



HAL
open science

Esters méthyliques d'acides gras fonctionnalisés (B, Si, Ge, P) : Polyesters métallés - Nanoparticules de germanium

Nadia Katir

► **To cite this version:**

Nadia Katir. Esters méthyliques d'acides gras fonctionnalisés (B, Si, Ge, P) : Polyesters métallés - Nanoparticules de germanium. Chimie. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2008. Français. NNT: . tel-00347655

HAL Id: tel-00347655

<https://theses.hal.science/tel-00347655>

Submitted on 16 Dec 2008

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

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

THESE

dans le cadre d'une procédure de co-tutelle
présentée devant l'Université Ibn Zohr Agadir

en vue de l'obtention du **Doctorat de l'Université de Toulouse**
délivré par l'**Université Toulouse III – Paul Sabatier** et du **Doctorat**
Es Science délivré par l'**Université Ibn Zohr - Agadir**

Ecole Doctorale: Sciences de la Matière

Soutenue le 10 mai 2008

par

Nadia KATIR

**Esters méthyliques d'acides gras fonctionnalisés (B, Si, Ge, P):
Polyesters métallés – Nanoparticules de germanium**

JURY

Mme A. Amin-Alami	Professeur à l'Université Ibn Zohr, Agadir	Présidente
M. J. M. Sotiropoulos	Chargé de Recherche au C.N.R.S, Pau	Rapporteur
M. M. Lazraq	Professeur à l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Fès	Rapporteur
M. M. Ahra	Professeur à l'Université Ibn Zohr, Agadir	Rapporteur
M. R. Martino	Professeur à l'Université Paul Sabatier, Toulouse	Examineur
M. P. Rivière	Professeur à l'Université Paul Sabatier, Toulouse	Examineur
Mme A. Castel	Chargée de Recherche au C.N.R.S, Toulouse	Directrice de thèse
Mme Z. Benmaârouf	Professeur à l'Université Ibn Zohr, Agadir	Directrice de thèse

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

Laboratoire des Substances Naturelles
Université Ibn Zohr, Faculté des Sciences, Hay Dakhla, BP 8106, 80000 Agadir

Remerciements

Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été réalisé dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'Université Paul-Sabatier de Toulouse (France) sous la direction de Madame Annie Castel et l'Université Ibn Zohr (Maroc) sous la direction de Madame Zahra Benmaarouf.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Jean-Marc Sotiropoulos, Chargé de Recherche au CNRS à Pau, Monsieur Mohamed Lazraq, Professeur à l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah de Fès et Monsieur Mohamed Ahra, Professeur à l'Université Ibn-Zohr d'Agadir qui ont accepté de juger et de commenter ce travail en qualité de rapporteurs, qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Le Directeur de l'Ecole Doctorale de Chimie de Toulouse, Monsieur le Professeur Robert Martino, Madame Amal Amin-Alami, Professeur à l'Université Ibn-Zohr d'Agadir qui ont eu la gentillesse d'examiner ce travail, qu'ils veillent bien trouver ici l'assurance de ma profonde reconnaissance.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Pierre Rivière, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse pour ses conseils et ses encouragements durant mes trois années de thèse. C'est un grand honneur pour moi qu'il soit présent dans ce jury.

La direction scientifique de ce travail a été assumée par Madame Annie Castel, Chargée de Recherche au CNRS à l'Université Paul Sabatier de Toulouse. Je tiens à lui exprimer mon sentiment de profonde reconnaissance pour sa grande disponibilité, sa patience, ses grandes qualités humaines et ses compétences scientifiques qui ont permis à ce travail de progresser. Je souhaiterais lui témoigner ici ma plus grande gratitude.

Mes remerciements vont également à Madame Z. Benmaarouf, Professeur à l'Université Ibn Zohr d'Agadir qui m'a initiée à la recherche et qui a assuré la co-direction de cette thèse.

Toute ma reconnaissance à Monsieur Mohamed Dahrouch, Professeur à l'Université de Concepcion de Chili, et Monsieur Fabien Delpéch, Maîtres de Conférence à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, qui m'ont initiée à la chimie des polymères et des nanoparticules dans le cadre de cette thèse. Qu'ils soient très chaleureusement remerciés pour cela.

Je n'oublierai pas Madame Monique Rivière, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, qui m'a chaleureusement accueillie et qui a veillé sur moi pendant mes trois années de thèse. Je la prie de croire ici à ma respectueuse reconnaissance.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Jean Escudié, Directeur de Recherche au CNRS à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, Monsieur Heinz Gornitzka, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, Monsieur Henri Ranaivonjatovo, Chargé de Recherche au CNRS à l'Université Paul Sabatier de Toulouse et Monsieur Abdelhay Khallaayoun Professeur à l'Université Ibn Zohr d'Agadir pour tous leurs conseils et leurs aides.

Je remercie également Monsieur Juan Manuel Manriquez et Madame Ivonne Chavez, Professeurs à l'Université Pontificia Catolica de Chili, pour leur soutien pendant mon séjour au Chili.

Je remercie aussi le service RMN de l'Université Paul Sabatier, Christian Pradel et le service commun pour la spectrométrie de masse, Vincent Colliere pour la microscopie électronique à transmission ainsi que Nicolas Gatica Professeur à l'Université de Concepcion, Chili pour toutes les analyses concernant les polymères.

Je remercie très chaleureusement ma famille et en particulier mon grand frère Abderrahim, qui m'ont soutenue durant toutes mes années d'études. Je les remercie infiniment pour leurs encouragements et leur confiance. Sachez que je vous serai éternellement reconnaissante.

Merci à mes amies Karima, Fatima, Naima, Loubna, Nadia et Saadia pour votre gentillesse votre amitié.

A tous mes collègues des Laboratoires en France, au Maroc et au Chili: Raluca, Fatima, Abdelkrim, Dimitri, Lucian, Dumitru, Ali, Christopher, Rami, Nancy, Desmon, Alfonso, Colin,

Aurélie, Marie, Aimée, ...pour votre encouragement et pour les moments agréables que nous avons passé ensemble.

A Pierre, Isabelle, Olivier, Maryse, Marie Josée et tous les membres du laboratoire HFA, permanents ou autres pour leur aide.

Enfin, je remercie l'Université Paul Sabatier et son Service des Relations Internationales, l'action intégrée (franco-marocaine: n° MA/05/123) et le programme Ecos-Conicyt (France-Chili: C04E05) pour leur soutien financier.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
Généralités et techniques	3
Abréviations et symboles	7

Chapitre I: Hydroboration des EMAG

Introduction	9
I.1. Hydroboration de l'undéc-10-énoate de méthyle et de ses dérivés	10
I.1.1. Cas de l'undéc-10-énoate de méthyle	10
I.1.2. Cas de l'acide undéc-10-énoïque	14
I.1.3. Cas du chlorure d'undéc-10-énoyle	15
I.1.4. Cas du N-phénylundéc-10-énamide	15
I.2. Hydroboration de l'oléate de méthyle	16
I.3. Hydroboration du linoléate de méthyle	18
Conclusion	21
Partie expérimentale	23
Bibliographie	37

Chapitre II: Hydrométallation (Si, Ge) des EMAG et de leurs alcools correspondants

Introduction	39
II.1. Hydrosilylation	39
II.1.1. Hydrosilylation de l'undéc-10-énoate de méthyle	42
- Cas du siloxane linéaire	42
- Cas du siloxane cyclique	43

II.1.2. Hydrosilylation de l'undéc-10-énol.....	44
II.1.3. Analyses physico-chimiques	46
- RMN du proton	46
- RMN du carbone	46
- RMN du silicium.....	46
- Infrarouge	47
- Spectrométrie de masse.....	47
II. 2. Hydrogermylation	48
II.2.1. Hydrogermylation de l'undéc-10-énoate de méthyle	49
- Cas du triphénylgermane Ph_3GeH	49
- Cas du diphenylgermane Ph_2GeH_2	50
- Cas du phénylgermane PhGeH_3	52
II.2.2. Hydrogermylation de l'undéc-10-énol	52
II.2.3. Hydrogermylation de l'oléate de méthyle	53
- Cas du triphénylgermane Ph_3GeH	53
- Cas du diphenylgermane Ph_2GeH_2	53
- Cas du phénylgermane PhGeH_3	54
II.2.4. Hydrogermylation de l'octadéc-8-èn-1-ol	60
- Cas du triphénylgermane Ph_3GeH	60
- Cas du diphenylgermane et du phénylgermane.....	61
II.2.5. Caractérisation physico-chimique	61
- RMN du proton	62
- RMN du carbone	63
- RMN du silicium.....	63
- Infrarouge	64
- Spectrométrie de masse.....	65
II.2.6. Propriétés d'auto-organisation en solution:.....	65
Conclusion.....	69
Partie expérimentale	71
Bibliographie.....	87

Chapitre III: Phosphorylation des EMAG et de leurs alcools correspondants

Introduction	91
III.1. Hydrophosphorylation des EMAG	91
- Préparation des phosphines de départ	92
III.1.1. Hydrophosphorylation des EMAG par voie radicalaire.....	93
III.1.2. Phosphorylation des EMAG par voie organolithiée	93
III.1.3. Caractérisation physico-chimique	97
- RMN du proton	97

- RMN du carbone	98
- RMN du phosphore	100
- RMN du silicium	100
- Infrarouge	100
- Spectrométrie de masse	100
III.2. Préparation des EMAG O-phosphorés	101
III.2.1. A partir des dichlorophosphines $ArPCl_2$	101
III.2.2. A partir des oxydes de dichlorophosphines $ArP(O)Cl_2$	102
III.2.3. Caractérisation physico-chimique	103
- RMN du proton	103
- RMN du carbone	105
- RMN du phosphore	106
- Infrarouge	109
- Spectrométrie de masse	109
Conclusion	110
Partie expérimentale	111
Bibliographie	137

Chapitre IV: Polyesters et copolymères métallés (Si, Ge) à motif EMAG

Introduction	139
IV.1. Polyesters	141
IV.1.1. Synthèse	141
- à partir des diesters métallés	141
- à partir des diols métallés	143
- à partir de triester germanié	144
- à partir de triol germanié	145
- à partir de polyester silicié cyclique	146
IV.1.2. Caractéristiques physico-chimiques	147
a/ RMN multinoyaux	147
- RMN du proton	147
- RMN du carbone	148
- RMN du carbone en phase solide	148
- RMN du silicium	149
- RMN du phosphore	149
b/ Infrarouge	149
c/ Chromatographie d'exclusion stérique	150
- Description de la méthode	150
- Résultats	152
IV.1.3 Caractéristiques physiques et thermiques	153
a/ Viscosité	153

- Description de la méthode	153
- Résultats	156
b/ Analyse thermogravimétrique (TGA)	157
- Description de la méthode	157
- Résultats	157
IV.2 Copolymères	160
IV.2.1. Synthèse	160
- à partir des diesters métallés	160
- à partir des diols métallés	161
IV.2.2 Caractéristiques physico-chimiques	161
a/ RMN multinoyaux	162
- RMN du proton	162
- RMN du carbone	162
- RMN du silicium	163
b/ Chromatographie d'exclusion stérique	163
IV.2.3 Caractéristiques physiques et thermiques	164
a / Viscosité	164
b/ Analyse thermogravimétrique (TGA)	164
Conclusion	167
Partie expérimentale	169
Bibliographie	187

Chapitre V: Synthèse contrôlée de nanoparticules de germanium

Introduction	189
V.1. Synthèse des germylènes à ligand aminotroponate et aminotroponimate	190
V.1.1. Préparation des ligands	190
V.1.2. Synthèse des germylènes fonctionnalisés	191
- Substitution par des groupements alcoyles	192
- Substitution par des groupements amino	194
V.1.3. Caractérisation physico-chimique	197
- RMN du proton	197
- RMN du carbone	200
- Spectrométrie de masse	201
- Diffractions des rayons X	201
V.2. Synthèse des germylènes à ligand anilido-imate	203
V.2.1. Synthèse du ligand	203
V.2.2. Synthèse des germylènes fonctionnalisés	204
V.2.3. Caractérisation physico-chimique	206
- RMN du proton et RMN du carbone	206

- Spectrométrie de masse	212
- Diffractions des rayons X	212
V.3. Accès aux nanoparticules de germanium	213
V.3.1. Synthèse des nanoparticules en absence de stabilisant	215
V.3.2. Synthèse des nanoparticules en présence de stabilisant	216
- Stabilisation par l'hexadécylamine	217
- Stabilisation par le polymère P.P.O	218
Conclusion	220
Partie expérimentale	221
Bibliographie.....	239
Conclusion générale.....	241
Liste des produits	245

Introduction générale

Introduction générale

Le Maroc dispose de ressources halieutiques importantes avec un potentiel exploitable estimé à plus de deux millions de tonnes par an. L'exploitation de ces ressources conduit à la production de déchets et de sous-produits dont la valorisation représente un enjeu de taille. Les huiles de poisson en constituent un des principaux résidus. Une faible partie est utilisée comme une matière première industrielle (cosmétologie, pharmacologie), mais la plus grande partie est généralement détruite sur place sous forme de combustible par mélange avec 50 % de fuel. La possibilité de les recycler permettrait d'obtenir deux résultats importants:

- d'abord la possibilité d'utiliser des déchets ne présentant actuellement qu'une très faible valeur commerciale et qui de ce fait sont actuellement des polluants pour l'environnement.

- d'autre part de développer une technologie permettant l'utilisation de ces résidus dans l'élaboration de nouveaux matériaux.

Le travail qui fait l'objet de ce mémoire s'inscrit dans le cadre de la valorisation de ces ressources halieutiques. Le but principal est d'accéder, à partir des esters méthyliques d'acides gras insaturés (EMAG), constituants de ces huiles, à des précurseurs moléculaires polyfonctionnels (contenant notamment du silicium, du germanium, du bore et du phosphore) capables de se polymériser pour conduire à des polyesters puis des copolymères organométalliques à base de matières premières naturelles.

Ces EMAG présentent plusieurs sites réactionnels: une ou plusieurs insaturations éthyléniques, une fonction ester et un hydrogène acide en alpha du carbonyle. De ce fait, plusieurs stratégies de fonctionnalisation sont envisageables et en particulier les réactions d'addition sur les doubles liaisons carbone-carbone.

