9<=k<=11, -21<=l<=22	
Reflections collected	5241	

Independent reflections	1631 [R(int) = 0.2019]
Completeness to $\theta = 22.46^\circ$	98.3 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	1631 / 49 / 171
Goodness-of-fit on F^2	0.771
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0554, wR2 = 0.0818
R indices (all data)	R1 = 0.1323, wR2 = 0.1048
Absolute structure parameter	0.26(4)
Largest diff. peak and hole	0.424 and -0.376 e. $\text{\AA}^{-3}$

Longueurs de liaison ($\text{\AA}$) et angles ($^\circ$) pour 25 :

Ge(1)-C(1)	1.907(10)
Ge(1)-O(2)	1.990(9)
Ge(1)-O(1)	2.292(7)
O(1)-C(3)	1.385(14)
O(1)-C(8)	1.425(12)
C(1)-C(2)	1.541(15)
C(2)-C(7)	1.378(16)
C(2)-C(3)	1.398(13)
C(3)-C(4)	1.398(16)
C(4)-C(5)	1.391(16)
C(5)-C(6)	1.363(13)
C(6)-C(7)	1.370(15)
S(1)-O(4)	1.396(9)
S(1)-O(3)	1.422(10)
S(1)-O(2)	1.461(10)
S(1)-C(9)	1.798(15)
C(9)-F(1)	1.296(18)
C(9)-F(2)	1.298(15)
C(9)-F(3)	1.327(18)
C(1)-Ge(1)-O(2)	93.2(4)
C(1)-Ge(1)-O(1)	80.4(4)
O(2)-Ge(1)-O(1)	172.7(3)
C(3)-O(1)-C(8)	117.4(9)
C(3)-O(1)-Ge(1)	110.0(6)

C(8)-O(1)-Ge(1)	132.5(7)
C(2)-C(1)-Ge(1)	113.6(7)
C(7)-C(2)-C(3)	116.9(12)
C(7)-C(2)-C(1)	123.9(10)
C(3)-C(2)-C(1)	119.1(11)
O(1)-C(3)-C(2)	114.5(11)
O(1)-C(3)-C(4)	122.4(10)
C(2)-C(3)-C(4)	123.0(13)
C(5)-C(4)-C(3)	116.4(12)
C(6)-C(5)-C(4)	121.8(12)
C(5)-C(6)-C(7)	120.2(12)
C(6)-C(7)-C(2)	121.7(12)
O(4)-S(1)-O(3)	120.7(7)
O(4)-S(1)-O(2)	111.7(5)
O(3)-S(1)-O(2)	111.4(6)
O(4)-S(1)-C(9)	105.7(7)
O(3)-S(1)-C(9)	103.3(7)
O(2)-S(1)-C(9)	101.5(8)
S(1)-O(2)-Ge(1)	128.6(5)
F(1)-C(9)-F(2)	110.2(17)
F(1)-C(9)-F(3)	106.3(13)
F(2)-C(9)-F(3)	105.0(14)
F(1)-C(9)-S(1)	113.3(11)
F(2)-C(9)-S(1)	113.0(10)
F(3)-C(9)-S(1)	108.6(13)

chloro(2-méthoxybenzyl)germanium(II) ArCH₂Ge(Cl) (27) :

A une suspension de 0,11 g de MeOLi (2,95 mmol) dans 10 mL de pentane sont ajoutés 0,78 g de ArCH₂GeHCl₂ (7) (2,94 mmol). Un mélange blanc très visqueux se décante de la solution pentanique qui est prélevée. Le résidu est maintenu sous vide ($3 \cdot 10^{-2}$ mm Hg) pendant 6 heures puis utilisé tel quel.

RMN ¹H (C₆D₆) δ (ppm) : 2,28 (s, 2H, CH₂) raie fine ; 3,41 (s, 3H, OCH₃) raie large ; 6,34-6,46 (m, 1H, H³) ; 6,70-7,21 (m, 3H, H⁴, H⁵, H⁶).

RMN ^{13}C (C_6D_6) δ (ppm) : 21,7 CH_2 ; 54,5 OCH_3 ; 110,0 CH^3 ; 120,6 CH^5 ; 122,2 $\text{C}_{\text{quat}}\text{-CH}_2$; 127,4 CH^6 ; 130,0 CH^4 ; 156,9 $\text{C}_{\text{quat}}\text{-OCH}_3$.

RMN ^{17}O (C_6D_6 ; 313K) δ (ppm) : 51 ppm ($\delta_{1/2} = 11$ ppm).

Chloro[5-chloro-(2-méthoxy)benzyl]germanium(II) $\text{Ar}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Ge}(\text{Cl})$ (29) :

A une suspension de 0,18 g de MeOLi (4,79 mmol) dans 10 mL de pentane sont ajoutés 1,44 g de $\text{Ar}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{GeHCl}_2$ (7) (4,79 mmol). Un mélange blanc très visqueux se décante de la solution pentanique qui est prélevée. Le résidu est maintenu sous vide ($3 \cdot 10^{-2}$ mm Hg) pendant 6 heures puis utilisé tel quel.

