

INTERACTIONS DES COMPLEXES DU CHROME OU DU TUNGSTENE A LIGANDE GERMYLENE AVEC DES DIPOLES 1,3 (NITRONES, OXAZIRIDINES)

A. CASTEL, P. RIVIÈRE, J. SATGÉ, M. AHBALA,

*Laboratoire de Chimie des Organominéraux, U.A No. 447 du CNRS, Université Paul Sabatier,
118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex (France)*

et J. JAUD

*GITER, Laboratoire de Chimie de Coordination CNRS, 205 route de Narbonne,
31400 Toulouse (France)*

(Reçu le 27 novembre 1985)

Summary

Transition metal-germylene complexes of the type $X_2GeM(CO)_5 \cdot THF$ ($M = Cr, W$; $X = F, Cl$) react with nitrones by nucleophilic exchange at germanium to form new stable adducts. The structure of such a compound was determined by single crystal X-ray diffraction, and its bonding is discussed in terms of the resulting structural parameters.

However, reactions with oxaziridines produce unstable adducts, the decomposition products of which depend on the nature of the oxaziridine. A reaction mechanism is proposed.

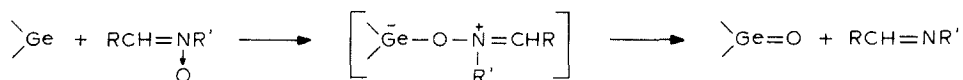
Résumé

Les réactions des complexes germylènes/métaux de transition du type $X_2GeM(CO)_5 \cdot THF$ ($M = Cr, W$; $X = F, Cl$) avec des nitrones conduisent, par échange du nucléophile porté par le germanium, à de nouveaux adduits stables. La structure cristalline de l'un de ces nouveaux complexes a été déterminée par diffraction des RX. La nature des liaisons dans cet adduit est discutée à partir des paramètres structuraux.

Par contre, la réaction des oxaziridines sur ces mêmes complexes à ligande germylène conduit à des adduits instables. Leur mode de décomposition dépend de la nature de l'oxaziridine (bicyclique ou non). Un mécanisme réactionnel est également proposé.

Introduction

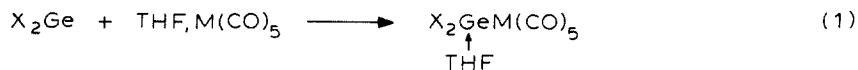
L'étude d'intermédiaires à germanium doublement lié a connu un très grand développement ces dernières années [1,2]. Les germylènes, espèces divalentes du germanium, se sont révélés de bons précurseurs de ces intermédiaires. En particulier, la formation transitoire de germanones >Ge=O a pu être mise en évidence lors des interactions des germylènes avec des dipôles 1,3 (nitrones et oxazirines) [3].



Dans ce mémoire, nous envisageons l'étude de la réactivité de germylènes complexés par des métaux de transition (chrome, tungstène) vis-à-vis de ces mêmes dipôles 1,3. Un des buts de ce travail était d'obtenir la formation de germanones stabilisées dans des complexes n ou π avec le métal de transition. Le rôle du métal de transition dans ces réactions nous permettra d'en préciser les mécanismes. Nous présentons aussi la structure cristalline d'un des complexes ainsi obtenus.

Discussion

Les dihalogéno(tétrahydrofurane)germylène chrome ou tungstène pentacarbonyle ont été synthétisés, selon la méthode décrite par Jutzi [4] par action du dihalogénogermylène sur le complexe $\text{THF}, \text{M}(\text{CO})_5$.



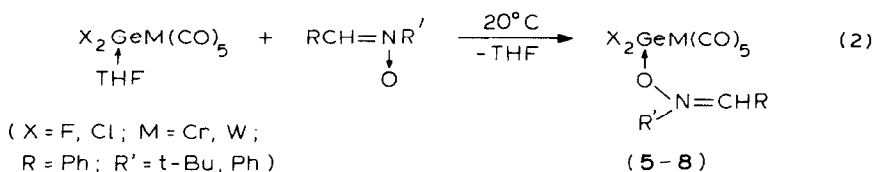
(1 : M = Cr, X = Cl ; [4]

2 : M = W, X = Cl ; [4]

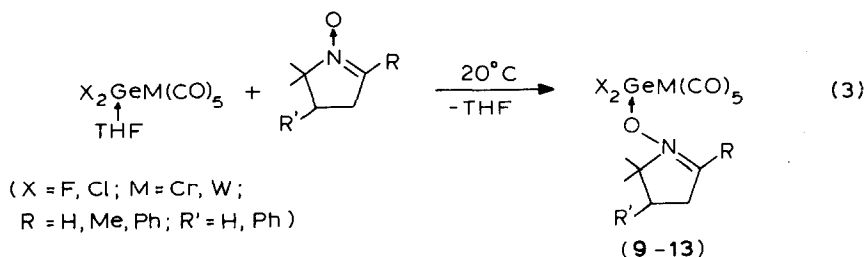
3 : M = Cr, X = F ;

4 : M = W, X = F)

Ces complexes de métaux de transition à ligande germylène réagissent très rapidement sur la *N*-*t*-butyl- et la *N*-phényl- α -phénylnitrone conduisant, par réaction d'échange du tétrahydrofurane porté par le germanium, à la formation de nouveaux adduits (5-8).

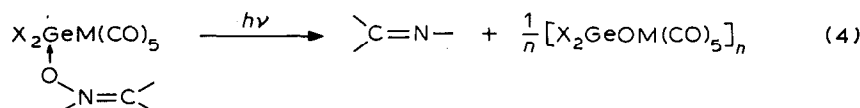


Une réaction similaire a été observée à partir des *N*-oxydes d'alcoylpyrrolines (complexes 9-13).