Dans ce contexte, l'étude des réactions d'hydroboration des esters méthyliques d'acides gras insaturés fera l'objet du premier chapitre. Une attention particulière sera portée à la détermination de la régiosélectivité et à l'identification des différents isomères.

Le second chapitre concernera les di- et poly-hydrosilylation et hydrogermylation des EMAG et de leurs alcools correspondant. Après la mise au point de leurs synthèses, nous décrirons leurs structures et leurs caractéristiques physicochimiques.

Dans le troisième chapitre, la phosphorylation des EMAG fera appel à d'autres types de fonctionnalisation: les réactions de métallation par des phosphures de lithium ou des réactions de déchlorhydratation à partir de dichlorophosphines. Une étude physicochimique approfondie de tous les dérivés C- et O-phosphorés, ainsi obtenus, sera réalisée.

Les deux derniers chapitres seront consacrés aux applications de composés renfermant des motifs de types EMAG ou analogues dans différents domaines.

Pour cela, au cours du quatrième chapitre, nous développerons des réactions de polytransestérification entre les précurseurs organométalliques (polyesters et polyalcools siliciés et germaniés) et des liants industriels (polyéthers glycols ou esters). A côté des analyses d'identification physicochimique de ces nouveaux polyesters et copolymères comportant à la fois des chaînes alkyles de type EMAG et des éléments du groupe 14, nous effectuerons une série d'analyses plus spécifiques comme la détermination de leurs poids moléculaire par chromatographie d'exclusion stérique, de leur viscosité et de leur stabilité thermique.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous décrirons la synthèse contrôlée des nanoparticules de germanium à partir d'espèces divalentes du germanium diversement substituées par des groupements méthoxyles, amino ou de type EMAG. Nous étudierons en particulier l'influence de divers paramètres comme la température de la réaction, la nature du ligand lié au métal, le solvant et la nature des agents stabilisants qui permettent de contrôler la taille des particules.

Généralités et Techniques

Conditions expérimentales:

Toutes les expériences ont été réalisées sous rampe à vide et sous atmosphère d'argon en utilisant des tubes de schlenck ou des tubes scellés. La verrerie est préalablement séchée sous vide et les solvants utilisés sont rigoureusement anhydres et dégazés: l'éther, le THF, le pentane, l'hexane et le toluène sont séchés et distillés sur sodium et sous argon. Le dichlorométhane est séché et distillé sous P_2O_5 et sous atmosphère inerte. La triéthylamine et la diéthylamine sont séchées sur potasse puis distillées sous atmosphère inerte. L'octadéc-1-ène est dégazé à 120°C sous pression réduite deux heures avant utilisation.

Les silanes: le tétraméthylidisiloxane, et le tétraméthylcyclotétrasiloxane et les boranes: le diméthylsulfureborane et le 9-bora [3.3.1]bicyclononane proviennent de chez Aldrich et ont été utilisés sans purification supplémentaire.

Le hexylborane, les hydrogermanes $HGePh_3$, H_2GePh_2 , $HGePh_3$ et le $GePh_3Cl$ ont été synthétisés au laboratoire suivant les modes opératoires décrits dans la littérature.

Les EMAG et leurs alcools correspondant utilisés proviennent de chez Aldrich. L'oléate, le linoléate de méthyle et l'octadécénol sont de géométrie cis.

Les catalyseurs et les initiateurs radicalaires sont utilisés à 1% molaire par rapport aux réactifs.

Appareillage:

Résonance magnétique nucléaire en phase liquide:

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

- Bruker Avance 300 (à 300.13 MHz pour 1H , 75.47 MHz pour ^{13}C , 59.62 MHz pour ^{29}Si , 121.49 MHz pour ^{31}P et 96.29 MHz pour ^{11}B).
- Bruker Avance 400 (à 400.13 MHz pour 1H , 125.77 MHz pour ^{13}C , 79.49 MHz pour ^{29}Si et 161.98 MHz pour ^{31}P).

- Bruker Avance 500 (à 500.13 MHz pour ^1H et 100.61 MHz pour ^{13}C).

Résonance magnétique nucléaire en phase solide:

Les spectres de RMN ont été réalisés sur un spectromètre Bruker Avance 400WB (à 100.49 MHz pour ^{13}C) au Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse.

Spectroscopie infrarouge:

Les spectres infrarouge ont été effectués sur un spectromètre Perkin-Elmer IR FT 1600 à transformée de fourier. Les échantillons sont analysés purs entre lames de NaCl, sous forme de pastille ou en suspension dans du nujol.

Chromatographie en phase gazeuse:

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse ont été réalisées sur un chromatographe Hewlett-Packard 5890 série II.

Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC):

Les analyses par HPLC sont réalisées sur un chromatographe HPLC WATERS 712 WISP couplé à un réfractomètre R410 pour la détection, en utilisant une colonne type Novapack C18.

Spectrométrie de masse:

Les spectres de masse ont été réalisés en impact électronique sur un spectromètre de masse Hewlett-Packard 5989A couplé à un chromatographe GC 5890 ou en ionisation chimique (DCI/ NH_3) sur un spectromètre Rybermag R10-10.

Point de fusion:

Les points de fusion ont été mesurés sur un appareil de type Leitz Biomed à platine chauffante et sur un appareil de type Electrothermal.

Analyse structurale par diffraction de rayons X:

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

Microscopie électronique à transmission:

Les photographies des nanoparticules ont été réalisées par un microscope électronique à transmission Jeol 200 CX (cathode en tungstène, tension accélératrice de 200 kV, pouvoir séparateur de 4.5 \AA) au Service de Microscopie Electronique de l'Université Paul Sabatier à Toulouse.

Analyses élémentaires:

Les analyses élémentaires ont été faites par le service de microanalyses de l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieur en Art Chimiques Et Technologiques à Toulouse.

Chromatographie d'exclusion stérique (SEC):

Les masses moléculaires en poids (Mw) et en nombre (Mn) ont été déterminées par la SEC sur un HPLC Perkin Elmer Série 200. Le polystyrène est utilisé comme référence. Ces analyses ont été réalisées au Laboratoire de Polimeros, Faculté de Ciencias Quimicas, Université de Concepcion, Chili.

Viscosité:

La viscosité intrinsèque ($[\eta]$) a été déterminée en utilisant un viscosimètre à tube capillaire, de type Ubbelohde, thermostaté à 25°C. Les valeurs obtenues sont calculées en utilisant les équations des deux lois Huggins et Kraemer. Ces analyses ont été réalisées au Laboratoire de Polimeros, Faculté de Ciencias Quimicas, Université de Concepcion, Chili.

Analyse thermogravimétrique (TGA):

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée sur un appareil STA 625. 2-3 mg d'échantillon ont été placés dans des nacelles porte-échantillon en aluminium. Nous avons

travaillé en balayage de température entre 20 et 600°C. Ces analyses ont été réalisées au Laboratoire de Polimeros, Faculté de Ciencias Quimicas, Université de Concepcion, Chili.

Calculs théoriques:

Les calculs ont été réalisés en utilisant le programme PC Spartran Professionnel 1.0.5. Tout d'abord, les conformations des radicaux ont été calculées en utilisant l'application mécanique quantique / mécanique moléculaire (QM/MM) avec la méthode de Monte-Carlo, à partir de 5000 K. Puis, les conformations les plus stables des radicaux ont été optimisées avec un calcul semi-empirique PM3. Les densités de spin et les énergies ont été obtenues à partir d'un seul point de calcul au niveau PM3. Ces calculs ont été réalisés à la Faculté de Quimica, Pontificia Universidad Católica de Santiago, Chili.

Abréviations et Symboles

Ar	Aryle
Ph	Phényle
Me	Méthyle
Et	Ethyle
<i>i</i> -Pro	<i>iso</i> -propyle
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -butyle
Mes*	2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphényle
Tip	2,4,6-tri- <i>iso</i> -propylphényle
Mes	Mésityle
BMS	Diméthylsulfureborane
BBN	9-bora[3.3.1]bicyclononane
ThexBH ₂	Thexylborane
DBU	1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undéc-7-ène
AIBN	Azo-bis(isobutyronitrile)
Pt ⁰	catalyseur de Karstedt [Platine(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tétramethyldisiloxane, 0.100M dans le poly(dimethylsiloxane)]
Init	Initiateur radicalaire
SIR	Séquence d'Initiation Radicalaire
EMAG	Ester Méthylique d'Acide Gras
M14	Métal du groupe 14
THF	Tétrahydrofurane
PBT	Poly(butylene téréphtalate)
EI	Impact électronique
IC	Ionisation chimique
MET	Microscopie Electronique à Transmission
PEG	Polyéther Glycol
DMT	Téréphtalate de diméthyle
SEC	Chromatographie d'Exclusion Stérique

TGA	Analyse thermogravimétrique
Ts	Tosylate
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
CPMAS	Cross-Polarisation Magic Angle Spinning
HPDEC	High Poer Decoupling
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopie
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Connectivity
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
ODE	Octadéc-1-ène
HDA	Hexadécylamine
P.P.O	Poly (oxyde de 2,6-diméthyl-1,4-phénylène)

Chapitre I

Hydroboration des EMAG

Introduction

Les réactions d'hydroboration, addition d'un atome de bore et d'hydrogène sur une insaturation, ont été largement étudiées et constituent d'excellentes voies d'accès à des organoboranes qui se sont révélés des intermédiaires de synthèse très utiles ^[1-3]. L'addition peut se faire sur l'un ou l'autre des deux carbones de l'insaturation. Elle s'effectue préférentiellement sur le carbone le moins encombré (addition anti-Markownikov). Cette régiosélectivité peut par contre être modifiée par des effets stériques et des paramètres électroniques ^[4-6].

Il existe quelques travaux concernant l'hydroboration des esters méthyliques d'acides gras. En 1959, a été décrite la première réaction d'hydroboration de l'oléate de méthyle par le diborane ^[7] suivie quelques années plus tard de l'action de ce même diborane sur l'undéc-10-énoate de méthyle ^[8].

L'existence de deux sites réactionnels dans ces EMAG: l'insaturation carbone-carbone et la fonction ester rend leurs réactions d'hydroboration plus délicates à réaliser. Cependant, Il a été démontré que la réduction des groupements esters est beaucoup plus lente que celle des oléfines ^[9]. En utilisant des conditions opératoires adéquates, il est possible de limiter cette réaction secondaire et d'obtenir une réaction sélective de la double liaison carbone-carbone ^[7]. D'autres auteurs ont détourné la difficulté en protégeant la fonction ester par un groupement silylé de façon à n'avoir qu'un seul site réactif ^[10].

Dans ce chapitre, nous tenterons de mettre au point ces réactions d'hydroboration sur trois esters méthyliques d'acides gras:

- l'undéc-10-énoate de méthyle possédant une double liaison terminale: $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOCH}_3$.

- l'oléate de méthyle avec une double liaison interne: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOCH}_3$.

- Le linoléate de méthyle avec deux doubles liaisons internes: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOCH}_3$.

I.1. Hydroboration de l'undéc-10-énoate de méthyle et de ses dérivés:

Dans une première étape, nous avons optimisé cette réaction d'hydroboration sur l'undéc-10-énoate de méthyle qui présente une double liaison terminale plus réactive. Nous avons choisi trois agents d'hydroboration: le diméthylsulfure borane (BMS), le hexylborane ^[11] et le 9-bora[3.3.1]bicyclononane (BBN), les deux premiers pour leur facilité d'utilisation, le dernier pour son encombrement stérique plus important. Les organoboranes, formés transitoirement, étant assez difficiles à caractériser de par leur sensibilité à l'hydrolyse, sont systématiquement oxydés par de l'eau oxygénée en milieu alcalin.

Nous avons utilisé la réaction de Brown ^[12]. Elle est quantitative mais surtout procède sans isomérisation et avec une totale rétention de configuration. C'est donc une méthode très efficace pour passer d'un dérivé éthylénique à un alcool, avec la possibilité d'étudier la structure de l'organoborane intermédiaire à partir de l'alcool isolé (la régiosélectivité de la réaction d'hydroboration et la détermination des pourcentages d'isomères).

Le mécanisme généralement accepté pour cette oxydation est une attaque nucléophile par l'anion hydroperoxyde, conduisant à un intermédiaire hydroperoxyboronique qui se réarrange ensuite en borate. L'hydrolyse alcaline de ce borate donne l'alcool [13].

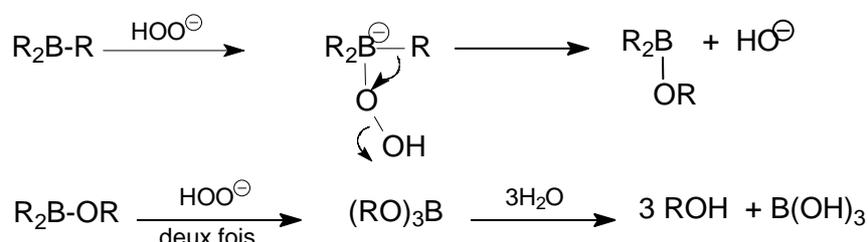
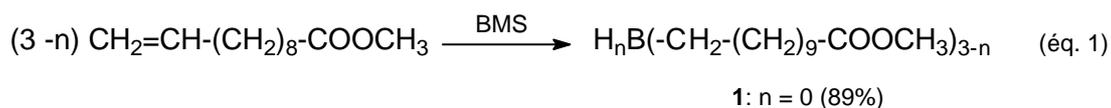


Schéma 1: Le mécanisme d'oxydation d'un trialkylborane.

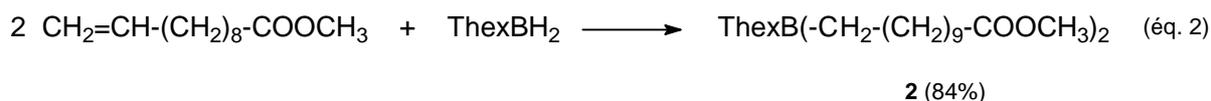
I.1.1. Cas de l'undéc-10-énoate de méthyle:

Tous nos tests ont été réalisés en ajoutant le borane à une solution d'undéc-10-énoate de méthyle. Nous avons fait varier la stoechiométrie de la réaction, la température et le solvant (Tableau 1).