RMN ^1H (C_6D_6) δ (ppm) : 3,29 (s, 2H, CH_2) raie fine ; 3,34 (s, 3H, OCH_3) raie large ; 6,15-6,30 (m, 1H, H^3) ; 6,83-7,07 (m, 2H, H^4 , H^6).

RMN ^{13}C (C_6D_6) δ (ppm) : 29,7 CH_2 ; 54,4 OCH_3 ; 111,0 CH^3 ; 125,5 CH^6 ; 129,7 CH^4 ; 154,5 $\text{C}_{\text{quat}}\text{-OCH}_3$.

RMN ^{17}O (C_6D_6 ; 313K) δ (ppm) : 49-51 ppm ($\delta_{1/2} = 16$ ppm).

Réaction du chloro(2-méthoxybenzyl)germanium(II) (27) avec le diméthylbutadiène (DMB) (30).

0,51 g de $\text{ArCH}_2\text{Ge}(\text{Cl})$ (27) (2,20 mmol), obtenu comme précédemment, en solution dans 10 mL de DMB est porté à reflux (70°C) pendant 120 h le DMB en excès est éliminé sous vide. Le résidu est extrait avec 3×10 mL de pentane puis le solvant évaporé ; on obtient 167 mg de **30** (Rdt = 24 %) sous forme d'une huile très visqueuse, jaune.

RMN ^1H (C_6D_6) δ (ppm) : 1,38 (s, 3H, CH_3) ; 1,49 (s, 3H, CH_3) ; 1,72 (s, 2H, CH_2) ; 1,82 (s, 2H, CH_2) ; 2,81 (s, 2H, CH_2) ; 3,12 (s, 3H, OCH_3) ; 6,41 (d, $^3J = 8$ Hz, 1H, H^3) ; 6,77 (t, $^3J = 7$ Hz, 1H, H^5) ; 6,94-6,98 (m, 2H, H^6 , H^4).

RMN ^{13}C (C_6D_6) δ (ppm) : 18,5 CH_3 ; 24,3 CH_2 ; 28,8 CH_2 ; 54,0 OCH_3 ; 109,8 CH^3 ; 120,8 CH^5 ; 127,1 CH^6 ; 129,3 $\text{C}_{\text{quat}}\text{-CH}_2$; 129,9 CH^4 ; 157,2 $\text{C}_{\text{quat}}\text{-OCH}_3$.

Masse (EI) m/z (u) : 312 (28 %), M^+ ; 230 (100 %), M^+ - DMB.

Réaction du chloro(2-méthoxybenzyl)germanium(II) (27) avec la 3,5-di-*tert*-butyl-o-benzoquinone (31).

A 0,51 g de $\text{ArCH}_2\text{Ge}(\text{Cl})$ (27) (2,20 mmol) en solution dans 10 mL de toluène sont ajoutés 0,51 g de 3,5-di-*tert*-butyl-o-benzoquinone (2,33 mmol). Le mélange est laissé sous agitation à 40 °C pendant 16 heures puis le solvant est évaporé. Le résidu est lavé avec 2 x 3 mL de pentane puis séché sous vide. On obtient 0,83 g de **31** (Rdt = 83 %) sous forme d'un solide marron clair.

RMN ^1H (C_6D_6) δ (ppm) : 1,25 (s, 9H, tBu) ; 1,51 (s, 9H, tBu) ; 3,16 (s, 2H, CH_2) ; 3,38 (s, 3H, OCH_3) ; 6,27-6,29 (m, 1H, H^3) ; 6,58-6,64 (m, 1H, H^5) ; 6,84-6,89 (m, 4H, $2\text{H}^{\text{quinone}}$, H^6 , H^4).

RMN ^{13}C (C_6D_6) δ (ppm) : 28,9 tBu ; 30,9 tBu ; 23,8 CH_2 ; 53,9 OCH_3 ; 108,8 CH^3 ; 113,8 $\text{CH}^{\text{quinone}}$; 120,2 $\text{C}_{\text{quat}}^{\text{quinone}}$; 121,2 CH^5 ; 128,3 CH^6 ; 129,3 $\text{CH}^{\text{quinone}}$; 132,9 $\text{C}_{\text{quat}}\text{-CH}_2$; 129,9 CH^4 ; 142,3 $\text{C}_{\text{quat}}^{\text{quinone}}$; 143,6 $\text{C}_{\text{quat}}^{\text{quinone}}$; 147,9 $\text{C}_{\text{quat}}^{\text{quinone}}$; 153,7 $\text{C}_{\text{quat}}\text{-OCH}_3$.

Masse (EI) m/z (u) : 450 (32 %), M^+ ; 294 (100 %), $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Ge}^+$.

Réaction du chloro[5-chloro-(2-méthoxybenzyl)]germanium(II) (29) avec la 3,5-di-*tert*-butyl-o-benzoquinone (32).

A 0,46 g $\text{Ar}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Ge}(\text{Cl})$ (29) (1,76 mmol) en solution dans 10 mL de toluène sont ajoutés 0,40 g de 3,5-di-*tert*-butyl-o-benzoquinone (1,80 mmol). Le mélange est laissé sous agitation à 40 °C pendant 16 heures puis le solvant est évaporé. Le résidu est lavé avec 2 x 3 mL de pentane puis séché sous vide. On obtient 0,80 g de 31 (Rdt = 94 %) sous forme d'un solide marron clair.