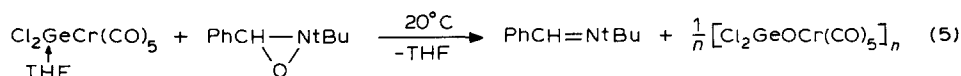
Tous ces nouveaux complexes sont stables et isolables, ils ont été parfaitement caractérisés par IR, RMN et spectrométrie de masse (cf. partie expérimentale). Nous avons pu réaliser également l'étude cristallographique du complexe 9.

Dans ces germylènes stabilisés par des métaux de transition, le centre germanié conserve son caractère électrophile, puisque la première étape de la réaction consiste toujours en la complexation du germanium par le nucléophile (nitron). La présence du métal de transition accentue ce caractère et stabilise ainsi les intermédiaires formés. Leur décomposition en germanones se montre plus difficile comparative-ment à celle des adduits obtenus dans l'action des germylènes correspondants sur ces mêmes nitrones. Elle peut être cependant partiellement observée par photolyse:



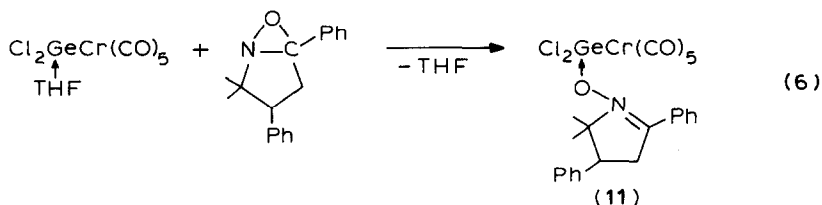
Par contre, les interactions avec les oxaziridines sont plus complexes et dépendent de la nature de l'oxaziridine de départ.

La *N*-*t*-butylphényloxaziridine donne une réactivité tout à fait comparable à celle observée à partir des germylènes [3], montrant dans ce cas que la stabilisation de l'adduit par complexation avec le métal de transition est insuffisante pour permettre d'isoler le complexe intermédiaire.

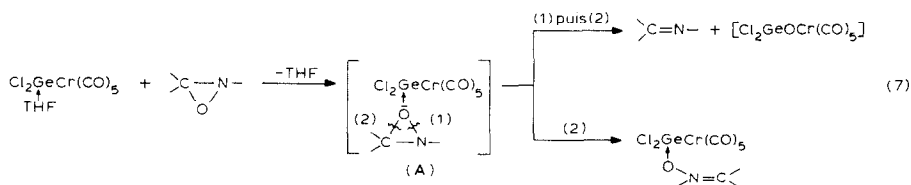


La formation d'imine est quasi-quantitative, mais il n'a pas été possible d'isoler le nouveau complexe germanié sous sa forme monomère $[\text{Cl}_2\text{GeOCr}(\text{CO})_5]$ qui correspondrait de façon formelle à une complexation n ou π de la germanone $[\text{Cl}_2\text{Ge}=\text{O}]$ sur le métal de transition. Il se présente sous forme d'une poudre blanche infusible et insoluble dans les solvants usuels, correspondant à une structure polycondensée. Il a pu être caractérisé par IR et analyse pondérale.

Lorsque l'oxaziridine est bicyclique, seul l'adduit germanié provenant de la complexation du germanium par la nitron isomère a été obtenu:



Dans les deux cas, la première étape de la réaction est la complexation de l'oxygène de l'oxaziridine sur le germanium.



Cet intermédiaire **A** commun peut évoluer soit: par ouverture de la liaison N–O (1) ou par ouverture de la liaison C–O (2).

Dans le cas de la phényl *N*-t-butyloxaziridine, on peut envisager une ouverture N–O initiale (1) suivie d'une coupure C–O quasi simultanée (2) avec formation de l'imine observée.

Lorsque l'atome de carbone du cycle oxaziridine est engagé dans un deuxième cycle (cycle à 5 chaînons) on peut penser que la liaison carbone–oxygène, rendue plus fragile par la nature bicyclique de l'adduit, conduit à la seule ouverture C–O observée. Il s'ensuit une transformation classique de l'oxaziridine vers sa forme nitron isomère la plus stable.

Etude cristallographique et discussion de la structure du complexe 9

Les différentes conditions de détermination de cette structure (conditions de mesure, conditions d'affinement) et les données cristallographiques sont décrites dans la partie expérimentale. Ce complexe cristallise dans le système triclinique.

En ce qui concerne l'empilement cristallin, il n'y a aucune liaison hydrogène mais de simples contacts normaux, la conformation de la molécule peut donc être raisonnablement considérée comme identique à une molécule isolée.

La représentation de la molécule (atomes d'hydrogène exclus) précisant la numérotation des différents atomes est donnée par la Fig. 1.

Les distances interatomiques et les angles principaux avec leurs écarts types sont rassemblés dans le Tableau 1.

La longueur de la liaison Ge(1)–Cr(1) 2.391(1) Å est du même ordre que celle donnée par Jutzi at al. [5]: 2.367 Å pour le complexe (MesS)₂GeCr(CO)₅. En comparant cette distance à la somme des rayons covalents des deux atomes, les auteurs en déduisaient un raccourcissement important de cette liaison et lui attribuaient ainsi un certain caractère de double liaison. Il faut donc conclure à la conservation du caractère π de la liaison Ge–Cr même lorsque le germanium subit une complexation par un nucléophile.