Dans le cas du BMS, quelques soient les conditions opératoires utilisées, l'analyse par RMN du proton montre la disparition des protons éthyléniques ce qui confirme l'hydroboration complète de la double liaison (éq. 1).



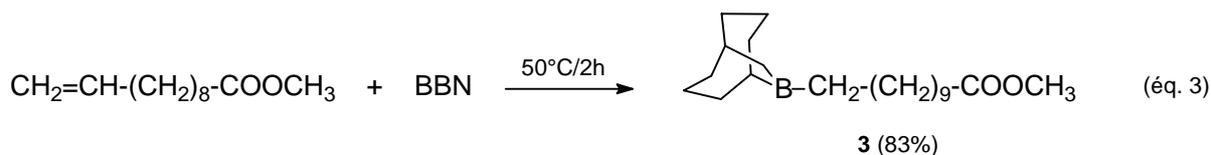
La réaction du thexylborane avec deux équivalents de l'undéc-10-énoate de méthyle conduit au même résultat (éq. 2).



Les spectres de RMN du proton montrent également la présence d'un seul isomère avec des triplets caractéristiques à 0.79 ppm pour le produit **1** et à 1.11 ppm pour le produit **2** attribués au groupement CH₂B. La RMN du carbone confirme ces résultats avec la présence d'un nouveau signal CH₂B à 22.68 ppm (composé **1**). Ces données sont en accord avec celles décrites dans la littérature ^[14].

Par contre, la RMN du bore s'avère beaucoup plus complexe. Par exemple, pour l'undéc-10-énoate de méthyle/BMS (entrée 4), nous avons obtenu plusieurs pics à 18.82, 37.04, 55.96 et 92.88 ppm. Ces signaux pourraient correspondre aux boranes mono-, di- et tri-substitués mais également aux oxydes de bore qui pourraient provenir soit de l'oxydation d'une liaison B-H soit de la réduction du groupe ester. Comme cela a été déjà décrit dans la littérature ^[12], leur identification est très difficile étant donné la superposition des domaines [10-30 ppm] de BR₃ et de R₂B(OH).

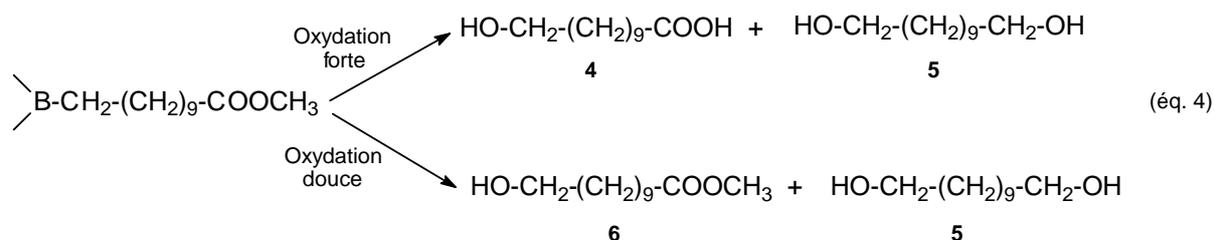
Pour le BBN, la réaction d'hydroboration n'est pas totale, il reste entre 10 et 15% du produit de départ même en chauffant à 50°C pendant deux heures. Cela est vraisemblablement dû à l'encombrement stérique de ce borane (éq. 3).



Afin de vérifier le pourcentage de réaction secondaire sur la fonction ester, nous avons systématiquement oxydé tous les organoboranes précédemment préparés. Pour cela nous

avons traité directement le mélange réactionnel par de l'eau oxygénée en milieu alcalin. Suivant les conditions opératoires utilisées nous avons obtenu les hydroxyacides ou les hydroxyesters (éq. 4).

Dans certains cas, nous avons observé la formation du diol dû à la réaction de réduction du groupement carbonyle de la fonction ester.



- Oxydation forte: l'eau oxygénée (35%) et NaOH (40%) à reflux du THF.
- Oxydation douce: l'eau oxygénée (13.7%) et NaOH (1 M) à température ambiante.

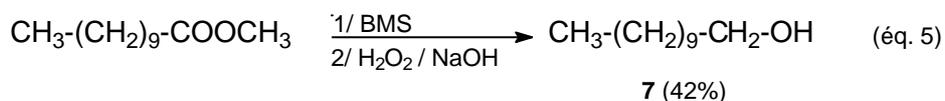
Comme cela a déjà été observé dans le cas du diborane ^[7], la stoechiométrie joue un rôle important. Ainsi, nous avons testé, tout d'abord, différents rapports d'undéc-10-énoate de méthyle et de BMS. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 1.

- l'addition d'une quantité stoechiométrique de BMS conduit à un mélange d'hydroxyacide et de diol dans des pourcentages de 72% et 28% respectivement (entrée 2).
- l'utilisation de deux équivalents d'undéc-10-énoate de méthyle permet d'améliorer le pourcentage d'hydroxyacide à 90% (entrée 3).
- pour trois équivalents d'undéc-10-énoate de méthyle seul l'hydroxyacide est obtenu (entrée 4).
- l'utilisation de trois équivalents de BMS pour un équivalent d'undéc-10-énoate de méthyle donne 89% de diol (entrée 5).

Il apparaît donc que la stoechiométrie joue un rôle particulièrement important dans le cas du BMS. Nous avons observé une nette amélioration du rendement en hydroxyacide en augmentant la proportion d'undécénoate de méthyle par rapport au BMS. Nous remarquons cependant qu'en inversant les proportions (entrée 4 et 5) nous obtenons sélectivement soit l'hydroxyacide **4** soit le diol **5**.

Afin de confirmer la réduction de la fonction ester nous avons effectué un test avec un ester saturé: l'undécanoate de méthyle. En utilisant les mêmes conditions opératoires de la

réaction d'hydroboration (entrée 1), le BMS conduit après oxydation à 42% d'undécanol 7 (éq. 5).



entrée	Réactifs	borane	Réactif/borane	T°C / solvant	% des produits
1	Undécanoate de méthyle	BMS	1/1	25°C / THF	7: 42% *
2	Undécénoate de méthyle	BMS	1/1	25°C/THF	4: 72% * 5: 28% *
3	Undécénoate de méthyle	BMS	2/1	25°C/THF	4: 90 % * 5: 10% *
4	Undécénoate de méthyle	BMS	3/1	25°C / THF	4: 100 % **
5	Undécénoate de méthyle	BMS	1/3	25°C / THF	4: 11 % * 5: 89% *
6	Undécénoate de méthyle	BMS	3/1	25°C / THF	6: 65 % * ^a 5: 35% *
7	Undécénoate de méthyle	BMS	2/1	25°C / THF	6: 55 % * ^a 5: 45% *
8	Undécénoate de méthyle	BMS	1/1	-5°C / THF	4: 80 % * 5: 20% *
9	Undécénoate de méthyle	BMS	1/1	25°C / Toluène	4: 34 % * 5: 66% *
10	Undécénoate de méthyle	BBN	1/1	50°C / THF	4: 83 % *
11	chlorure d'undécénoyle	BMS	1/1	25°C / THF	4: 98 % *
12	chlorure d'undécénoyle	BBN	1/1	50°C / THF	4: 83 % *

^a oxydation douce.

* % relatif déterminé par RMN du proton

** produit isolé.

Tableau 1: Influence de la stoechiométrie, de la température et du solvant sur la réaction d'hydroboration.

Il faut également signaler une diminution du pourcentage d'hydroxyester (entrée 6 et 7) après oxydation dans les conditions douces.

Deux autres facteurs jouent également un rôle important dans ces réactions: la température et le solvant.

En effet, la réaction d'hydroboration à basse température (-5°C) n'empêche pas la réduction de la fonction ester. On note toutefois une faible diminution de pourcentage du diol formé (entrée 8).

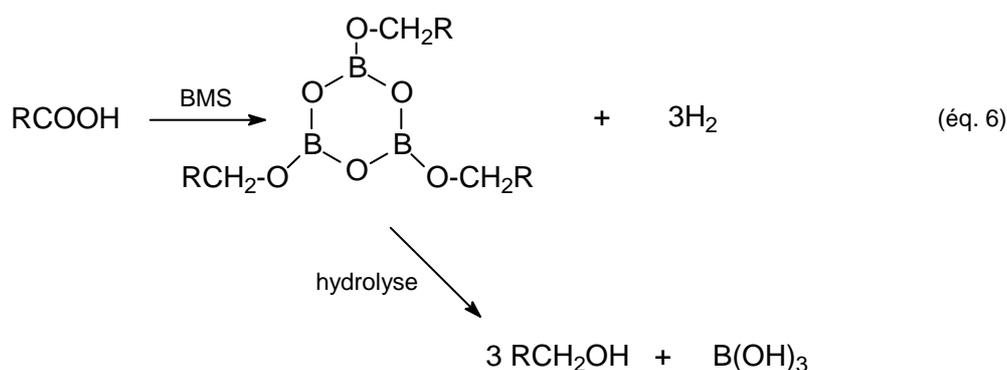
Par ailleurs, le solvant joue un rôle considérable, l'utilisation d'un solvant apolaire tel que le toluène peut inverser les pourcentages en hydroxyacide et en diol (entrée 9).

Ces premiers résultats montrent l'importance des conditions opératoires dans ces réactions d'hydroboration et en particulier celle de la stoechiométrie.

I.1.2. Cas de l'acide undéc-10-énoïque:

L'addition d'une quantité stoechiométrique du BMS sur une solution d'acide undéc-10-énoïque dans le THF conduit instantanément à la formation d'un polymère insoluble, l'obtention de ces intermédiaires insolubles a déjà été signalée dans la littérature ^[15]. Cela est probablement dû à une réaction de réduction de la fonction acide qui est beaucoup plus réactive que l'insaturation carbone-carbone.

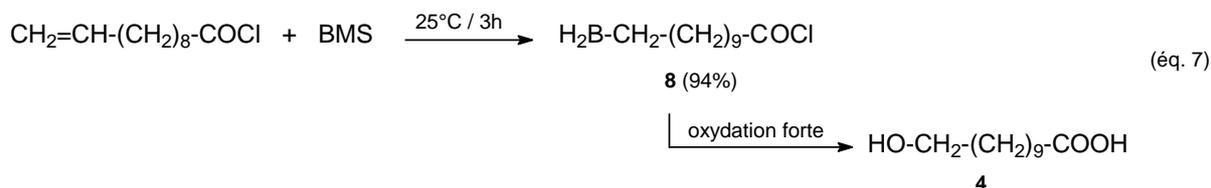
Des auteurs ont suggéré la formation transitoire de trialkoxyboroxines (RCH₂OBO)_n qui conduisent après hydrolyse aux alcools correspondants et à l'acide borique ^[16] (éq. 6). Dans notre cas, il doit se former probablement des cycles plus grands ou des polymères insolubles.



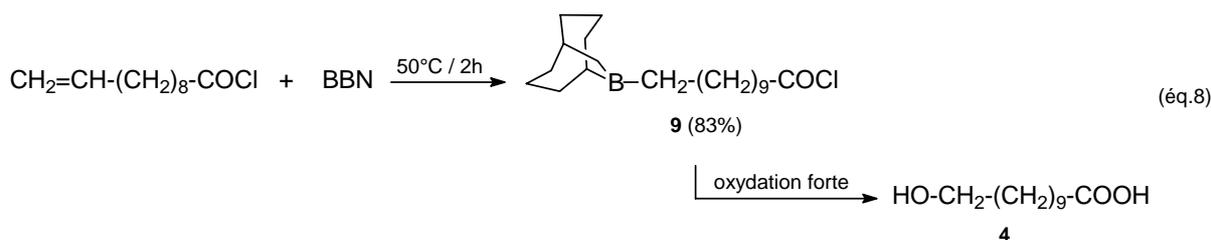
Nous avons tenté une hydrolyse en milieu acide dilué suivie d'une oxydation. L'analyse du mélange réactionnel par RMN du proton montre la formation de plusieurs produits, dont certains présentent des protons éthyléniques et que nous n'avons pas pu identifier.

I.1.3. Cas du chlorure d'undéc-10-énoyle:

Dans le cas du chlorure d'undéc-10-énoyle, le groupement carbonyle est moins réactif vis-à-vis de l'agent d'hydroboration, la réaction avec un équivalent de BMS conduit, après oxydation, à l'hydroxyacide **4** avec des traces du diol (entrée 11) (éq. 7).



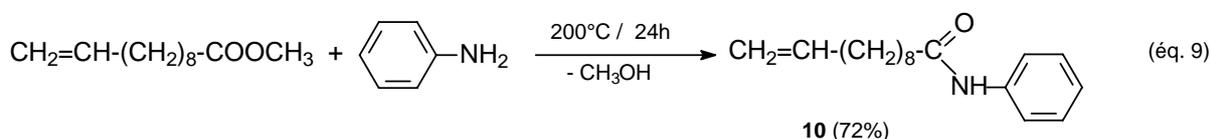
Pour le BBN, comme nous l'avons déjà observé pour l'undéc-10-énoate de méthyle, la réaction d'hydroboration n'est pas totale (83%) (entrée 12), mais après oxydation, seul l'hydroxyacide est obtenu (éq. 8).



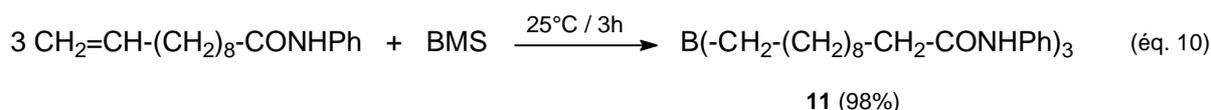
En RMN du proton et du carbone, nous retrouvons dans le cas de l'organoborane **8**, les signaux du groupement CH_2B à 0.85 ppm et 22.68 ppm respectivement. En IR, nous avons observé une bande ν_{CO} à 1712 cm^{-1} caractéristique des chlorures d'acide.