RMN ^1H (C_6D_6) δ (ppm) : 1,25 (s, 9H, tBu) ; 1,54 (s, 9H, tBu) ; 3,01 (s, 2H, CH_2) ; 3,35 (s, 3H, OCH_3) ; 5,92-5,96 (m, 1H, H^3) ; 6,88-6,96 (m, 4H, $2\text{H}^{\text{quinone}}$, H^6 , H^4).

Masse (EI) m/z (u) : 484 (17 %), M^+ ; 294 (56 %), $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Ge}^+$; 279 (100 %), $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Ge}^+$.

Réaction du chloro(2-méthoxybenzyl)germanium(II) (27) avec le tungstène pentacarbonyl (33).

A 0,52 g $\text{ArCH}_2\text{Ge}(\text{Cl})$ (27) (2,26 mmol) en solution dans 10 mL de THF sont ajoutés goutte-à-goutte à 0,92 g de $\text{W}(\text{CO})_5\cdot\text{THF}$ (2,32 mmol) en solution dans 100 mL de THF. Le mélange est laissé sous agitation pendant 2 heures puis le solvant évaporé. Le résidu est lavé avec 3 x 20 mL de pentane. On obtient 0,97 mg de 33 (Rdt = 78 %) sous forme d'une poudre jaune.

$T_f = 81\text{ }^\circ\text{C}$.

RMN ^1H (C_6D_6) δ (ppm) : 2,51 (s, 2H, CH_2) ; 3,26 (s, 3H, OCH_3) ; 6,20 (d, $^3J = 6\text{ Hz}$, 1H, H^3) ; 6,72 (d, $^3J = 6\text{ Hz}$, 1H, H^5) ; 6,77-6,83 (m, 2H, H^4 , H^6).

RMN ^{13}C (C_6D_6) δ (ppm) : 55,2 CH_2 ; 68,4 OCH_3 ; 110,5 CH^3 ; 121,7 CH^5 ; 125,9 $\text{C}_{\text{quat}}-\text{CH}_2$; 127,1 CH^6 ; 130,6 CH^4 ; 156,1 $\text{C}_{\text{quat}}-\text{OCH}_3$; 190,8 CO_{ax} ; 197,3 CO_{eq} .

RMN ^{17}O (C_6D_6 ; 313K) δ (ppm) : 358 ppm, CO_{eq} ; 369 ppm, CO_{ax} ; raies très fines.

IR (C_6D_6) CO : 1937 cm^{-1} (large et intense); 1976 cm^{-1} (fine et faible).

Masse (EI) m/z (u) : 554 (41 %), M^+ ; 414 (100 %), $\text{C}_7\text{H}_9\text{OClGeW}$.

Réaction du [5-chloro(2-méthoxybenzyl)]germanium(II) (29) avec le tungstène pentacarbonyle (34).

A 0,74 g de $\text{ArCH}_2\text{Ge}(\text{Cl})$ (**29**) (2,81 mmol) en solution dans 10 mL de THF sont ajoutés goutte-à-goutte à 1,01 g de $\text{W}(\text{CO})_5\cdot\text{THF}$ (2,56 mmol) en solution dans 100 mL de THF. Le mélange est laissé sous agitation pendant 2 heures puis le solvant évaporé. Le résidu est lavé avec 3 x 20 mL de pentane. On obtient 0,90 g de **34** (Rdt = 60 %) sous forme d'un solide jaune.

RMN ^1H (C_6D_6) δ (ppm) : 2,95 (s, 2H, CH_2) ; 3,37 (s, 3H, OCH_3) ; 6,25 (d, $^3J = 6$ Hz, 1H, H^3) ; 6,94-7,03 (m, 2H, H^4 , H^6).

RMN ^{13}C (C_6D_6) δ (ppm) : 42,7 CH_2 ; 55,3 OCH_3 ; 111,5 CH^3 ; 126,0 $\text{C}_{\text{quat}}\text{-CH}_2$; 126,8 CH^6 ; 128,6 $\text{C}_{\text{quat}}\text{-Cl}$; 130,5 CH^4 ; 155,1 $\text{C}_{\text{quat}}\text{-OCH}_3$; 198,1 CO_{ax} ; 200,7 CO_{eq} .

RMN ^{17}O (C_6D_6 ; 313K) δ (ppm) : 357 ppm, CO_{eq} ; 364 ppm, CO_{ax} (raies très fines); 52 ppm, OCH_3 .

IR (C_6D_6) CO : 1934 cm^{-1} (très large et intense); 1975 cm^{-1} (fine et faible).

Masse (EI) m/z (u) : 588 (34 %), M^+ ; 448 (100 %), $\text{C}_8\text{H}_8\text{OCl}_2\text{GeW}$.

Réaction de $\text{ArCH}_2\text{GeHCl}_2$ (7) avec Et_3GeOMe (35).

Données cristallographiques du composé 35.