L'atome de germanium présente un arrangement tétraédrique déformé. Les valeurs des angles Cr(1)–Ge(1)–Cl(1) 120°22(5) et Cr(1)–Ge(1)–Cl(2) 124°43(6) sont très proches des valeurs normales d'un atome hybridé sp^2 , par contre l'angle Cl(1)–Ge(1)–Cl(2) est très réfermé 98°45(7), valeur nettement inférieure à l'angle normal sp^3 . Les angles concernant l'oxygène de la nitron peuvent être divisés en deux groupes: Cr(1)–Ge(1)–O(6) 113°40(1) beaucoup plus ouvert que les angles Cl(1)–Ge(1)–O(6) 97°50(1) et Cl(2)–Ge(1)–O(6) 97°60(1).

Il faut également noter que la liaison Ge(1)–O(6) est plus longue qu'une liaison covalente normale ($\sim +0.12$ Å) [6,7] ainsi que les liaisons Ge–Cl (+0.10 Å et +0.13 Å) [2].

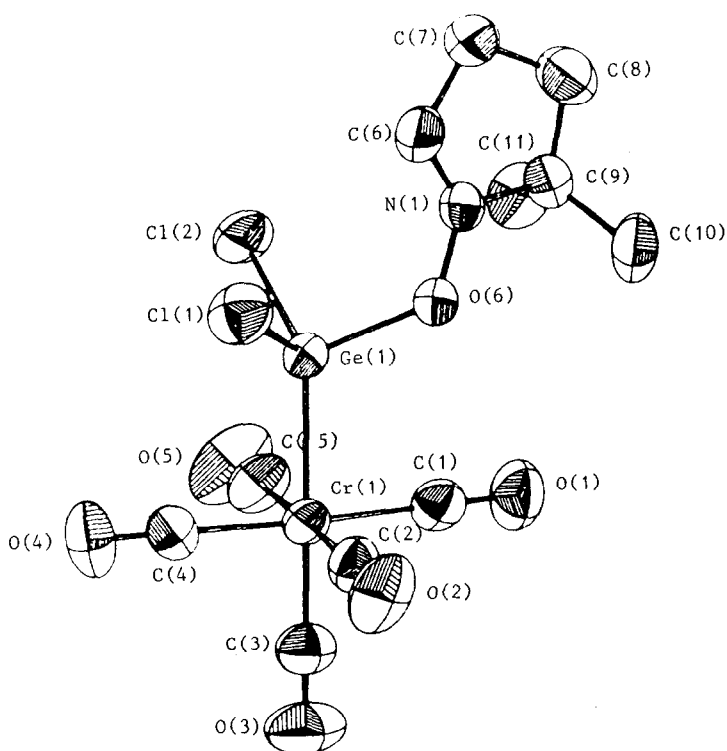


Fig. 1. Vue perspective du complexe 9.

L'atome de chrome est au centre d'un octaèdre non distordu, les longueurs des liaisons C–O sont sensiblement identiques (1.89–1.91 Å) sauf la liaison Cr(1)–C(3) qui se trouve dans le prolongement de la liaison Ge–Cr, et qui est légèrement plus courte (1.844(6) Å).

Pour le complexe étudié, les données cristallographiques précédemment décrites

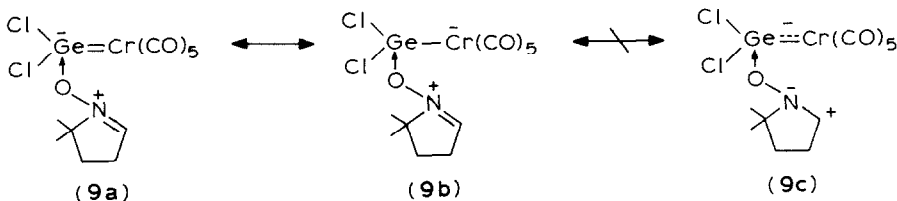
TABLEAU 1

LONGUEURS DE LIAISONS EN (Å) ET ANGLES (°) PRINCIPAUX ^a

Ge(1)–Cr(1)	2.391(1)	N(1)–C(6)	1.261(7)
Ge(1)–Cl(1)	2.223(2)	N(1)–C(9)	1.498(7)
Ge(1)–Cl(2)	2.196(1)	C(6)–C(7)	1.482(9)
Ge(1)–O(6)	1.893(4)	C(7)–C(8)	1.515(10)
O(6)–N(1)	1.334(5)	C(8)–C(9)	1.506(9)
Cr(1)–Ge(1)–Cl(1)	120.22(5)	Ge(1)–Cr(1)–C(3)	178.8(2)
Cr(1)–Ge(1)–Cl(2)	124.43(6)	Ge(1)–O(6)–N(1)	126.8(3)
Cr(1)–Ge(1)–O(6)	113.4(1)	O(6)–N(1)–C(6)	128.3(5)
Cl(1)–Ge(1)–Cl(2)	98.45(7)	O(6)–N(1)–C(9)	116.8(4)
Cl(1)–Ge(1)–O(6)	97.5(1)	C(6)–N(1)–C(9)	114.9(5)
Cl(2)–Ge(1)–O(6)	97.6(1)		

^a L'ensemble des caractéristiques cristallographiques (F_0/F_c ; totalité des distances et angles, agitation thermique anisotropes) a été déposé.

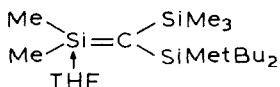
peuvent être interprétées en terme de résonance entre les formes limites:



La mise en évidence (RX) d'une double liaison >C=N- intracyclique parfaite permet d'éliminer la structure limite **9c**.