I.1.4. Cas du N-phénylundéc-10-énamide:

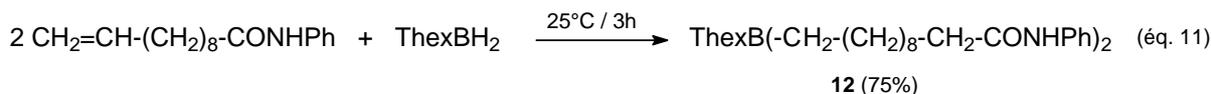
Pour terminer nous avons testé la réaction d'hydroboration sur le N-phénylundéc-10-énamide. Ce dernier a tout d'abord été préparé par action de l'aniline sur l'undéc-10-énoate de méthyle à 200°C [17]. Après 24 heures de réaction à cette température, il a été isolé avec de bon rendement (72%) sous forme d'une poudre blanche (éq. 9).



En utilisant les conditions opératoires qui ont donné le meilleur résultat pour l'undéc-10-énoate de méthyle (tableau 1 entrée 4), l'action du BMS nous a permis d'accéder à un nouveau borane sous forme de poudre (éq. 10). Nous avons bien observé en RMN du proton le signal du groupement CH₂-B à 0.81 ppm et en RMN du carbone à 22.70 ppm. Ce borane semble être particulièrement stable, le spectre RMN du ¹¹B indique la présence d'un seul signal à 6.80 ppm.



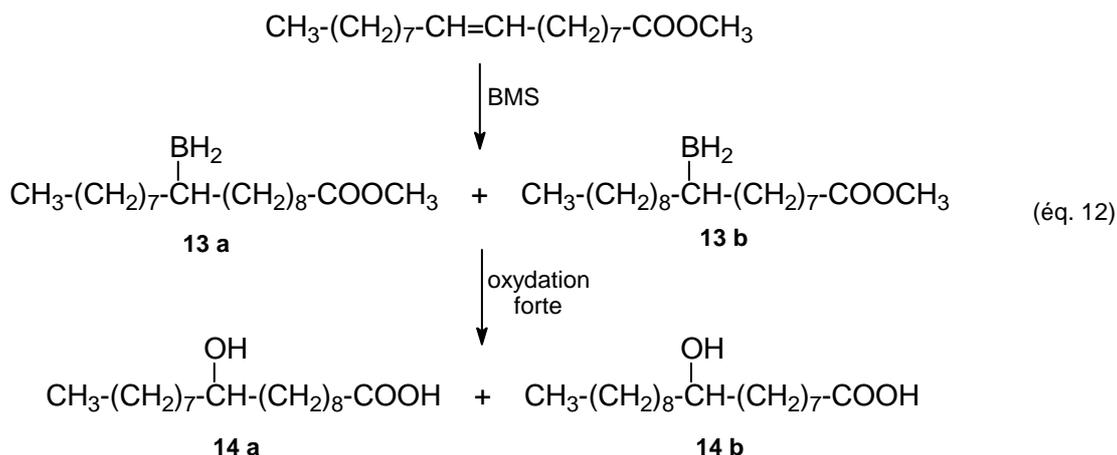
L'addition du thexylborane sur deux équivalents d'amide **10** conduit à une hydroboration totale de la double liaison après trois heures à température ambiante donnant l'organoborane **12** sous forme d'un gel blanc (éq. 11).



I.2. Hydroboration de l'oléate de méthyle:

La première réaction d'hydroboration de l'oléate de méthyle a été signalée en 1959 à partir de diborane préparé in situ dans le diglyme et nécessitait 24 heures au reflux ^[7].

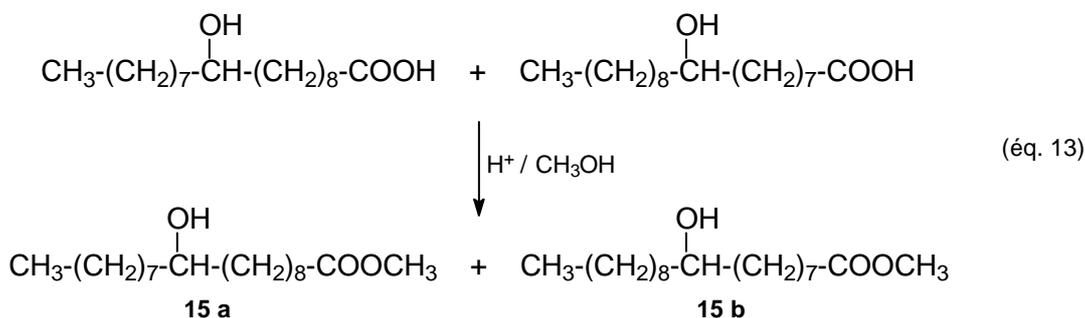
Nous avons pu réaliser cette même réaction à partir du BMS dans des conditions beaucoup plus douces. En effet, la réaction est totale quelque soit la stoechiométrie utilisée (mole à mole ou un excès d'oléate) après seulement trois heures sous agitation magnétique à température ambiante en utilisant le THF comme solvant (éq. 12).



Après oxydation par l'eau oxygénée en milieu alcalin, l'analyse du mélange réactionnel par RMN du carbone montre la présence de deux regioisomères avec des signaux du groupement CH-OH à 72.07 et 72.09 ppm et deux signaux du carbonyle: $\delta(\text{CO})$ à 179.41, 179.50 ppm.

En spectrométrie de masse, nous retrouvons les fragments caractéristiques $[\text{HO}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}]^+$ (C9) de masse 173 uma et $[\text{HO}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}]^+$ (C10) de masse 187 uma.

Pour déterminer le pourcentage de ces deux isomères, nous avons tenté une séparation par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC). Pour cela nous avons dû transformer ces hydroxyacides en hydroxyesters méthyliques par réaction d'estérification par le méthanol en milieu acide (éq. 13).



Le chromatogramme obtenu, en utilisant comme éluant un mélange d'eau (98%) et acétonitrile (2%), confirme la présence de deux produits en pourcentages équivalents (50%). Ces pourcentages sont tout à fait comparables à ceux indiqués dans le cas du diborane ^[7].

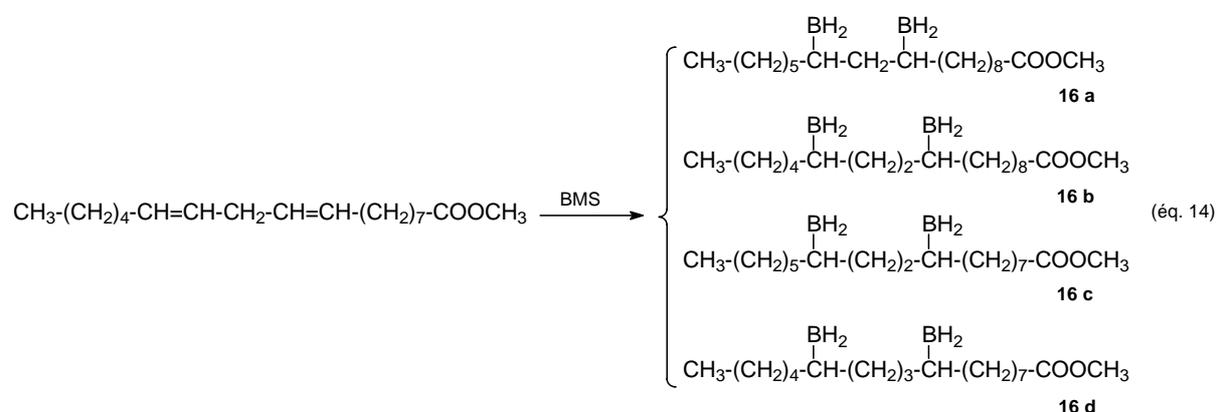
Les deux hydroxyesters ont été caractérisés par RMN du proton. Nous observons la présence de deux signaux $\delta(\text{OMe})$ à 3.61 et 3.62 ppm attribués respectivement à l'isomère **15a** et **15b** en se basant sur les données de la littérature ^[18].

En spectrométrie de masse, nous retrouvons les fragments caractéristiques $[\text{HO}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOCH}_3]^+$ (C9) de masse 187 uma et $[\text{HO}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOCH}_3]^+$ (C10) de masse 201 uma.

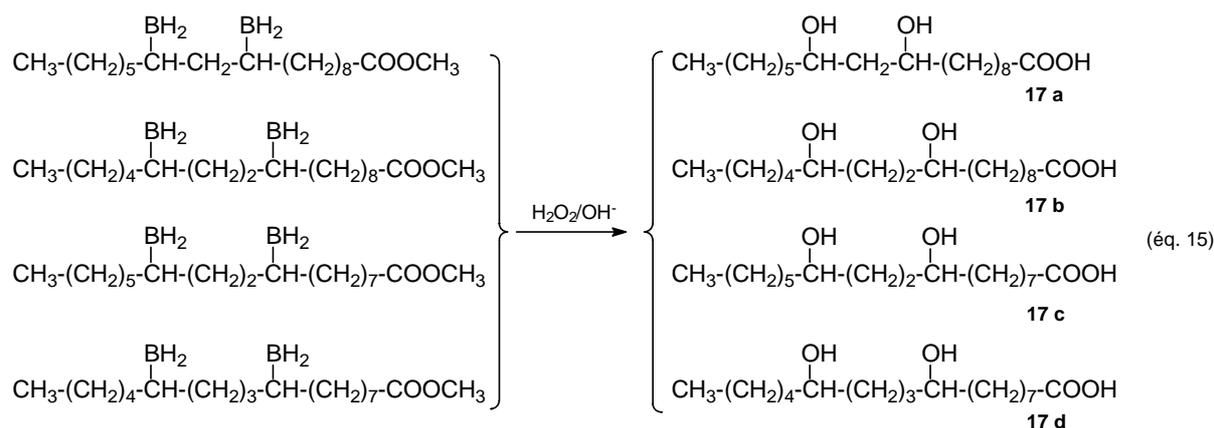
Pour améliorer la régiosélectivité de cette réaction nous avons tenté une utilisation de BBN mais elle est beaucoup plus difficile et seul 50% du produit hydroboré a été obtenu à côté de l'oléate de méthyle.

I.3. Hydroboration du linoléate de méthyle:

Le linoléate de méthyle possédant deux doubles liaisons internes peut conduire après hydroboration par le BMS à quatre isomères de position hydroborés: les 9,12-, 9,13-, 10,12- et 10,13- dibora octadécanoate de méthyle (éq. 14).

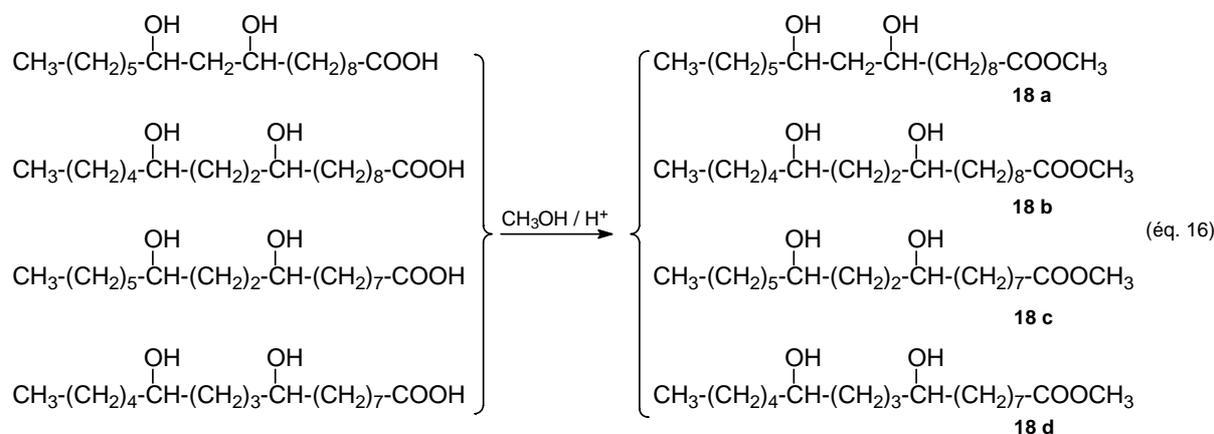


Les spectres de RMN du proton et du carbone sont très complexes et il n'a pas été possible d'attribuer les signaux. Le mélange réactionnel a été oxydé comme précédemment par l'eau oxygénée en milieu alcalin (éq. 15) sachant que cette méthode conserve la régiosélectivité et procède avec une totale rétention de configuration.



Le spectre RMN du carbone de ce mélange d'hydroxyacides indique la présence de cinq signaux à 71.90, 71.99, 72.14, 72.40 et 72.49 ppm pour le groupement (CH-OH) et trois signaux pour le groupement carbonyle: 178.82, 178.88, 178.99 ppm ce qui confirme la formation de plusieurs isomères.

Comme précédemment nous avons transformé ces hydroxyacides en hydroxyesters pour pouvoir les analyser par HPLC couplée à la spectrométrie de masse (éq. 16).



L'utilisation d'une colonne chirale permet théoriquement de séparer les diastéréoisomères. En fait, nous n'avons observé que quatre pics principaux dans les proportions (20, 25, 14 et 13).

Nous avons essayé d'établir les différents modes de fragmentation possibles en se basant sur les données de la littérature ^[19]. Nous indiquons les différentes possibilités dans le schéma ci-dessous.