Empirical formula	C5 H15 Cl5 Ge10 O11	
Formula weight	1154.32	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	a = 18.030(3) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 13.364(2) Å	$\beta = 90^\circ$.
	c = 22.994(4) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	5540.4(16) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	2.768 Mg/m ³	
Absorption coefficient	11.207 mm ⁻¹	
F(000)	4304	
Crystal size	0.05 x 0.1 x 0.3 mm ³	
Theta range for data collection	5.11 to 24.71°.	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 18, -15 ≤ k ≤ 15, -27 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	26692	
Independent reflections	4678 [R(int) = 0.1078]	
Completeness to theta = 24.71°	99.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical	
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.396122	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4678 / 0 / 285	
Goodness-of-fit on F ²	1.021	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0430, wR2 = 0.0686	
R indices (all data)	R1 = 0.0867, wR2 = 0.0797	
Largest diff. peak and hole	1.011 and -0.746 e.Å ⁻³	

Longueur de liaisons (Å) et angles(°) de 35 :

Ge(1)-O(1)	1.858(5)
Ge(1)-O(2)	1.868(5)

Ge(1)-O(6)	1.869(5)
Ge(1)-O(5)	1.885(5)
Ge(1)-O(4)	1.909(5)
Ge(1)-O(3)	1.915(5)
Ge(2)-O(2)	1.933(5)
Ge(2)-O(1)	1.967(5)
Ge(2)-O(7)	1.990(5)
Ge(3)-O(3)	1.917(5)
Ge(3)-O(4)	1.930(5)
Ge(3)-O(10)	1.985(6)
Ge(4)-O(6)	1.937(5)
Ge(4)-O(5)	1.946(5)
Ge(4)-O(9)	1.973(5)
Ge(5)-O(3)	1.911(5)
Ge(5)-O(7)	1.949(6)
Ge(5)-O(8)	1.951(5)
Ge(6)-O(4)	1.890(5)
Ge(6)-O(11)	1.920(6)
Ge(6)-O(9)	1.970(5)
Ge(7)-O(2)	1.884(5)
Ge(7)-O(8)	2.006(5)
Ge(7)-Cl(1)	2.299(2)
Ge(8)-O(6)	1.909(5)
Ge(8)-O(10)	1.989(5)
Ge(8)-Cl(2)	2.310(3)
Ge(9)-O(5)	1.890(5)
Ge(9)-O(11)	2.003(6)
Ge(9)-Cl(3)	2.288(2)
Ge(10)-O(1)	1.912(5)
Ge(10)-Cl(4)	2.329(2)
Ge(10)-Cl(5)	2.342(2)
O(7)-C(1)	1.454(9)
O(8)-C(2)	1.443(10)
O(9)-C(3)	1.434(9)
O(10)-C(4)	1.434(10)
O(11)-C(5)	1.424(10)
O(1)-Ge(1)-O(2)	80.8(2)

O(1)-Ge(1)-O(6)	169.1(2)
O(2)-Ge(1)-O(6)	92.3(2)
O(1)-Ge(1)-O(5)	92.9(2)
O(2)-Ge(1)-O(5)	99.4(2)
O(6)-Ge(1)-O(5)	79.9(2)
O(1)-Ge(1)-O(4)	94.3(2)
O(2)-Ge(1)-O(4)	168.2(2)
O(6)-Ge(1)-O(4)	94.0(2)
O(5)-Ge(1)-O(4)	91.6(2)
O(1)-Ge(1)-O(3)	97.3(2)
O(2)-Ge(1)-O(3)	91.0(2)
O(6)-Ge(1)-O(3)	91.1(2)
O(5)-Ge(1)-O(3)	166.4(2)
O(4)-Ge(1)-O(3)	78.8(2)
O(2)-Ge(2)-O(1)	76.5(2)
O(2)-Ge(2)-O(7)	87.3(2)
O(1)-Ge(2)-O(7)	89.9(2)
O(3)-Ge(3)-O(4)	78.3(2)
O(3)-Ge(3)-O(10)	88.8(2)
O(4)-Ge(3)-O(10)	91.6(2)
O(6)-Ge(4)-O(5)	76.8(2)
O(6)-Ge(4)-O(9)	94.1(2)
O(5)-Ge(4)-O(9)	88.8(2)
O(3)-Ge(5)-O(7)	95.9(2)
O(3)-Ge(5)-O(8)	89.1(2)
O(7)-Ge(5)-O(8)	90.7(2)
O(4)-Ge(6)-O(11)	91.6(2)
O(4)-Ge(6)-O(9)	93.2(2)
O(11)-Ge(6)-O(9)	91.6(2)
O(2)-Ge(7)-O(8)	89.1(2)
O(2)-Ge(7)-Cl(1)	91.31(17)
O(8)-Ge(7)-Cl(1)	91.99(18)
O(6)-Ge(8)-O(10)	90.2(2)
O(6)-Ge(8)-Cl(2)	89.81(16)
O(10)-Ge(8)-Cl(2)	94.92(17)
O(5)-Ge(9)-O(11)	89.7(2)
O(5)-Ge(9)-Cl(3)	93.45(16)