La forme limite **9a** implique la formation d'un adduit entre la nitroène et l'atome de germanium doublement lié, ce qui nécessite la participation des orbitales *d* du métal. La longueur de la liaison germanium-oxygène serait compatible avec une telle structure (interaction oxygène-orbitale *d* du métal). La géométrie tétraédrique distordue du germanium semble également en accord avec cette forme **9a**. Enfin, la longueur de la liaison germanium-chrome est en accord avec un certain caractère π déjà observé par Jutzi dans des complexes analogues [5]. Il semble donc que dans cet équilibre la forme limite prépondérante soit pour ce complexe la forme **9a**.

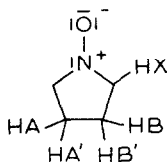
Rappelons qu'une géométrie comparable d'un métal IVb a pu être observée dans le cas du silène [8]:



En ce qui concerne la nitroène complexant l'atome de germanium, l'hétérocycle azoté a une forme enveloppe avec le plan C(7) C(8) C(9) pour rabat, l'atome C(8) sortant du plan moyen formé par C(7) C(6) N(1) C(9) ($-0.302(9)$ Å). Les liaisons C-C et C-N semblent un peu courtes pour de simples liaisons pures, de même que la double liaison >C=N- (raccourcissement -0.12 Å), ce qui dénote un certain resserrement de cycle. La liaison N-O est également un peu courte pour une simple liaison σ , ce qui pourrait s'expliquer par un phénomène d'interaction électrostatique [9] entre l'oxygène et la charge positive localisée sur l'azote.

Ceci est en bon accord avec les diverses caractéristiques spectroscopiques de ce complexe: en particulier le fort déblindage du proton $\delta(\text{CH=N})$ observé par RMN peut s'interpréter par un effet diamagnétique renforcé de la double liaison >C=N- dû à ce resserrement du cycle.

Le caractère sp^2 de l'atome d'azote permet d'expliquer la simplification du spectre RMN au niveau de la nitroène: transformation d'un système AA'BB'X en pseudo-triplets (1er ordre), ce qui montre que les protons AA' et BB' sont sensiblement équivalents:



L'étude par IR montre une augmentation de la fréquence $\nu(\text{C=N})$ de l'ordre de 40 cm^{-1} et parallèlement une plus faible augmentation de la fréquence $\nu(\text{N} \rightarrow \text{O})$

s'expliquant par le raccourcissement de deux liaisons, >C=N et N-O .

En résumé, ces premiers résultats nous ont permis de vérifier les mécanismes réactionnels postulés lors des interactions des germylènes sur ces mêmes nitrones, en particulier la première étape de complexation de l'oxygène de la nitronne sur l'orbitale vacante du germylène conduisant à un intermédiaire zwitterionique qui dans ce cas a pu être isolé par stabilisation dans le complexe avec le métal de transition.

Nous avons pu également confirmer l'hypothèse des deux coupures N-O et C-O mises en évidence dans l'action des espèces divalentes du germanium sur les oxaziridines et de préciser en outre que ces deux ouvertures dépendent principalement de la structure de l'oxaziridine (bicyclique ou non).

La détermination de la structure cristalline d'un de ces complexes a permis l'interprétation de leurs données spectroscopiques et également celle de leur réactivité qui est en cours d'étude.

Partie expérimentale

Tous les dérivés à liaison germanium-métal de transition sont sensibles à l'hydrolyse et à l'oxydation et sont manipulés sous rampe à vide en atmosphère inerte (argon). Les solvants sont rigoureusement anhydres et dégazés. Les composés décrits dans ce mémoire ont été caractérisés à l'aide des techniques et analyses usuelles: CPV (Varian Aerograph 1400 SE 30); RMN ^1H (EM 360 A Varian), IR (Perkin-Elmer 457). Les spectres de masse ont été enregistrés sur Varian MAT 311 (impact électronique). Les analyses élémentaires ont été réalisées par le Service Central de Microanalyse du CNRS. Les irradiations UV ont été effectuées dans un appareillage de quartz à l'aide d'une lampe Hanau TQ 150 (haute pression) ou d'un réacteur photochimique Rayonet (λ 2537 Å).

Action du difluorogermylène sur les métaux carbonyles $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{W}$)

5 mmole de métal carbonyle sont irradiées dans 90 cm^3 de THF (sec et dégazé) pendant 90 min. On fait barboter de l'azote dans la solution pour chasser le monoxyde de carbone ainsi formé. 0.55 g (5 mmole) de GeF_2 [10] dissous dans 10 cm^3 de THF sont alors ajoutés. On note une décoloration quasi immédiate du mélange réactionnel. Après 1 h à 50°C, puis concentration du solvant sous pression réduite, le résidu est extrait par 90 cm^3 d'hexane.

Après 12 h à -30°C, décantation puis séchage sous pression réduite, les complexes $\text{F}_2\text{GeM}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ sont obtenus sous forme de cristaux:

3 cristaux vert pâle, F 116°C (rdt. 35%). IR (nujol) $\nu(\text{CO})$ 2100(m), 1944(sh), 1914 (v.s) cm^{-1} . $[\text{M}]^+ m/e$ 376. Analyse. Trouvé: C 28.80, H 2.16, F 10.11. $\text{C}_9\text{H}_8\text{F}_2\text{O}_6\text{GeCr}$ calc.: C 28.84, H 2.13, F 10.14%.

4 cristaux jaune pâle, F 113°C (déc.) (rdt. 26%). IR (nujol) $\nu(\text{CO})$ 2100(m), 1944(sh), 1919(v.s) cm^{-1} . $[\text{M}]^+ m/e$ 508. Analyse. Trouvé: C 20.75, H 1.65, F 7.87. $\text{C}_9\text{H}_8\text{F}_2\text{O}_6\text{GeW}$ calc.: C 21.34, H 1.58, F 7.50%.