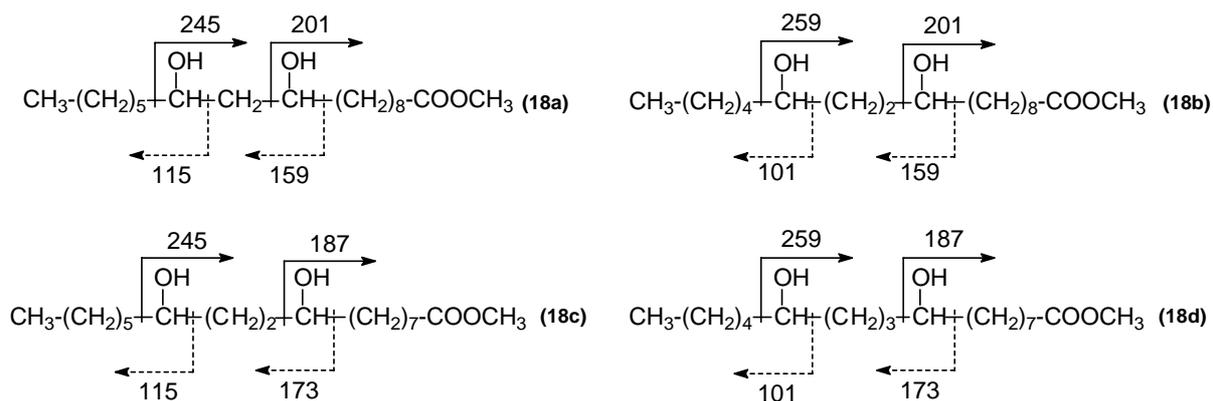


Schéma. 2: Les différentes fragmentations possibles des quatre isomères de position.

L'étude des spectres de masse en impact électronique montre la présence de quatre isomères de position **18a**, **18b**, **18c** et **18d** avec les fragments caractéristiques principaux de masses 245 et 259 uma.

Cette étude ne nous permet pas de différencier ces quatre isomères, sachant qu'ils conduisent tous à des fragments de même masse (schéma 2). Nous pouvons seulement en conclure que dans les conditions opératoires utilisées, les réactions d'hydroboration par le BMS sur les deux doubles liaisons sont non régiosélectives.

Conclusion

Nous avons étudié, dans ce chapitre, les réactions d'hydroboration des esters méthyliques d'acides gras insaturés par divers boranes (BMS, BBN). Dans un premier temps, nous avons optimisé les conditions opératoires de cette réaction dans le cas simple de l'undéc-10-énoate de méthyle. Cette étude montre que la stoechiométrie des réactifs est le facteur déterminant et qu'un rapport 1/3 (BMS/EMAG) permet l'obtention de rendements quasi quantitatifs. Une extension au chlorure d'acide et amides correspondants a été également réalisée.

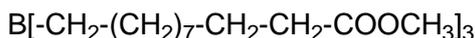
Tous ces organoboranes formés transitoirement ont été transformés en hydroxyesters ou hydroxyacides après oxydation par l'eau oxygénée ce qui a permis de déterminer les pourcentages d'isomères et d'étudier la régiosélectivité de la réaction d'hydroboration.

Alors que ces réactions sont parfaitement régiosélectives dans le cas de l'undécénoate de méthyle, aucune régiosélectivité n'est observée pour l'oléate et le linoléate de méthyle.

Ces premiers résultats montrent que l'utilisation d'organoboranes intermédiaires permet de fonctionnaliser facilement la chaîne des esters méthyliques d'acides gras insaturés.

Partie expérimentale

Synthèse du tri (10-méthoxycarbonyldécyl) borane 1:



A (0.75 g, 3.79 mmol) d'undéc-10-énoate de méthyle dans 3 ml de THF, est ajouté goutte à goutte le BMS (0.70 ml, 1.40 mmol) en solution dans le THF (2 M). Le mélange est maintenu sous agitation pendant trois heures à température ambiante. La concentration du solvant sous pression réduite conduit à l'obtention de 0.68 g d'un liquide visqueux identifié au produit **1**.

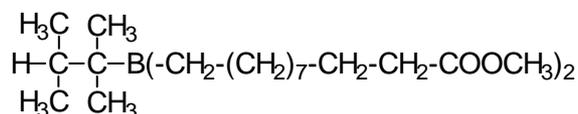
Rdt = 89%.

IR: $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1741 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.79 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{-BH}_2$); 1.21 (s.l, 14H, $(\text{CH}_2)_7$); 1.56 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$); 2.25 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{-CO}$); 3.61 (s, 3H, OCH_3).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 22.68 ($\text{CH}_2\text{-B}$); 24.93, 29.14, 29.25, 29.36, 29.46, 29.55, 29.64 ($(\text{CH}_2)_9$); 34.06 ($\text{CH}_2\text{-CO}$); 51.86 (OCH_3); 174.22 (CO).

Synthèse du bis (10-méthoxycarbonyldécyl) thexylborane 2:



A une solution d'undéc-10-énoate de méthyle (0.79 g, 3.99 mmol) dans 3 ml de THF, est ajouté goutte à goutte le thexylborane (0.20 g, 2.04 mmol), en solution dans le THF, à -5°C . Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant trois heures à 20°C . La

concentration du solvant sous pression réduite conduit à l'obtention de 1.67 g d'un liquide transparent légèrement visqueux identifié au produit **2**.

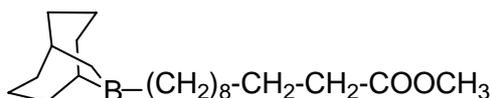
Rdt = 84%.

IR: $\nu_{(C=O)} = 1741 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.65 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 0.68 (s, 6H, $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 1.11 (m, 4H, B- $\underline{\text{CH}_2}$); 1.21 (s.l, 28H, $(\underline{\text{CH}_2})_7$); 1.55 (m, 4H, $\underline{\text{CH}_2}$ - CH_2 -CO); 1.83 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, 1H, $\underline{\text{CH}}$); 2.23 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, 4H, $\underline{\text{CH}_2}$ -CO); 3.60 (s, 6H, $\text{O}\underline{\text{CH}_3}$).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 18.46 $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$; 19.57 $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_2$; 24.59, 24.96, 29.17, 29.27, 29.49 et 29.56 ($\underline{\text{CH}_2}$ - $(\underline{\text{CH}_2})_7$ - $\underline{\text{CH}_2}$); 33.28 $\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}_3})_2$; 33.47 $\underline{\text{C}}(\underline{\text{CH}_3})_2$; 34.09 ($\underline{\text{CH}_2}$ -CO); 51.37 ($\text{O}\underline{\text{CH}_3}$); 174.26 ($\underline{\text{C}}\text{O}$).

Synthèse du **3**:



A (0.75 g, 3.79 mmol) d'undéc-10-énoate de méthyle dans 3 ml de THF, est ajouté goutte à goutte le BBN (8.30 ml, 4.17 mmol) en solution dans le THF (0.5 M). Le mélange est maintenu sous agitation pendant trois heures à température ambiante puis une heure à 50°C. La concentration du solvant sous pression réduite conduit à l'obtention d'un liquide visqueux. L'analyse de ce dernier par RMN du proton montre la formation de 83% du produit **3** et la présence résiduelle de l'undécénoate de départ.

IR: $\nu_{(C=O)} = 1740 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.21 (s.l, 16H, $(\underline{\text{CH}_2})_8$); 1.57 (m, 2H, $\underline{\text{CH}_2}$ - CH_2 -CO); 1.62-1.78 (m, 14H, $\underline{\text{CH}}$, $\underline{\text{CH}_2}$ (BBN)); 2.22 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, 2H, $\underline{\text{CH}_2}$ -CO); 3.49 (s, 3H, $\text{O}\underline{\text{CH}_3}$).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 23.21, 24.41, 24.92, 29.13, 29.23, 29.45, 29.55, 29.58, 32.90, 33.10 ($(\underline{\text{CH}_2})_9$ et CH_2 (BBN)); 34.02 ($\underline{\text{CH}_2}$ -CO); 51.26 ($\text{O}\underline{\text{CH}_3}$); 174.12 ($\underline{\text{C}}\text{O}$).

Procédure générale d'oxydation :

- conditions fortes:

A une solution d'organoborane (10.00 mmol) dans 10 ml d'acétone, sont ajoutés goutte à goutte 1.5 ml d'HCl (5%). Lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, le solvant est concentré sous vide, le résidu est ensuite dissout dans 10 ml du THF. La solution obtenue est alcalinisée par 10 ml de NaOH (40%) puis traitée lentement par 15 ml d'une solution d'H₂O₂ à 30%. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant trois heures.

Après refroidissement, le mélange réactionnel est acidifié par une solution d'HCl 35%. La phase organique est recueillie et la phase aqueuse est extraite au chloroforme. Les phases organiques sont réunies et séchées sur sulfate de sodium.

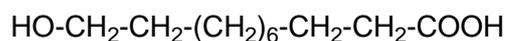
- conditions douces:

A une solution d'organoborane (5.00 mmol) dans 5 ml d'acétone, sont ajoutés goutte à goutte 0.80 ml d'HCl (5%). Lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, le solvant est concentré sous vide et le résidu est dissout dans 5 ml du THF. La solution obtenue est traitée ensuite simultanément par 1.80 ml NaOH (1 M) et 2.20 ml d'une solution d'H₂O₂ à 13.7%. Le mélange est laissé sous agitation magnétique à température ambiante pendant 30 min.

Le mélange est extrait par 15 ml d'éther. La phase organique est traitée par une solution saturée de K₂CO₃ avant d'être extraite par du THF. Elle est ensuite séchée sur sulfate de sodium.

Après évaporation des solvants sous pression réduite, l'analyse du mélange réactionnel par RMN du ¹H permet de calculer les pourcentages relatifs des différents produits formés.

Synthèse de l'acide 11-hydroxyundécanoïque 4:



A une solution d'organoborane (B((CH₂)₁₀-COOMe)₃) (0.76 g, 1.26 mmol) dans 3.5 ml d'acétone, sont ajoutés goutte à goutte 1.5 ml d'HCl (5%). Lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, le solvant est concentré sous vide, le résidu est ensuite dissout dans 3.5 ml de THF. La solution obtenue est alcalinisée par 3.75 ml NaOH (40%) puis traitée

lentement par 5.7 ml d'une solution d'H₂O₂ à 30%. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant trois heures.

Après refroidissement, le mélange réactionnel est acidifié par une solution d'HCl 35%. La phase organique est recueillie et la phase aqueuse est extraite au chloroforme. Les phases organiques sont réunies et séchées sur sulfate de sodium. L'évaporation des solvants conduit à l'obtention d'un solide blanc. La cristallisation dans l'éther à basse température (-30°C) conduit à 0.71 g d'un solide blanc identifié à **4**.

Rdt = 93%

P.F: 61-68°C

IR: $\nu_{(C=O)} = 1693 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(O-H)} = 3365 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.24 (s.l, 12H, (CH₂)₆); 1.52 (m, 4H, CH₂-CH₂-CO et CH₂-CH₂-OH); 2.28 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, CH₂-CO); 3.58 (t, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 2H, CH₂-OH).

RMN ¹³C (CDCl₃) (75.48 MHz): δ (ppm) = 24.69, 25.67, 29.15, 29.27, 29.31, 29.43, 29.54 (CH₂)₇; 32.69 (CH₂-CH₂-CO); 33.98 (CH₂-CO); 63.03 (CH₂-OH); 178.94 (C=O).

Masse: (IE, 70 eV) m/z = [M + 1]⁺ = 203 (4%); [M - H₂O]⁺ = 184 (11%); [CH₃-COOH]⁺ = 60 (29%).

Synthèse de l'undécan-1,11-diol **5:**

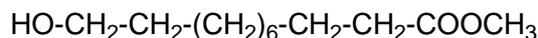


A (0.50 g, 2.53 mmol) d'undéc-10-énoate de méthyle dans 3 ml de THF, est ajouté goutte à goutte le BMS (3.79 ml, 7.58 mmol) en solution dans le THF (2 M). Le mélange est maintenu sous agitation pendant trois heures à température ambiante. Après oxydation par l'eau oxygénée en milieu alcalin en suivant le même protocole d'oxydation forte, un solide blanc est obtenu. L'analyse de ce dernier par RMN du proton montre la formation de 89% du produit **5**.

IR: $\nu_{(O-H)} = 3300 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.22 (s.l, 14H, (CH₂)₇); 1.49 (m, 4H, CH₂-CH₂-OH); 3.56 (t, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 4H, CH₂-OH).

Synthèse de 11-hydroxyundécanoate de méthyle 6:



A une solution d'acide 11-hydroxyundécanoïque (2.00 g, 9.90 mmol) dans 6 ml de méthanol, sont ajoutées quelques gouttes d'acide sulfurique. Le mélange est chauffé à 60°C pendant une heure puis porté à reflux une heure de plus. Il est ensuite neutralisé par une solution diluée de Na₂CO₃ (1.0 ml, 10%). La phase organique est extraite deux fois par 3 ml de pentane puis séchée sur Na₂SO₄. Après filtration, l'évaporation des solvants conduit à l'obtention de 1.08 g de **6** sous forme d'un liquide transparent.

Rdt = 51%.

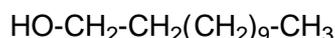
IR: $\nu_{\text{(C=O)}} = 1740 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{(O-H)}} = 3340 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.25 (s.l, 12H, (CH₂)₆); 1.62 (m, 4H, CH₂-CH₂-CO et CH₂-CH₂-OH); 2.29 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, CH₂-CO); 3.62 (t, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 2H, CH₂-OH); 3.66 (s, 3H, OCH₃).

RMN ¹³C (C₆D₆) (75.48 MHz): δ (ppm) = 24.80, 25.89, 29.03, 29.23, 29.41, 29.50, 29.59 (CH₂)₇); 32.81 (CH₂-CH₂-OH), 33.70 (CH₂-CO); 50.64 (OCH₃); 61.98 (CH₂-OH); 173.23 (CO).

Masse: (IE, 70 eV) m/z = [M + 1]⁺ = 217 (1%); [(M + 1) - OMe]⁺ = 186 (9%); [M - CH₂-COOMe]⁺ = 143 (11%); [CH₃COOCH₃]⁺ = 74 (100%).

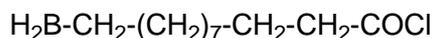
Synthèse de l'undécanol 7:



A (0.75 g, 3.59 mmol) d'undécanoate de méthyle dans 3 ml de THF, est ajouté goutte à goutte le BMS (2.05 ml, 4.10 mmol) en solution dans le THF (2 M). Le mélange est maintenu sous agitation pendant trois heures à température ambiante. Après oxydation par l'eau oxygénée en milieu alcalin en suivant le même protocole d'oxydation forte, l'analyse par RMN du proton du mélange réactionnel montre la formation de 42% du produit **7**.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.83 (t, ³J_{HH} = 6.1 Hz, 3H, CH₃); 1.21 (s.l, 18H, (CH₂)₉); 1.53 (m, 2H, CH₂-CH₂-OH); 3.59 (t, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 2H, CH₂-OH).