O(11)-Ge(9)-Cl(3)	92.13(17)
O(1)-Ge(10)-Cl(4)	90.29(16)
O(1)-Ge(10)-Cl(5)	95.38(17)
Cl(4)-Ge(10)-Cl(5)	97.31(9)
Ge(1)-O(1)-Ge(10)	128.1(3)
Ge(1)-O(1)-Ge(2)	100.7(2)
Ge(10)-O(1)-Ge(2)	128.1(3)
Ge(1)-O(2)-Ge(7)	126.3(3)
Ge(1)-O(2)-Ge(2)	101.6(2)
Ge(7)-O(2)-Ge(2)	126.7(3)
Ge(5)-O(3)-Ge(1)	129.1(3)
Ge(5)-O(3)-Ge(3)	124.8(3)
Ge(1)-O(3)-Ge(3)	101.1(2)
Ge(6)-O(4)-Ge(1)	131.9(3)
Ge(6)-O(4)-Ge(3)	119.5(3)
Ge(1)-O(4)-Ge(3)	100.8(2)
Ge(1)-O(5)-Ge(9)	122.2(2)
Ge(1)-O(5)-Ge(4)	100.7(3)
Ge(9)-O(5)-Ge(4)	130.1(3)
Ge(1)-O(6)-Ge(8)	125.6(3)
Ge(1)-O(6)-Ge(4)	101.6(3)
Ge(8)-O(6)-Ge(4)	128.6(3)
C(1)-O(7)-Ge(5)	115.7(5)
C(1)-O(7)-Ge(2)	112.9(5)
Ge(5)-O(7)-Ge(2)	131.3(3)
C(2)-O(8)-Ge(5)	116.6(5)
C(2)-O(8)-Ge(7)	112.8(5)
Ge(5)-O(8)-Ge(7)	130.3(3)
C(3)-O(9)-Ge(6)	116.1(5)
C(3)-O(9)-Ge(4)	113.1(5)
Ge(6)-O(9)-Ge(4)	129.9(3)
C(4)-O(10)-Ge(3)	117.5(5)
C(4)-O(10)-Ge(8)	118.4(6)
Ge(3)-O(10)-Ge(8)	122.9(3)
C(5)-O(11)-Ge(6)	116.4(6)
C(5)-O(11)-Ge(9)	112.3(6)
Ge(6)-O(11)-Ge(9)	131.1(3)

Références

1. a) Wiberg, I.; *J. Organomet. Chem.* **1984**, 273, 141.
b) Raabe, G.; Michl, J. *Chem. Rev.* **1985**, 85, 419.
c) Brook, A. G.; Baines, K. M. *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, 25, 1.
d) Cowley, A. H., Norman, N.C. *Prog. Inorg. Chem.* **1986**, 34, 1.
e) West, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1201.
f) Satgé J. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 121.
g) Lappert, M. F.; Rowe, R. S. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 100, 267.
h) Barrau, J.; Escudié, J.; Satgé, J. *Chem. Rev.* **1990**, 90, 283.
i) Neumann, W. P. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 311.
j) Auner, N.; Ziche, W.; West, R. *Heteroatom. Chem.* **1991**, 2, 335.
k) Escudié, J.; Courret, C.; Ranaivonjatovo, H.; Satgé, J. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 130, 427.
l) Escudié, J.; Courret, C.; Ranaivonjatovo, H.; Anselme, G.; Delpon-Lacaze, G.; Chaubon, M. A.; Kandri Rodi, A.; Satgé, J. *Main Group Met. Chem.* **1994**, 17, 33.
m) Baines, K. M.; Stibbs, W. G.; *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39, 275.
n) Kandri Rodi, A.; Ranaivonjatovo, H.; Escudié, J.; Kerbal, A. *Main Group Met. Chem.* **1996**, 19, 199.
o) Driess M, Grützmacher H. *Angew. Chem. Ed. Engl.* **1996**, 35, 827.
p) Barrau J, Rima G. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, 593.
2. a) Corriu, R. J. P.; Young, J. C. *The Silicon-Heteroatom Bond*, Patai, S.; Rappoport, Z. Eds **1989**, **1991** John Wiley and Sons Ltd, 1-66.
b) Akiba, K. (ed). *Chemistry of hypervalent Compounds*. Wiley VCH: Weinheim, **1999**.
c) Buntine, M. A.; Kosovel, F. J.; Tiekink E. R. T. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1999**, 150-151, 261.
d) Holmes, R. R. *Chem. Rev.* **1990**, 90, 17.
e) Holloway, C. E.; Melnik, M. J. *Main Group Met. Chem.* **1998**, 21, 371.
3. a) Jutzi, P.; Keitemeyer, S.; Neumann, B.; Stammer, A.; Stammer, H. G. *Organometallics* **2001**, 20, 42.