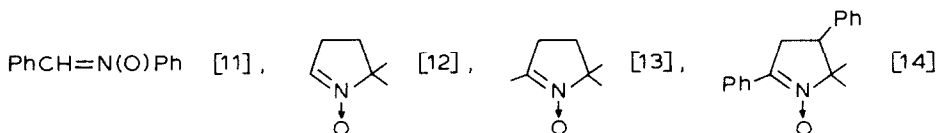
Action des nitrones sur $X_2\text{GeM}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$

A 1 mmole de complexe (1-3) en suspension dans 10 cm^3 d'hexane, est ajoutée 1 mmole de nitronne (linéaire ou cyclique).

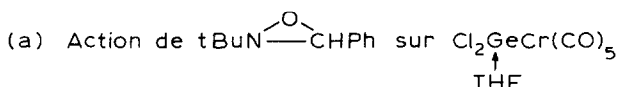
On note la formation immédiate d'un précipité accompagnée d'un changement de

coloration. Le mélange réactionnel est abandonné sous agitation magnétique, à température ambiante (cf. Tableau 2), puis décanté. Le résidu est séché sous pression réduite puis recristallisé.

Les différents complexes ainsi obtenus sont donnés dans le Tableau 2. Leurs caractéristiques physicochimiques sont rassemblées dans le Tableau 3. Certaines nitrones non commerciales ont été synthétisées selon:



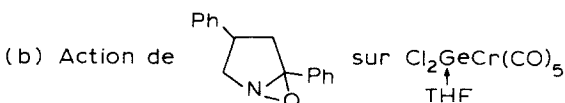
Action des oxaziridines



A 0.59 g (1.44 mmole) de complexe **1** en suspension dans 25 cm³ d'hexane, sont ajoutés 0.25 g (1.44 mmole) d'oxaziridine [15]. On note un changement immédiat de coloration. Le mélange réactionnel est abandonné sous agitation magnétique et à température ambiante pendant 4 h puis décanté: Le filtrat est concentré sous 10 mmHg puis analysé par RMN et CPV et montre la formation de PhCH=N-t-Bu . $\delta(\text{N-t-Bu})$ 1.31s, $\delta(\text{CH})$ 8.33s, $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.30–7.95m ppm (CDCl_3) (Rdt. quasi-quantitatif).

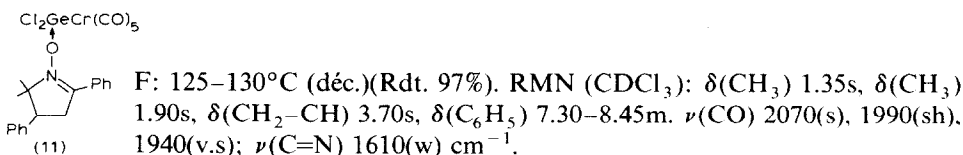
Le résidu, séché sous pression réduite, conduit à une poudre marron. $F > 250^\circ\text{C}$ (déc.), 0.15 g (Rdt. 87%). IR (nujol) $\nu(\text{C=O})$ 2060 (s), 1930 (v.s) cm^{-1} .

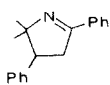
L'analyse par RMN (CDCl_3) ne montre aucun signal. De faibles pourcentages en taux d'hydrogène et d'azote ont été cependant détectés par analyse pondérale.



A 0.10 g (0.24 mmole) de complexe **1** en suspension dans 5 cm³ d'hexane, sont ajoutés 0.065 g (0.24 mmole) d'oxaziridine [16]. On note un changement immédiat de coloration. Le mélange réactionnel est abandonné sous agitation magnétique et à température ambiante pendant 16 h.

Après décantation puis séchage sous pression réduite, sont obtenus 0.14 g de poudre vert pâle:



Aucune trace d'imine [16]  n'a été décelée dans la solution d'hexane.

(Suite sur la page 216)

TABLEAU 2

COMPLEXES À LIGANDE GERMYLÈNE STABILISÉS PAR DES DIPÔLES 1,3

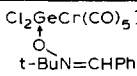
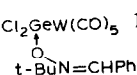
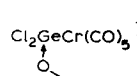
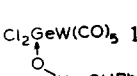
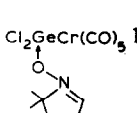
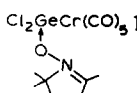
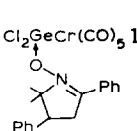
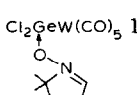
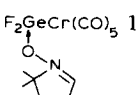
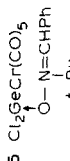
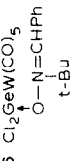
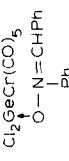
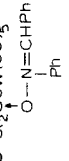
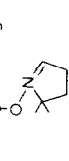
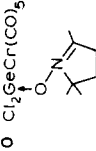
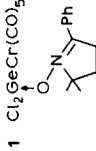
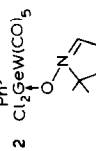
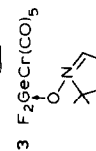
Produits	Temps de réaction (h)	Solvant de recristallisation	Rdt. (%)	Couleur	F(°C)	Analyse (Trouvé (calc.)(%))			
						C	H	N	Cl
5 	—	—	97	poudre jaune	107–110	37.91 (37.46)	2.94 (2.93)	2.73 (2.73)	13.50 (13.83)
6 	—	—	93	poudre jaune	95–115	29.79 (30.78)	2.21 (2.40)	1.99 (2.24)	11.21 (11.36)
7 	—	éther de pétrole	40	poudre jaune	105–110 (déc.)	39.36 (40.56)	2.04 (2.06)	2.27 (2.63)	13.28 (13.31)
8 	—	éther de pétrole	47	poudre jaune pâle	85–90 (déc.)	31.85 (32.51)	1.50 (1.65)	2.05 (2.10)	10.85 (10.67)
9 	—	éther de pétrole	91	poudre blanche	125–130	29.36 (29.44)	2.39 (2.47)	3.07 (3.12)	16.55 (15.80)
10 	—	éther de pétrole	91	poudre jaune pâle	115–120	31.32 (31.14)	2.82 (2.38)	3.08 (3.02)	15.35 (15.32)
11 	—	éther de pétrole	95	poudre jaune pâle	130 (déc.)	46.52 (45.94)	3.35 (3.16)	2.32 (2.33)	10.27 (11.80)
12 	—	éther de pétrole	96	poudre blanche	130–135	23.17 (22.57)	2.00 (1.91)	2.37 (2.41)	11.85 (12.21)
13 	—	éther de pétrole	97	poudre blanche	107–116	31.42 (31.77)	2.64 (2.64)	3.28 (3.36)	8.70 (9.13)