Synthèse du 8:



Le BMS (2.50 ml, 5.00 mmol) en solution dans le THF (2 M) est ajouté à une solution de chlorure d'undéc-10-énoyle (1.00 g, 4.59 mmol) dans 4 ml de THF. Le mélange est ensuite maintenu sous agitation pendant trois heures à température ambiante. L'évaporation du solvant conduit à l'obtention de 1.01 g du produit **8** sous forme d'un liquide visqueux.

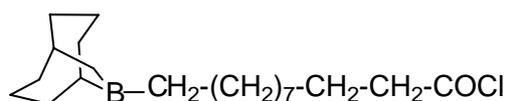
Rdt = 94%

IR: $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1712 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.85 (m, 2H, (CH₂-BH₂)); 1.21 (s.l, 14H, ((CH₂)₇)); 1.63 (m, 2H, CH₂-CH₂-CO); 2.82 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, CH₂-CO).

RMN¹³C (CDCl₃) (75.48 MHz): δ (ppm) = 22.68 (CH₂-B); 24.51, 25.07, 28.44, 29.09, 29.37, 29.51, 29.56 ((CH₂)₇); 33.00 (CH₂-CH₂-CO); 47.11 (CH₂-CO); 173.71 (CO).

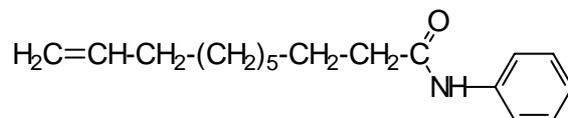
Synthèse du 9:



Le BBN (10.09 ml, 5.05 mmol) en solution dans le THF (0.5 M) est ajouté à une solution de chlorure d'undéc-10-énoyle (1.00 g, 4.59 mmol) dans 6 ml de THF. Le mélange est ensuite maintenu sous agitation pendant cinq heures à 50°C. L'évaporation du solvant conduit à l'obtention de 1.10 g d'un liquide visqueux. L'analyse de ce dernier par RMN du proton montre la formation de 83% du produit **9**.

IR: $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1714 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.23 (s.l, 16H, (CH₂-(CH₂)₇)); 1.64 (m, 2H, CH₂-CH₂-CO); 1.62-1.80 (m, 14H, CH, CH₂ (BBN)); 2.83 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, CH₂-CO).

Synthèse du N-phénylundéc-10-énamide **10**:

Un mélange d'undéc-10-énoate de méthyle (2.67 g, 13.48 mmol) et d'aniline (1.53 g, 16.45 mmol) est chauffé en tube de Carius pendant 24 heures à 200°C. La solution est traitée par du pentane. Après filtration de la solution, un lavage au pentane (5 x 4 ml) conduit à l'obtention de 2.42 g de composé **10** sous forme d'une poudre blanche.

Rdt = 72 %.

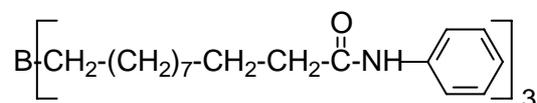
PF: 102 °C .

IR (nujol): $\nu_{(\text{C}=\text{C})} = 1640 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1663 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(\text{N}-\text{H})} = 3304 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.24 (s.l, 10H, (CH₂)₅); 1.65 (m, 2H, CH₂-CH₂-CO); 1.97 (m, 2H, CH₂-CH=CH₂); 2.28 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2H, CH₂-CO); 4.90 (m, 2H, CH₂=CH); 5.74 (m, 1H, CH=CH₂); 7.01-7.22 (m, 5 H, C₆H₅).

RMN ¹³C (CDCl₃) (75.48 MHz): δ (ppm) = 26.02, 29.24, 29.44, 29.60, 29.74, (CH₂)₅; 34.12 (CH₂-CH=CH₂); 38.15 (CH₂-CO); 114.51 (CH₂=CH); 120.21 (C_o), 124.53 (C_p), 129.35 (C_m); 138.46 (C_{ipso}); 139.52 (CH₂=CH); 171.81 (CO).

Masse (IE, 70 eV) m/z = [M]⁺ = 259 (6%); [(CH₂=CH-(CH₂)₈-CO)]⁺ = 167 (10%); [PhNH₂]⁺ = 93 (100%).

Synthèse du **11**:

Selon le même protocole d'hydroboration, le BMS (0.35 ml, 0.7 mmol) en solution dans le THF (2 M) est ajouté à une solution de N-phénylundéc-10-énamide (1.00 g, 4.95 mmol) dans 2 ml de THF. Le mélange est ensuite maintenu sous agitation pendant trois heures à température ambiante. Après évaporation du solvant, un lavage au pentane (2 x 3 ml) conduit à 0.50 g d'un solide jaune identifié à **11**.

Rdt = 98 %

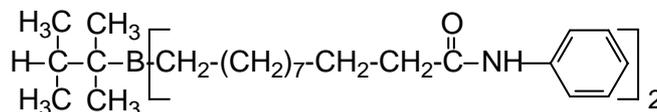
IR: $\nu_{(C=O)} = 1656 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(N-H)} = 3304 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^{11}B (CDCl_3) (96.29 MHz): δ (ppm) = 6.80.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.81 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{-BH}_2$); 1.20 (s.l, 14H, $(\text{CH}_2)_7$); 1.65 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$); 2.28 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{-CO}$); 7.00-7.46 (m, 5H, C_6H_5).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 22.70 ($\text{CH}_2\text{-B}$); 25.68, 29.31, 29.33, 29.41, 29.51 ($(\text{CH}_2)_7$); 31.91 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$); 37.85 ($\text{CH}_2\text{-CO}$); 119.86 (C_o); 124.17 (C_p); 128.97 (C_m); 138.03 (C_{ipso}); 171.65 (CO).

Synthèse du 12:



A une solution N-phénylundéc-10-énamide (0.25 g, 0.97 mmol) dans 2 ml de THF est ajouté goutte à goutte le thexylborane (0.05 g, 0.50 mmol) en solution dans le THF à -5°C . Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant trois heures à température ambiante. La concentration du solvant conduit à l'obtention de 0.45 g d'un solide blanc visqueux identifié à **12**.

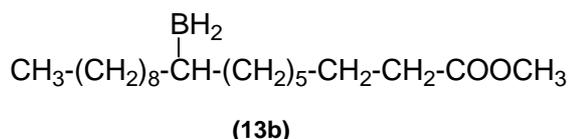
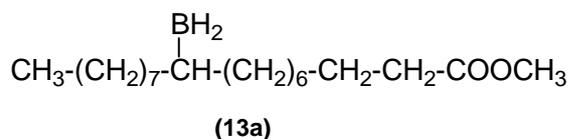
Rdt = 75%.

IR: $\nu_{(C=O)} = 1660 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(N-H)} = 3314 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.70 (s.l, 12H, CH_3); (s.l, 32H, $(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_7$); 1.63 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$); 1.83 (m, 1H, CH); 2.28 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, 4H, $\text{CH}_2\text{-CO}$); 7.04-7.48 (m, 10H, C_6H_5).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 18.58 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; 19.02 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$; 21.32, 22.29, 23.52, 24.75, 28.35, 28.44, 28.56, 31.22 et 31.57 ($\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_7\text{-CH}_2$); 32.28 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; 32.38 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$; 36.71 ($\text{CH}_2\text{-CO}$); 118.94 (C_o); 123.07 (C_p); 127.84 (C_m); 137.14 (C_{ipso}); 170.98 (CO).

Synthèse de 13a et 13b:



A une solution d'oléate de méthyle (0.75 g, 2.53 mmol) dans 3 ml de THF, est ajouté goutte à goutte le BMS (1.30 ml, 2.60 mmol) en solution dans le THF (2 M). Le mélange est maintenu sous agitation pendant quatre heures à température ambiante. La concentration du solvant sous pression réduite conduit à l'obtention de 0.70 g d'un liquide visqueux.

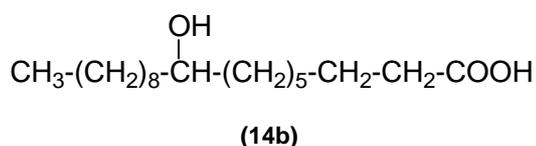
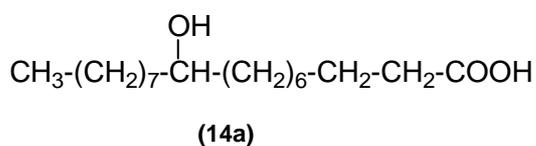
Rdt = 89 %

IR: $\nu_{\text{(C=O)}} = 1740 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.83 (t, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 3H, CH₃); 1.20 (s.l, 26H, (CH₂)₇-CH-(CH₂)₆ et (CH₂)₈-CH-(CH₂)₅); 1.56 (m, 2H, CH₂-CH₂-CO); 2.24 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, CH₂-CO); 3.60 (s, 3H, OCH₃).

RMN ¹³C (CDCl₃) (75.48 MHz): δ (ppm) = 14.10 (CH₃); 22.70, 24.95, 25.63, 29.40, 29.69, 30.23, 30.50, 31.39, 31.94 (CH₂)₇-CH-(CH₂)₆ et (CH₂)₈-CH-(CH₂)₅); 34.06 (CH₂-CO); 51.37 (OCH₃); 174.26 (CO).

Synthèse des acide 9-hydroxyoctadécanoïque et acide 10-hydroxyoctadécanoïque 14a et 14b:



Le même protocole d'oxydation forte a été suivi. A une solution d'organoboranes (0.70 g, 2.27 mmol) obtenus à partir de l'hydroboration de l'oléate de méthyle dans 4 ml d'acétone, sont ajoutés goutte à goutte 1 ml d'HCl (5%). Lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, le solvant est concentré sous vide, le résidu est ensuite dissout dans 5 ml du THF. La solution obtenue est alcalinisée par 6.74 ml NaOH (40%) puis traitée lentement par 10.25 ml d'une solution d'H₂O₂ à 30%. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant trois heures.

Après refroidissement, le mélange réactionnel est acidifié par une solution d'HCl 35%. La phase organique est recueillie et la phase aqueuse est extraite au chloroforme. Les phases organiques sont réunies et séchées sur sulfate de sodium. L'évaporation des solvants conduit à l'obtention de 0.54 g d'un solide blanc identifié aux **14a** et **14b**.

Rdt = 80%.

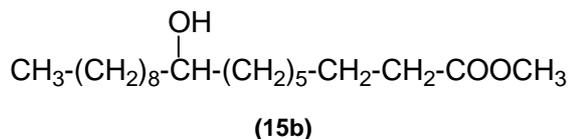
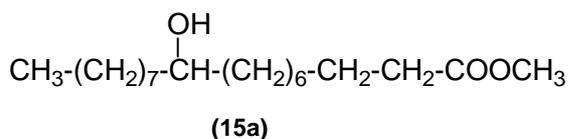
IR: $\nu_{(C=O)} = 1699 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(O-H)} = 3340 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.82 (t, $^3J_{\text{HH}}$, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 3H, $\underline{\text{CH}_3}$); 1.20 (s.l, 26H, ($\underline{\text{CH}_2}$) $_7$ -CHOH-($\underline{\text{CH}_2}$) $_6$ et ($\underline{\text{CH}_2}$) $_8$ -CHOH-($\underline{\text{CH}_2}$) $_5$)); 1.54 (m, 2H, $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_2}$ -CO); 2.29 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, 2H, $\underline{\text{CH}_2}$ -CO); 3.54 (m, 1H, $\underline{\text{CH}}$ -OH).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 14.10 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 22.68 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 24.65 et 24.70 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -CO); 25.53, 25.56, 25.64 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - $\underline{\text{C}}\text{H}$ -OH- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 28.96, 29.00, 29.07, 29.17, 29.24, 29.28, 29.32, 29.43, 29.58, 29.64, 29.70 (($\underline{\text{C}}\text{H}_2$) $_3$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -CHOH- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -($\underline{\text{C}}\text{H}_2$) $_4$); 31.90, 31.92 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 33.98 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -CO); 37.39, 37.46 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - $\underline{\text{C}}\text{H}$ -OH); 72.07, 72.09 ($\underline{\text{C}}\text{H}$ -OH); 179.41, 179.50 ($\underline{\text{C}}\text{O}$)

Masse: (IE, 70 eV) m/z = $[\text{M} - \text{OH} + 1]^+ = 284$ (5%); $[\text{HO}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}]^+ = 187$ (5%); $[\text{HO}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}]^+ = 173$ (6%); $[\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}]^+ = 169$ (43%); $[\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}]^+ = 155$ (47%).

Synthèse des 9-hydroxyoctadécanoate de méthyle et 10-hydroxyoctadécanoate de méthyle **15a** et **15b**:



Quelques gouttes d'acide sulfurique sont ajoutées à un mélange de d'acide 9-hydroxyoctadécanoïque et acide 10-hydroxyoctadécanoïque (0.50 g, 1.67 mmol) dans 4 ml de méthanol. Le mélange est chauffé à 60°C pendant une heure puis porté à reflux pour une heure. Il est ensuite neutralisé par une solution diluée de Na_2CO_3 (1 ml, 10%). La phase organique est extraite par du pentane (5 ml x 2) puis séchée sur Na_2SO_4 . Après filtration, l'évaporation des solvants conduit à l'obtention de 0.26 g d'hydroxyesters **15a** et **15b**.

Rdt = 50%.