- b) Mehring, M.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Organometallics* **1998**, *17*, 1227.
- c) Castel, A.; Rivière, P.; Cosledan, F.; Satgé, J.; Onyschuk, M.; Lebuis, A. M. *Organometallics* **1996**, *15*, 4488.
- d) Dakternieks, D.; Jurkschat, K.; Tozer, R. *Organometallics* **1997**, *16*, 3696.
- e) Jambor, R.; Dostál, L.; Ružicka, A.; Císarová, I.; Brus, J.; Holcapek, M.; Holocek, J. *Organometallics*, **2002**, *21*, 3996.
- f) Kašná, B.; Jambor, R.; Dostál, L.; Ružicka, A.; Císarová, I.; Holocek, J. *Organometallics*, **2004**, *23*, 5300.
- g) Mehring, M.; Löw, C.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 887.
- i) Mehring, Vrasidas, I.; Horn, D.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2001**, *20*, 887.
- j) Peveling, K.; Henn, M.; Löw, C.; Mehring, M.; Schürmann, M.; Costisella, B.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2004**, *23*, 1501.
- k) Mehring, M.; Löw, C.; Schürmann, M.; Uhlig, F.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2000**, *19*, 4613.
- l) Henn, M.; Schürmann, M.; Mahieu, B.; Zanello, P.; Cinquantini, A.; Jurkschat, K. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1560.
- m) Dostal, S.; Stoudt, S. J.; Fanwick, P.; Sereatan, W. F.; Kahr, B.; Jackson, J. E. *Organometallics* **1993**, *12*, 2284.
- n) Iwanaga, K.; Kobayashi, J.; Kawashima, T.; Takagi, N.; Nagase, S. *Organometallics* **2006**, *25*, 3388.
- 4. Messer, D. Z. *Naturforsch* **1978**, *33B*, 366.
- 5. West, R.; Moser, D. F.; Guzei, I. A.; Lee, G. H.; Naka, A.; Li, W.; Zabula, A.; Bukalov, S.; Leites, L. *Organometallics* **2006**, *25*, 2709.
- 6. Eriksson, H; Örtendahl, M. ; Håkansson, M. *Organometallics* **1996**, *15*, 4823.
- 7. Massol, M.; Satgé, J.; Rivière, P.; Barrau, J. *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 599.
- 8. a) Flood, E. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 4935.
b) Flood, E. A.; Godfrey, K. L.; Foster, L. S. *Inorg. Syn.* **1950**, *3*, 64.
- 9. a) Massol, M.; Satgé, J. *Bull. Soc. Chim.* **1966**, 2737.
b) Satgé, J.; Rivière, P. *Bull. Soc. Chim.* **1966**, 1773.
c) Rivière, P.; Satgé, J. *Bull. Soc. Chim.* **1967**, 4039.

10. a) Anderson, H. H.; Hendifar, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1027.
b) Anderson, H. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1323.
c) Anderson, H. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 3016.
11. Lesbre, M.; Mazerolles, P.; Satgé, J. *The organic compounds of germanium* Interscience publishers. John Wiley and Sons London-New York-Sydney-Toronto **1972**.
12. Ishikawa, M.; Toyoda, E.; Kawakami, T.; Kunai, A. *Organometallics* **1992**, *11*, 2700.
13. Mehdi, A. Thèse 19-12-1994; Université Montpellier II.
14. Petrov, A. D.; Mironov, V. F.; Ponomarenko, V. A.; Chernyshev, E. A. *Synthesis of Organosilicon Monomers*. London, Heywood **1966**.
15. Speidi, J. L.; Zimmermon, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6395.
16. a) Satgé, J. ; Mathis-Noel, R. ; Lesbre, M. *C. R. Acad. Sci.* **1959**, *249*, 131. b)
Mathis-Noel, R.; Mathis, F.; Satgé, J. *Bull. Soc. Chim.* **1961**, 676.
c) Mathis, R.; Satgé, J. Mathis, F. *Spectrochim. Acta* **1962**, *18*, 1463.
d) Mathis, R.; Constant, M.; Satgé, J.; Mathis, F. *Spectrochim. Acta* **1964**, *20*, 515.
e) Cross, R. J.; Glockling, F. *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 146.
17. Massol, M. Thèse Doctorat és. Sciences Physiques 10-03-1967 Université de Toulouse.
18. Makriyannis, A.; Fesik, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6462.
19. Saur, I.; Miqueu, K.; Rima, G.; Gornitzka, H.; Barrau, J.; Lemierre, V.; Chrostowska, A.; Sotiropoulos, J. H.; Pfister-Guillouzo, G. *Organometallics* **2003**, *22*, 3143.
20. a) Akkari, A.; Byrne, J. J.; Saur, I.; Rima, G.; Gornitzka, H.; Barrau, J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *622*, 190.
b) Dias, R. H. V.; Wang, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *117*, 4650.
21. a) Rivière, P.; Rivière-Baudet, M.; Satgé, J. *Comprehensive Organometallic Chemistry* ; Pergamon : Oxford, **1984** ; Vol. 2, Chapter 10.
b) Glockling, F. Gmelin *Handbook of Inorganis Chemistry: Organogermanium Compounds*; Springer: Berlin, **1988, 1989, 1993**; Vols. 1-3.