TABLEAU 3
CARACTÉRISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES COMPLEXES À LIGANDE GERMYLÈNE STABILISÉS PAR DES DIPÔLES 1,3

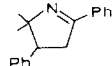
$X_2GeM(CO)_5$ N	IR (cm^{-1}) (Nujol)	RMN (solvant) (ppm)	Spectres de masse
5 $Cl_2GeCr(CO)_5$ 	$\nu(CO)$ 2060(s), 1920(v.s); $\nu(C=N)$ 1615(w)	$\delta(CH_3)$ 1.76s, $\delta(CH)$ 8.85s, $\delta(C_6H_5)$ 7.66–8.35 m (CD_3COCD_3)	$[M]^+$: m/e 513, $[M-Cl]$: 478; $[Cl_2GeCr(CO)_5]$: 336 (perte des 5CO)
6 $Cl_2GeW(CO)_5$ 	$\nu(CO)$ 2060(s), 1980(sh), 1920(v.s); $\nu(C=N)$ 1615(w)	$\delta(CH_3)$ 1.83s, $\delta(CH)$ $\delta(o-C_6H_5)$ 8.33 m, $\delta(m,p-C_6H_5)$ 7.63 m ($CDCl_3$)	$[M]^+$: m/e 645, $[M-Cl]$: 610; $[Cl_2GeW(CO)_5]$: 468
7 $Cl_2GeCr(CO)_5$ 	$\nu(CO)$ 2060(s), 1930(v.s); $\nu(C=N)$ 1590(m); $\nu(NO)$ 1220(w)	$\delta(CH) = \delta(C_6H_5) = 6.80-8.10$ m (C_6D_6)	$[M]^+$: m/e 533, $[M-Cl]$: 498; $[Cl_2GeCr(CO)_5]$: 336
8 $Cl_2GeW(CO)_5$ 	$\nu(CO)$ 2060(s), 1980(sh), 1915(v.s); $\nu(C=N)$ 1590(w); $\nu(NO)$ 1220(w)	$\delta(CH) = \delta(C_6H_5) = 7.45-8.70$ m ($CDCl_3$)	$[M]^+$: m/e 665, $[M-Cl]$: 630; $[Cl_2GeW(CO)_5]$: 468 (perte des 5CO)
9 $Cl_2GeCr(CO)_5$ 	$\nu(CO)$ 2060(s), 1935(v.s); $\nu(C=N)$ 1625(w)	$\delta(CH_3)$ 1.58s; $\delta(CH_2)$ 2.30t ^a $\delta(CH_2-C=N)$ 3.10t ^a ; $\delta(CH)$ 8.55 m ^a ($CDCl_3$)	$[M]^+$: m/e 449, $[M-Cl]$: 414 $[Cl_2GeCr(CO)_5]$: 336 (perte des 5CO)

10		$\nu(\text{CO})$ 2060(s), 1930(v.s); $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1645(w); $\nu(\text{NO})$ 1245(w)	$\delta(\text{CH}_3)$ 1.62s, $\delta(\text{CH}_2)$ 2.22t ^a ; $\delta(\text{CH}_2-\text{C}=\text{N})$ 3.05 t ^a $\delta(\text{CH}_3-\text{C}=\text{N})$ 2.52 s (CDCl ₃)	$[M]^+$: m/e 463; $[M-\text{Cl}]$: 428 [Cl ₂ GeCr(CO) ₅]: 336 (perte des 5CO)
11		$\nu(\text{CO})$ 2060(s), 1990(sh), 1930(v.s); $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1610(w)	$\delta(\text{CH}_3)$ 1.34 et 1.85 s, $\delta(\text{CH}) = \delta(\text{CH}_2) = 3.70$ m, $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.20–8.45 m (CDCl ₃)	$[M]^+$: m/e 601; $[M-\text{Cl}]$: 566 (perte des 5CO); [Cl ₂ GeCr(CO) ₅]: 336
12		$\nu(\text{CO})$ 2065(m), 1980(sh), 1925(v.s); $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1625(w)	$\delta(\text{CH}_3)$ 1.55s; $\delta(\text{CH}_2)$ 2.25t ^a ; $\delta(\text{CH}_2-\text{C}=\text{N})$ 3.05 t ^a ; $\delta(\text{CH})$ 8.40 m ^a (CDCl ₃)	$[M]^+$: m/e 581; $[M-\text{Cl}]$: 546 [Cl ₂ GeW(CO) ₅]: 468 (perte des 5CO)
13		$\nu(\text{CO})$ 2060(s), 1990(sh), 1940(v.s); $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1635(w)	$\delta(\text{CH}_3)$ 1.58s, $\delta(\text{CH}_2)$ 2.30 t ^a ; $\delta(\text{CH}_2-\text{C}=\text{N})$ 3.00 t ^a ; $\delta(\text{CH})$ 8.26m ^a (CDCl ₃)	$[M]^+$: m/e 417; $[M-\text{F}]$: 398 [F ₂ GeCr(CO) ₅]: 304 (perte des 5CO)

^a Système AA'BB'X qui se réduit à de pseudo-triplets dans la forme complexée. ^b Les bandes N → O de ces complexes sont parfois très faibles, et le spectre IR complexe dans cette zone; toutes les valeurs $\nu(\text{NO})$ n'ont pu être déterminées.