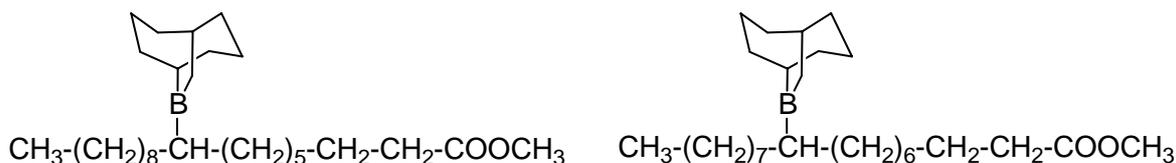
IR: $\nu_{(C-O-C)} = 1255 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(C=O)} = 1740 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(O-H)} = 3340 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.82 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.0 \text{ Hz}$, 3H, CH_3); 1.36-1.21 (m, 26H, $(\text{CH}_2)_7\text{-CHOH-}(\text{CH}_2)_6$ et $(\text{CH}_2)_8\text{-CHOH-}(\text{CH}_2)_5$); 1.54 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$); 2.24 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, 2H, $\text{CH}_2\text{-CO}$); 3.51 (m, 1H, CH-OH); 3.60, 3.61 (s, 3H, OCH_3).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 14.10 (CH_3); 22.67 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 24.91, 24.93 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$); 25.56, 25.61, 25.66 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-OH-CH}_2\text{-CH}_2$); 29.07, 29.11, 29.18, 29.21, 29.28, 29.32, 29.39, 29.47, 29.57, 29.61, 29.64, 29.71 ($(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}(\text{CH}_2)_4$); 31.89 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 34.08, 34.10 ($\text{CH}_2\text{-CO}$); 37.43, 37.46, 37.52 ($\text{CH}_2\text{-CH-OH}$); 51.44 (OCH_3); 71.97, 72.00 (CH-OH); 174.30 (CO).

Masse: (IE, 70 eV) m/z = $[\text{M} - 1]^+ = 313$ (1%); $[\text{HO=CH-}(\text{CH}_2)_7\text{-COOCH}_3]^+ = 187$ (6%); $[\text{HO=CH-}(\text{CH}_2)_8\text{-COOCH}_3]^+ = 201$ (5%).

Hydroboration de l'oléate de méthyle par le BBN:



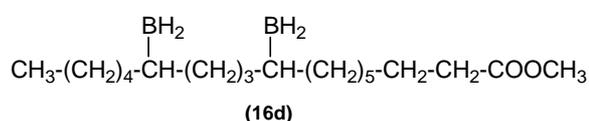
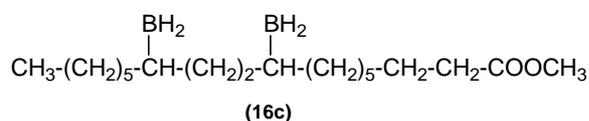
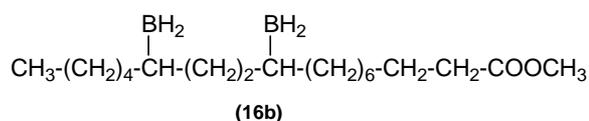
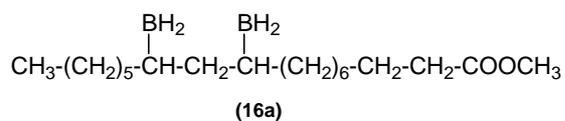
A une solution d'oléate de méthyle (0.80 g, 2.70 mmol) dans 3 ml de THF, est ajouté goutte à goutte le BBN (5.60 ml, 2.80 mmol) en solution dans le THF (0.5 M). Le mélange est maintenu sous agitation pendant quatre heures à température ambiante. L'analyse par RMN du proton du mélange réactionnel montre que la réaction n'est pas totale.

Le mélange est alors chauffé à reflux pendant cinq heures. La concentration du solvant sous pression réduite conduit à l'obtention d'un liquide visqueux. L'analyse du mélange réactionnel par RMN du proton montre la formation de 50% de composés hydroborés à côté de l'oléate de méthyle de départ.

IR: $\nu_{(C=O)} = 1743 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.83 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, 3H, CH_3); 1.20 (s.l, 26H, $(\text{CH}_2)_7\text{-CH-}(\text{CH}_2)_6$ et $(\text{CH}_2)_8\text{-CH-}(\text{CH}_2)_5$); 1.55 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$); 1.76 (m, 14H, (BBN)); 2.24 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{-CO}$); 3.60 (s, 3H, OCH_3).

Synthèse des composés 16a, 16b, 16c et 16d:



A une solution de linoléate de méthyle (0.75 g, 2.55 mmol) dans 4 ml de THF, est ajouté goutte à goutte le BMS (2.55 ml, 5.10 mmol) en solution dans le THF (2 M). Le mélange est maintenu sous agitation pendant quatre heures à température ambiante. La concentration du solvant sous pression réduite conduit à l'obtention de 0.73 g d'un liquide visqueux.

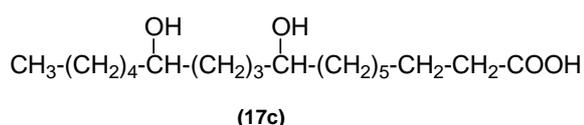
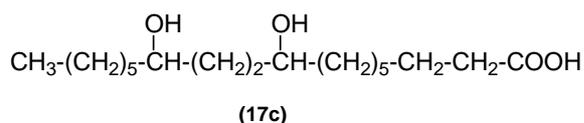
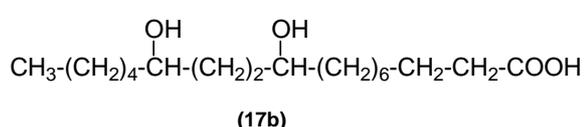
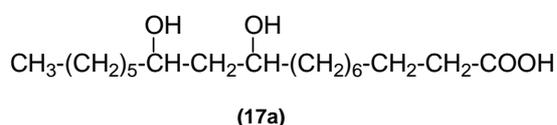
Rdt = 89 %

IR: $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1740 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.82 (t, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 3H, CH₃); 1.23 (s.l, 26H, (CH₂)₅-CH(BH₂)-CH₂-CH(BH₂)-(CH₂)₆ et (CH₂)₅-CH(BH₂)-(CH₂)₂-CH(BH₂)-(CH₂)₅); 1.56 (m, 2H, CH₂-CH₂-CO); 2.25 (t, ³J_{HH} = 7.4, 2H, CH₂-CO); 3.61 (s, 3H, OCH₃).

RMN ¹³C (CDCl₃) (75.48 MHz): δ (ppm) = 14.07 (CH₃); 18.81, 18.90, 22.67, 24.93, 25.67 et 29.14 (CH₂)₅-CH(BH₂)-CH₂-CH(BH₂)-(CH₂)₆ et (CH₂)₅-CH(BH₂)-(CH₂)₂-CH(BH₂)-(CH₂)₅); 31.89 (CH₂-CH₂-CO); 34.05 (CH₂-CO); 51.37 (OCH₃); 174.26 (CO).

Synthèse des acides dihydroxyoctadécanoïques 17a, 17b, 17c et 17d:



Selon la procédure d'oxydation forte, 1 ml d'HCl (5%) est ajouté à une solution d'organoboranes: 16a, 16b, 16c et 16d (0.50 g, 1.55 mmol) dans 4 ml d'acétone. Lorsque le

dégagement d'hydrogène a cessé, le solvant est concentré sous vide, le résidu est ensuite dissout dans 5 ml du THF. La solution obtenue est alcalinisée par 9.20 ml NaOH (40%) puis traitée lentement par 14.00 ml d'une solution d'H₂O₂ à 30%. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant trois heures. Après refroidissement, le mélange réactionnel est acidifié par une solution d'HCl 35%. La phase organique est recueillie et la phase aqueuse est extraite au chloroforme. Les phases organiques sont réunies et séchées sur sulfate de sodium. L'évaporation des solvants conduit à l'obtention de 0.40 g d'un solide blanc.

Rdt = 78%.

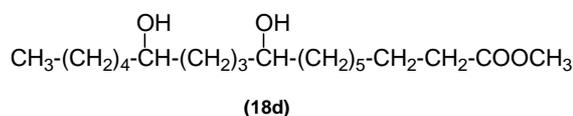
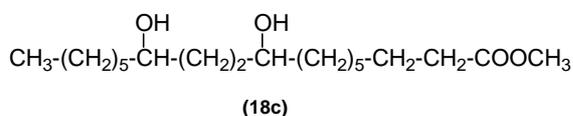
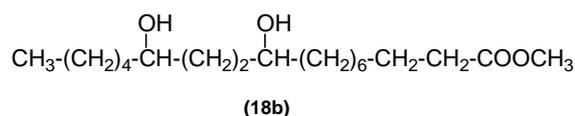
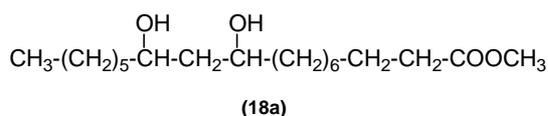
IR: $\nu_{(C=O)} = 1699 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(O-H)} = 3424 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.83 (t, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 3H, CH₃); 1.24 (s.l, 26H, (CH₂)₅-CH(OH)-CH₂-CH(OH)-(CH₂)₆ et (CH₂)₅-CH(OH)-(CH₂)₂-CH(OH)-(CH₂)₅); 1.56 (m, 2H, CH₂-CH₂-CO); 2.28 (t, ³J_{HH} = 7.4, 2H, CH₂-CO); 3.61 (m, 2H, CH-OH).

RMN ¹³C (CDCl₃) (75.48 MHz): δ (ppm) = 14.13 (CH₃); 22.66, 24.73, 25.52, 29.09, 29.20, 29.33, 29.38, 29.49, 29.62, 29.68, 29.73, 31.88 (CH₂)₅-CH(OH)-CH₂-CH(OH)-(CH₂)₆ et (CH₂)₅-CH(OH)-(CH₂)₂-CH(OH)-(CH₂)₅); 34.09 (CH₂-CO); 37.32 (CH₂-CH-OH); 71.90, 71.99, 72.14, 72.40, 72.49 (CH-OH); 178.82, 178.88, 178.99 (CO).

Masse: (IE, 70 eV) m/z = [M + 1]⁺ = 317 (1%); [HO=CH-(CH₂)₂-CH(OH)(CH₂)₈-COOH]⁺ = [HO=CH-(CH₂)₃-CH(OH)(CH₂)₇-COOH]⁺ = 245 (2%); [HO=CH-(CH₂)₂-CH(OH)(CH₂)₇-COOH]⁺ = [HO=CH-CH₂-CH(OH)(CH₂)₈-COOH]⁺ = 231 (3%); [HC=CH-CH₂-CH(OH)(CH₂)₈-COOH]⁺ = [HC=CH-(CH₂)₂CH(OH)(CH₂)₇-COOH]⁺ = 227 (13%); [HC=CH-CH₂-CH(OH)(CH₂)₇-COOH]⁺ = [HC=CH-CH(OH)(CH₂)₈-COOH]⁺ = 213 (18%); [CH₃-(CH₂)₅-CH(OH)-CH₂-CH=OH]⁺ = [CH₃-(CH₂)₄-CH(OH)-(CH₂)₂-CH=OH]⁺ = 159 (14%); [CH₃-(CH₂)₅-CH(OH)-CH=CH]⁺ = [CH₃-(CH₂)₄-CH(OH)-CH₂-CH=CH]⁺ = 141 (37%).

Synthèse des dihydroxyoctadécanoates de méthyle 18a, 18b, 18c et 18d:



Quelques gouttes d'acide sulfurique sont ajoutées au mélange d'acide dihydroxyoctadécanoïque **17a**, **17b**, **17c** et **17d** (1.00 g, 3.16 mmol) dans 10 ml de méthanol. Le mélange est chauffé à 60°C pendant une heure puis porté à reflux pour deux heures. Il est ensuite neutralisé par une solution diluée de Na₂CO₃ (2 ml, 10%). La phase organique est extraite par du pentane (10 ml x 2) puis séchée sur Na₂SO₄. Après filtration, l'évaporation des solvants conduit à l'obtention de 0.52 g d'un gel blanc.

Rdt = 50%.

IR: $\nu_{(C=O)}$ = 1740 cm⁻¹; $\nu_{(O-H)}$ = 3424 cm⁻¹.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.83 (t, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 3H, CH₃); 1.24 (s.l, 26H, (CH₂)₅-CH(OH)-CH₂-CH(OH)-(CH₂)₆ et (CH₂)₅-CH(OH)-(CH₂)₂-CH(OH)-(CH₂)₅); 1.56 (m, 2H, CH₂-CH₂-CO); 2.25 (t, ³J_{HH} = 7.4, 2H, CH₂-CO); 3.40-3.61 (m, 2H, CH-OH); 3.61 (s, 3H, OCH₃).

RMN ¹³C (CDCl₃) (75.48 MHz): δ (ppm) = 14.03, 14.06 (CH₃); 22.32, 22.60, 22.65, 24.92, 25.61, 25.65, 29.08, 29.12, 29.17, 29.21, 29.35, 29.38, 29.53, 29.56, 29.59, 29.68, 31.82, 31.88, (CH₂)₅-CH(OH)-CH₂-CH(OH)-(CH₂)₆ et (CH₂)₅-CH(OH)-(CH₂)₂-CH(OH)-(CH₂)₅); 34.07 (CH₂-CO); 37.49, 37.44 (CH₂-CH-OH); 51.41 (OCH₃), 71.89, 71.97, 72.23, 72.28, (CH-OH); 174.30 (CO).

Masse: (IE, 70 eV) m/z = [M + 1]⁺ = 331 (1%); [M - OH]⁺ = 313 (3%); [HO=CH-(CH₂)₂-CH(OH)(CH₂)₈-COOCH₃]⁺ = [HO=CH-(CH₂)₃-CH(OH)(CH₂)₇-COOCH₃]⁺ = 259 (1%); [HO=CH-(CH₂)₂-CH(OH)(CH₂)₇-COOCH₃]⁺ = [HO=CH-CH₂-CH(OH)(CH₂)₈-COOCH₃]⁺ = 245 (4%); [CH=CH-CH₂-CH(OH)(CH₂)₈-COOCH₃]⁺ = [CH=CH-(CH₂)₂-CH(OH)(CH₂)₇-COOCH₃]⁺ = 241 (2%); [HC=CH-CH₂-CH(OH)(CH₂)₇-COOCH₃]⁺ = [HC=CH-CH(OH)(CH₂)₈-COOCH₃]⁺ = 227 (5%).