- c) Jutzi, P.; Becker, A.; Leue, C.; Stammer, H.-G.; Neumann, B.; Hursthouse, M. B.; Karaulov, A. *Organometallics* **1991**, *10*, 3838.
22. Chauvin, R. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9194.
23. Baines, K. M.; Stibbs, W. G. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 157.
24. Cosledan, F.; Castel, A.; Rivière, P.; Satgé, J. *Organometallics* **1998**, *17*, 2222.
25. Saur, I.; Garcia Alonso, S.; Gornitzka, H.; Barrau, J. *Organometallics* **2005**, *24*, 2988.
26. a) Lawrance, G. A. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 17.
b) Lee, K. E.; Anif, A. M.; Gladysz, J. A. *Organometallics* **1991**, *10*, 751.
27. a) Berger, S.; Braun, S.; Kalinowski, H.-H. *NMR Spectroscopy of the non-metallic elements*, Wiley, Chichester **1997**, Chapter V.
b) Boykin, W. D. (Ed) *17O NMR Spectroscopy in Organic Chemistry*, CRC Press, **2000**.
28. Zicmane, I.; Lukevics, E. *Applied Organomet. Chem.* **1994**, *8*, 287.
29. a) Lycka, A.; Holecek, J. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *40*, 289.
b) Lycka, A.; Holecek, J.; Handlir, P. L.; Chvalovský, V. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1986**, *51*, 2582.
c) Dostál, L.; Jambor, R.; Ružicka, A.; Lycka, A.; Holecek, J. *Magn. Reson, Chem.* **2005**, *44*, 171.
30. Biesemans, M.; Willey, R.; Damoun, S.; Geerlings, P.; Lahcini, M.; Jaumier, P.; Jousseume, B. *Organometallics*, **1996**, *15*, 2237.
31. Wysocki, M. A.; Jardon, P. W.; Mains, G. J.; Eisenbraun, E. J.; Boykin, D. W. *Magn. Res. Chem.* **1987**, *25*, 331.
32. Köster, R.; Seidel, G.; Boese, R.; Wrackmeyer, B. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 597.
33. a) Stott, K.; Keeler, J.; Van, N. Q.; Shaka, A. J. *J. Magn. Res.* **1997**, *125*, 302.
b) Dixon, A. M.; Widmalm, G.; Bull, T. E. *J. Magn. Res.* **2000**, *147*, 266.
34. Satgé, J.; Massol, M.; Rivière, P. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *56*, 1.
35. Jolley, W. L.; Latimer, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5752.
36. Bauer, W. H.; Kahn, A. A. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1971**, *27*, 2133.
37. a) Moreno, Y.; Nakamura, Y.; Iijima, T. *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 643.
b) Drake, J. E.; Hencher, J. L.; Shen, Q. *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 1104.

- c) Walz, L.; Thiery, D.; Peters, E. M.; Wendel, H.; Schönher, E.; Wojnowski, M. *Z. Kristallgr.* **1993**, 208, 207.
- d) Filipou, A. C.; Portius, P.; Philippopoulos, A. I. *Organometallics*, **2002**, 21, 653.
- e) Pu, L.; Olmstead, M. M.; Powwer, P. P.; Schiemnz, B. *Organometallics* **1998**, 17, 5602 .
38. Baerends, E. J.; Gritsenko, O. V.; van Leeuwen, R. *Chemical Applications of Density Functional Theory* **1996**, ACS Symposium Series No. 269; 22-35.
39. Helgaker, T.; Jaszunski, M.; Ruud, K. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 293.
40. de Dios, A. C. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1996**, 29, 229.
41. de Dios, A. C. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1996**, 6, 101.
42. Facelli, J. C.; Calculations of chemical shieldings : Theory and applications ; *Concepts Magn. Reson. Part A* **2004**, 20A, 42.
43. Jolibois, F.; Soubias, O. ; Réat, V. ; Milon, A. *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 5996.
44. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr. J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Menucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, J.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, G. A.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gpnzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03* (Rev. B.05), **2003**.
45. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
46. Lee, C. ; Yang, W. ; Parr, R. G. *Phys. Rev.* **1988**, 37, 785.

47. Bergner, A. ; Dolg, M. ; Küchle, W.; Stoll, H.; Preub, H. *Mol. Phys.* **1993**, 80, 1431.
48. McQuarrie, D. A. ; Simon, J. D. *Molecular Thermodynamics*. University Science Book, Sausalito, California, **1999**.
49. Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.
50. Weinhold, F. ; Landis, C. R. *Chem. Educ. Res. Pract. Eur.* **2001**, 2, 91.
51. Reed, A. E. ; Weinstock, R. B. ; Weinhold, F. J. *Chem. Phys.* **1985**, 83, 735.

Résumé et Conclusion

Nous avons développé dans ce travail l'étude de nouvelles espèces germaniées tétravalentes et divalentes présentant un germanium dans un état de coordination non usuel.

Deux ligands bidentates monoanioniques ont été utilisés tout au long de ce travail, il s'agit du ligand chélatant β -diiminate $\text{PhNC(Me)CHC(Me)NPh}$ (L^2) et du ligand de type "pince" 2- méthoxybenzyle 2-(MeO) $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ (ArCH_2).

Le **premier chapitre** est une mise au point bibliographique permettant de situer le thème de notre travail dans le cadre général de l'étude des fonctions divalentes $>\text{E}_{14}$. Elle concerne plus particulièrement i) les espèces divalentes hétéroleptiques halogénées [$\text{L}^2(\text{Cl})\text{Ge}$], ii) les dérivés germaniés porteurs de ligands de type "pince" impliquant des groupements oxygénés dans la coordination.