Décomposition photolytique des complexes **11**, **6** et **7**

Le complexe **11** 0.05 g (0.08 mmole) en suspension dans 4 cm³ de C₆H₆ est irradié dans un tube de quartz pendant 2 h (Rayonet). On note la formation d'un précipité. La solution est prélevée puis concentrée sous pression réduite, l'analyse par CPV, RMN et IR montre la formation de:

 [16] (47%). RMN (C₆D₆): $\delta(\text{CH}_3)$ 0.96 et 1.46s, $\delta(\text{CH}) = \delta(\text{CH}_2) = 3.00\text{s}$, $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 6.96–8.23 m ppm. IR (nujol): $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1575 cm⁻¹

Une irradiation prolongée (4.5 h) du mélange de départ provoque la polymérisation de l'imine. L'analyse par IR du mélange réactionnel montre l'apparition de bandes $\nu(\text{GeOGe})$ 890 cm⁻¹ caractéristique du germoxanne (Cl₂GeO)_n.

Dans les mêmes conditions opératoires, la décomposition par photolyse des complexes **6** et **7** conduit respectivement à un taux d'imine de 9 et 3%.

TABLEAU 4

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES ET CONDITIONS DE MESURE COMPLEXE **9**

I. Données cristallographiques

Formule brute: GeCrCl₂O₆NC₁₁H₁₁,

masse moléculaire: 448.7.

Système cristallin: triclinique,

groupe d'espace: *P*1

a 6.683(3) Å, α 83.09°(4),

V 870.3 Å³

b 11.305(5) Å, β 87.67°(5),

Z = 2

c 12.072(6) Å, γ 74.00°(4),

F(000) = 444

ρ_m 1.69 g cm³, ρ_c 1.705 g cm³,

$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ 26.3 cm⁻¹

II. Enregistrement des données

Température: 20°C

Radiation: Mo-K α , λ = 0.71069 Å; monochromateur: graphite

Distance cristal-détecteur: 207 mm

Fenêtre détecteur: hauteur: 4 mm, largeur: 4 mm

Angle de "take-off": 2.75

Mode de balayage: $\theta/2\theta$

Angle de Bragg maximum: 32°

Largeur de balayage: (0.8 + 0.35 tg θ)°

Paramètres pour la détermination de la vitesse de balayage:

SIGPRE = 0.75, σ = 0.018 VPRE 10° min⁻¹ *t*_{max} 80 s

Contrôles:

Intensité

Orientation

réflexions:

(1,2,3)(440)(245)

(1,3,3)(6,0,0)(245)

périodicité:

3600 s

100 réflexions

III. Affinement

Nombre de réflexions pour affinement des paramètres cristallins: 25

Nombre de réflexions indépendantes: 3961

Nombre de réflexions observées: 3892

Nombre de paramètres affinés: 200

Facteurs de convergence finaux: *R* = 0.058; *R*_w = 0.061; *S* = 1.34

$R = \sum ||F_0| - k|F_c|| / \sum |F_0|$

$R_w = [\sum w(|F_0| - k|F_c|)^2 / \sum w|F_0|^2]^{1/2}$

Étude cristallographique et détermination de la structure

Le monocristal sélectionné pour la mesure finale se présente sous la forme d'une aiguille d'environ 1 mm de long et de 0.1 mm de section. Une étude préliminaire effectuée sur la chambre de Weissenberg a permis de déterminer la maille cristalline et le groupe spatial du composé. Compte tenu de la fragilité du composé, le cristal a été introduit dans un tube de Lindeman. La mesure des intensités $kh\ell$ de diffraction a été effectuée, à température ambiante, sur un diffractomètre automatique Enraf-Nonius de type CAD4.

L'ensemble des conditions de mesure et les caractéristiques cristallographiques du composé sont résumés dans le Tableau 4.

TABLEAU 5
COORDONNÉES ATOMIQUES DES DIFFÉRENTS ATOMES

Atom	x	y	z	B (Å ²) ^a
Ge(1)	0.19178(9)	0.21004(6)	0.32959(6)	3.50(1)
Cr(1)	0.0161(1)	0.40723(8)	0.23524(8)	3.38(2)
Cl(1)	0.1585(3)	0.1717(2)	0.5132(2)	5.64(4)
Cl(2)	0.5264(2)	0.1215(2)	0.3150(2)	5.61(4)
O(1)	-0.1227(9)	0.2782(5)	0.0587(5)	6.9(1)
O(2)	0.4034(8)	0.4227(7)	0.1024(6)	9.0(2)
O(3)	-0.2094(9)	0.6570(5)	0.1227(6)	7.6(2)
O(4)	0.1621(8)	0.5234(5)	0.4189(4)	6.2(1)
O(5)	-0.3756(7)	0.4045(6)	0.3695(5)	7.0(1)
O(6)	0.0963(6)	0.0787(4)	0.2892(4)	4.6(1)
N(1)	0.1995(7)	-0.0410(4)	0.2992(4)	3.8(1)
C(1)	-0.070(1)	0.3267(6)	0.1253(6)	4.6(1)
C(2)	0.261(1)	0.4142(8)	0.1520(6)	5.4(2)
C(3)	-0.122(1)	0.5604(6)	0.1653(6)	4.9(2)
C(4)	0.1076(9)	0.4791(6)	0.3498(6)	4.2(1)
C(5)	-0.2282(9)	0.4030(6)	0.3195(6)	4.4(1)
C(6)	0.300(1)	-0.1054(6)	0.3819(6)	4.8(1)
C(7)	0.393(1)	-0.2344(7)	0.3573(8)	5.9(2)
C(8)	0.288(1)	-0.2408(7)	0.2501(7)	6.1(2)
C(9)	0.200(1)	-0.1090(6)	0.2002(6)	4.2(1)
C(10)	0.333(1)	-0.0644(8)	0.1098(7)	6.1(2)
C(11)	-0.025(1)	-0.0834(7)	0.1616(7)	6.0(2)
H(16)	0.3144	-0.0746	0.4520	★5.0
H(17)	0.3636	-0.2928	0.4169	★5.0
H(27)	0.5424	-0.2511	0.3469	★5.0
H(18)	0.3884	-0.2861	0.1994	★5.0
H(28)	0.1778	-0.2808	0.2657	★5.0
H(110)	0.2655	0.0208	0.0821	★5.0
H(210)	0.4677	-0.0698	0.1398	★5.0
H(310)	0.3508	-0.1154	0.0490	★5.0
H(111)	-0.0761	0.0026	0.1298	★5.0
H(211)	-0.0317	-0.1365	0.1051	★5.0
H(311)	-0.1130	-0.0989	0.2244	★5.0

^a L'astérisque indique que les atomes sont introduits dans le calcul mais non affinés. L'agitation thermique isotrope équivalente de l'agitation thermique anisotrope affinée est calculée suivant la formule: $(4/3) \times a^2 \times B_{1,1} + b^2 \times B_{2,2} + c^2 \times B_{3,3} + ab(\cos \gamma) \times B_{1,2} + ac(\cos \beta) \times B_{1,3} + bc(\cos \alpha) \times B_{2,3}$.

L'intensité des réflexions *khl* a été corrigée des facteurs de Lorentz et de la polarisation. Les effets de l'absorption ont été négligés, ce qui est justifiable, puisque des mesures d'intensité autour du vecteur de diffusion n'ont pas montré de variations significatives.

Par contre, une décroissance moyenne des intensités étalons de 40% nous a conduit à effectuer une correction de décroissance linéaire en fonction du temps d'irradiation.

La structure cristalline du composé a été déterminée par déconvolution de la fonction de Patterson, ce qui nous a permis de positionner d'abord les atomes de germanium et de chlore, puis à partir des calculs des facteurs de structure et séries de Fourier successives, de déterminer la position de tous les autres atomes.

Après affinement anisotrope de tous les atomes, atomes d'hydrogène exclus, une série différence a permis de les localiser. Le calcul final tient compte de la position des hydrogènes mais il n'a pas été affiné, ceci nous conduit à un facteur de reliabilité $R = 0.0579$.

La série différence finale ne laisse apparaître aucun pic significatif malgré le coefficient R un peu élevé; il est normal d'attribuer celui-ci à la très forte décroissance des intensités lors de la mesure.

L'ensemble des calculs a été effectué sur ordinateur VAX 730 en utilisant la bibliothèque SDP (Structure Détermination Package) Enraf-Nonius.

Le Tableau 5 rassemble les coordonnées atomiques de tous les atomes ainsi que leurs agitations thermiques isotropes équivalentes obtenues après le dernier tour d'affinement.

Les auteurs remercient Jean Galy pour ses commentaires scientifiques et le CNRS, la DESR, la DGRST qui ont apporté leur aide matérielle à la réalisation de ce travail.

Bibliographie

- 1 J. Satgé, *Adv. Organomet. Chem.*, 21 (1982) 241.
- 2 P. Rivière, J. Satgé et M. Rivière-Baudet, *Germanium, Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2, Chap. 10, Pergamon Press, 1982.
- 3 P. Rivière, J. Satgé, A. Castel et A. Cazes, *J. Organomet. Chem.*, 177 (1979) 171.
- 4 P. Jutzi et W. Steiner, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 3473.
- 5 P. Jutzi, W. Steiner, E. König, G. Huttner, A. Franck et U. Schubert, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 606.
- 6 L.V. Vilkov et N.A. Taransenko, *Zh. Struct. Khim.*, 10 (1969) 1102.
- 7 C. Gildewell et D.C. Liles, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979) 93.
- 8 N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller et J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 271 (1984) 381.
- 9 M.H. Whangbo, S. Wolfe et F. Bernadi, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 3040.
- 10 E.L. Muetterties et J.E. Castle, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 18 (1961) 148.
- 11 I. Brunig, R. Grashey, H. Hauck, R. Huisgen et H. Seidl, *Org. Syntheses, Coll. Vol. 5* (1973) 1124.
- 12 R. Bonnet, R.F.C. Brown, V.M. Clark, I.O. Sutherland et A. Todd, *J. Chem. Soc.*, (1959) 2094.
- 13 G.R. Delpierre et M. Lamchen, *J. Chem. Soc.*, (1963) 4693.
- 14 J.B. Bapat et D.St.C. Black, *Aust. J. Chem.*, 21 (1968) 2483.
- 15 W.D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1975) 5739.
- 16 J.B. Bapat et D.St.C. Black, *Aust. J. Chem.*, 21 (1968) 2507.