Dans le **deuxième chapitre**, afin d'obtenir des complexes cationiques de types [L^2Ge] $^+\text{W}(\text{CO})_{6-n}$, nous avons envisagé essentiellement des réactions de métathèse ion chlorure/ions peu coordinants (TfO^- , BPh_4^- , PF_6^-) des complexes mono- et bisgermaniés [$\text{L}^2(\text{X})\text{Ge}$] $^+\text{W}(\text{CO})_{6-n}$. Les réactions avec BPh_4^- et PF_6^- ont conduit à des nouveaux complexes germanium(II)-tungstène pentacarbonyle. Avec TfO^- de nouveaux complexes neutres ont été également caractérisés ; cependant les analyses physicochimiques et structurales ont montré, qu'en solution dans des solvants neutres ou à l'état solide, l'ion triflate était faiblement coordonné au germanium dans ces complexes. En outre en solution dans des solvants coordinants comme le DMSO et la pyridine on observe une dissociation de la liaison $\text{Ge}\cdots\text{OTf}$ donnant lieu à un équilibre entre une forme neutre et une forme ionique.

Le **troisième chapitre** présente la synthèse et l'étude physicochimique de divers composés (2-méthoxybenzyl)germanium(IV) $\text{ArCH}_2\text{GeH}_n\text{S}_{3-n}$ ($n = 0, 1, 2, 3$). Parmi les différentes méthodes de synthèse des (2-méthoxybenzyl)germanium(IV) $\text{ArCH}_2\text{GeH}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n = 3$ et 2) envisagées, seules les méthodes de monohalogénéation de $\text{ArCH}_2\text{GeH}_3$ par le mélange $\text{CuCl}_2(\text{CuI})$ et de $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ par SO_2Cl_2 ont permis

d'accéder de façon sélective aux dichlorogermanes $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ et $\text{ArCH}_2\text{GeHCl}_2$ respectivement.

Les études spectroscopiques (IR ; Masse ; RMN ^1H , ^{13}C et ^{17}O) de tous ces composés $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{S}$ associées à leur étude théorique DFT (et NBO) ainsi qu'à une étude structurale de $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{OTf}$ par rayons X ont permis de démontrer que le ligand 2-méthoxybenzyle pouvait, dans la plupart de ces composés, adopter une géométrie permettant une interaction groupement méthoxyle et atome de germanium. Cependant une véritable interaction $\text{PL}(\text{O}) \rightarrow \text{OV}(\text{Ge})$ n'apparaît possible que pour $\text{ArCH}_2\text{GeH}_2\text{OTf}$.

Nous décrivons également dans ce chapitre la synthèse de nouvelles espèces hétéroleptiques divalentes $\text{ArCH}_2\text{Ge}(\text{Cl})$ et $5\text{-(Cl)-2-(MeO)C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Ge}(\text{Cl})$ et abordons quelques aspects de leur réactivité. Une étude théorique *ab initio* démontre que ces molécules sont stabilisées à l'état solide par une interaction $\text{O} \dots \text{Ge}$ relativement forte. La réactivité chimique de ces espèces est essentiellement une réactivité d'espèce nucléophile et est tout à fait conforme à l'existence d'une interaction $\text{O} \dots \text{Ge}$; on n'observe pas, par exemple, de réactions avec les 1,3-diènes à température ordinaire. Par contre à température plus élevée, et contrairement aux espèces divalente $\text{L}^2(\text{Cl})\text{Ge}$ dans lesquelles la chélation est très forte, ces espèces divalentes retrouvent les propriétés électrophiles des germylènes et conduisent à des germacyclopentènes par réaction de cycloaddition avec le DMB. Un nouveau type de cluster, le premier cluster présentant un germanium(IV) hexacoordonné entouré de neuf germanium(II) tricoordonnés, a été obtenu par hydrolyse lente d'un mélange $\text{ArCH}_2\text{GeHCl}_2$ et Et_3GeOMe et a été structurellement caractérisé.

En conclusion, cette étude souligne la richesse de la chimie des "germylènes" halogénés $\text{L}^2\text{Ge}(\text{X})$ et $\text{ArCH}_2\text{Ge}(\text{X})$. Ces entités apparaissent en effet comme des précurseurs à grande potentialité dans les domaines des complexes des métaux de transition neutres et cationiques. L'étude de la réactivité des espèces $\text{ArCH}_2\text{Ge}(\text{X})$ n'a été qu'abordée dans ce travail et reste à développer. La chimie de ces espèces est dépendante i) de la nature particulière de la liaison $\text{Ge}-\text{CH}_2\text{Ar}$ et surtout ii) de l'existence dans ces dérivés d'une coordination $\text{O} \dots \text{Ge}$ relativement faible entre l'atome de germanium et le groupement méthoxy du ligand. A température ordinaire,

donc stabilisées par la structure chélate, ces espèces se comportent uniquement comme des nucléophiles alors qu'à haute température (suppression de la chélation) elles retrouvent les propriétés d'un authentique germylène (à la fois nucléophile et électrophile). Cette chélation particulière permet de moduler en fonction de la température les propriétés chimiques de ces composés du germanium(II).

A côté de l'intérêt fondamental qu'ils présentent, tous ces dérivés apparaissent également intéressants dans le domaine des applications. Les espèces divalentes $L^2M_{14}(X)$ et $ArCH_2Ge(Cl)$ les complexes correspondants $L^2(X)GeW(CO)_5$ et les cations $[L^2Ge^+]_nW(CO)_{6-n}$ peuvent être utilisés comme catalyseurs de divers types de réactions ; les complexes de métaux de transition peuvent également être employés en chimie des matériaux.