Bibliographie

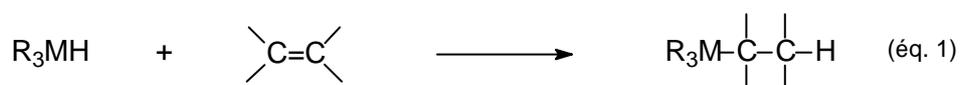
- [1] H. C. Bown, M. Zaid leucz, E. Negishi, "COMC-I", vol.7, 111; 161; 229; 270; 305; 326; 354; 254.
- [2] D. S. Matteson, dans "the chemistry of the Metal-Carbon Bond", ed. F. R. Hartley, Wiley, New York, **1987**, vol.4, p. 307; 330; 346; 350; 351; 353; 357; 368.
- [3] K. Smith dans "Organometallics in synthesis - A Manual" ed. M. Schlosser, John Wiley, Sons Ltd, **1994**, p 461.
- [4] H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 4708.
- [5] H. C. Brown, R. L. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 2915.
- [6] H. C. Brown, E. F. Knights, C. G. Scouten, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 7765.
- [7] P. Fore, W. G. Bickford, *J. Org. Chem.*, **1959**, 24, 920.
- [8] H. C. Bown, K. A. Keblys, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 1795.
- [9] A. Peliter, K. Smith dans "Comprehensive Organic Chemistry" ed. D. N. Jones, Pergamon Press, **1979**, p 695.
- [10] G. W. Kabalka, D. E. Bierer, *Organometallique*, **1989**, 8, 655.
- [11] H. C. Brown, G. J. Klender, *Inorg. Chem.*, **1962**, 1, 204.
- [12] H. C. Brown, I. Rothberg, D. L. Vanderjact, *J. Org. Chem.*, **1972**, 37, 4098.
- [13] N. L. Allinger, M. P. Cava, D. C. De Jongh, C. R. Johnson, N. A. Lebel, C. L. Stevens "chimie organique", **1983**, vol.2, 343-345.
- [14] K. Y. Ghebreyessus, R. J. Angelici, *Organometallique*, **2006**, 25, 3040.
- [15] C. F. Lane, *Chemical Reviews*, **1976**, vol 76, N°6, 773.
- [16] N. M. Yoon, C. Pak, H. C. Brown, S. Krishnamurthy, T. P. Stocky, *J. Org. Chem*, **1973**, 38, 2786.
- [17] O. P. Vig, I.R. Trehan, G.L. Kad, R.K. Dhawan, M.S. Grewal., *Indian. J. Chem. Sect. B.*, **1980**, 19B, 688.
- [18] A. P. Tulloch, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **1966**, 43, 670.
- [19] S. Thiemt, G. Spitteller, *In. J. Mass. Spec. Ion. Pro.*, **1997**, 160, 269.

Chapitre II

**Hydrométallation (Si, Ge) des EMAG et de leurs
alcools correspondants**

Introduction

En série du groupe 14 (silicium, germanium), la liaison métal₁₄-hydrogène présente une réactivité vis-à-vis des alcènes tout à fait comparable à celle de la liaison bore-hydrogène et est à la base des principales réactions d'obtention d'organosilanes ^[1] ou d'organogermanes ^[2] (éq. 1).

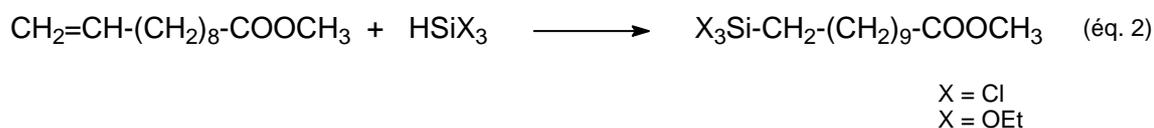


Si ces réactions d'hydrométallation ont été largement étudiées et de nombreux exemples décrits ^[1], il existe peu de travaux concernant la fonctionnalisation des EMAG insaturés par des organométalliques ^[3, 4]. Cela nous a conduit à développer ce nouveau champ d'investigation dans le cadre de la valorisation des huiles de poisson.

Ce chapitre concernera donc la synthèse des esters méthyliques d'acides gras, et de leurs alcools correspondants siliciés et germaniés qui seront utilisés par la suite (chapitre IV) comme précurseurs de polyesters et de copolymères organométalliques.

II.1. Hydrosilylation:

Notre groupe a récemment réalisé des réactions d'hydrosilylation d'EMAG insaturés par deux silanes fonctionnels, le trichlorosilane HSiCl₃ et le triéthoxysilane HSi(OEt)₃ dans le but d'accéder à de nouveaux matériaux par le procédé sol-gel ^[5, 6]. Nous avons pu montrer que ces réactions sont régiosélectives avec addition des silanes sur le carbone terminal comme par exemple dans le cas de l'undéc-10-énoate de méthyle (éq. 2).



Parmi les silanes fonctionnels, il existe également une autre classe de composés particulièrement intéressants, les siloxanes. Ils permettent en effet d'accéder à des silicones fonctionnelles, précurseurs d'une vaste gamme de matériaux tels que des cristaux liquides ^[7], des polymères à propriétés conductrices ^[8], matériaux utilisés en luminescence ^[9] ou en optique non linéaire ^[10], des polysiloxanes polyélectrolytes ^[11] ainsi que des bactéricides ^[12]. Nous avons donc envisagé une extension de cette étude à divers siloxanes linéaires et cycliques afin d'obtenir une série de précurseurs de silicones contenant des motifs de type EMAG.

Les réactions d'hydrosilylation sont connues depuis longtemps et constituent d'excellentes voies d'accès à un grand nombre de silanes diversement fonctionnalisés ^[1]. Elles ont été également utilisées dans la synthèse des polymères industriels par exemple pour modifier la structure des polyorganosiloxanes et des polymères insaturés.

Ces réactions ont été réalisées tout d'abord sous initiation radicalaire (rayonnement U.V, peroxydes ^[1]) puis plus tard par catalyse par des métaux de transition. Les plus connus sont des complexes de rhodium (Rh), de palladium (Pd) et de platine (Pt). D'entre ces trois métaux, le Pt reste le plus actif pour l'hydrosilylation des insaturations carbone-carbone ^[13]. Ce métal peut être stabilisé avec différents ligands et être utilisé dans sa forme ionique (H_2PtCl_6) ou neutre Pt^0 .

L'étude du mécanisme d'hydrosilylation a fait l'objet de plusieurs investigations et est toujours un sujet d'actualité ^[14-17]. Le mécanisme le plus couramment accepté pour expliquer l'hydrosilylation catalysée par le platine est le mécanisme de Chalk-Harrod ^[18]. Le cycle catalytique comporte des étapes d'additions oxydantes et d'éliminations réductrices (Schéma 1).

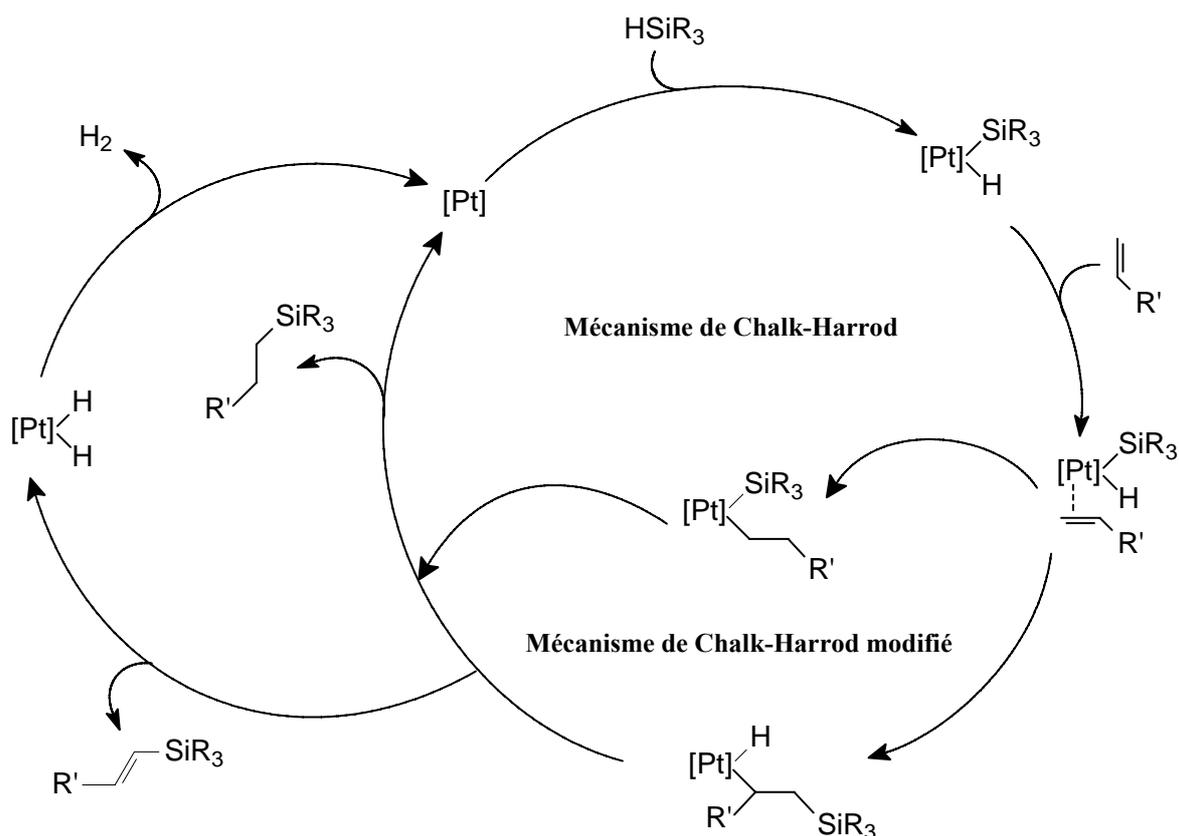
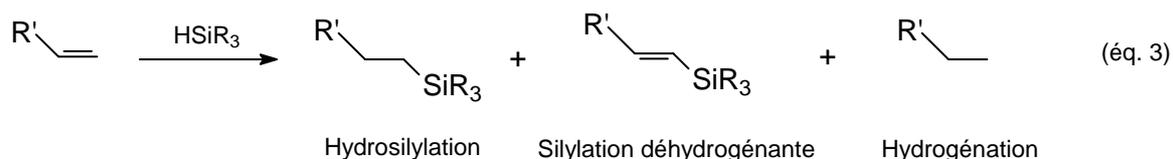


Schéma 1: Cycle catalytique de l'hydrosilylation d'un éthylénique.

La première étape du cycle catalytique consiste en l'addition oxydante du silane HSiR_3 sur le métal. Puis, la coordination de l'oléfine sur le centre métallique a lieu. Ensuite, l'oléfine coordonnée s'insère dans la liaison métal-hydrogène (insertion oxydante). La dernière étape consiste en l'élimination réductrice, qui permet la formation de la liaison carbone-silicium, avec régénération du catalyseur, de nouveau disponible pour additionner une molécule HSiR_3 , et ainsi poursuivre le cycle catalytique.

A côté de l'addition du silane sur la double liaison terminale d'une oléfine, la réaction d'hydrosilylation peut générer des produits secondaires dus à l'isomérisation ^[19] ou à l'hydrogénation de la double liaison. Plus récemment, lors de l'hydrosilylation d'alcènes terminaux, il a été observé la formation de vinylsilane résultant d'une silylation déshydrogénante (éq. 3).



Schroeder et Wrighton ont alors proposé un mécanisme de Chalk-Harrod modifié pour expliquer la formation de ces vinylsilanes dans lequel l'insertion de l'oléfine a lieu au niveau de la liaison métal-silicium suivie d'une β -élimination donnant le vinylsilane, enfin une élimination réductrice qui conduit à la formation d'hydrogène avec régénération du centre catalytique^[20, 21].

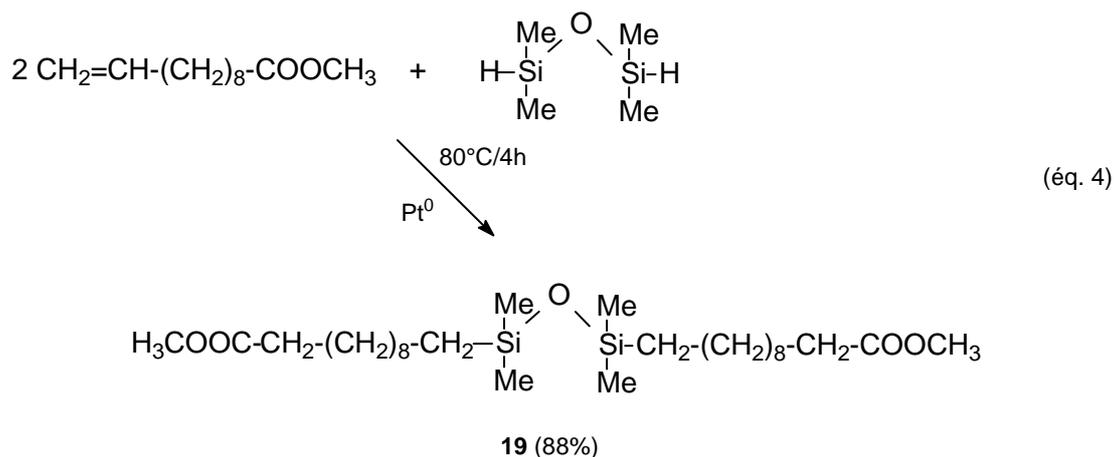
La nature du catalyseur joue également un rôle très important. Le catalyseur de Speier (H_2PtCl_6) est le plus couramment utilisé pour ces réactions d'hydrosilylation. Plus récemment une étude réalisée par notre groupe a montré que le catalyseur de Karstedt (Pt^0) est plus efficace et conduit à des réactions plus sélectives dans le cas des EMAG^[6].

Pour notre part, nous avons choisi de réaliser l'hydrosilylation de l'undéc-10-énoate de méthyle qui présente une double liaison terminale très réactive et de l'alcool correspondant par deux siloxanes: un linéaire, le tétraméthylidisiloxane, et un cyclique, le tétraméthylcyclotétrasiloxane comprenant tous les deux des liaisons Si-H.

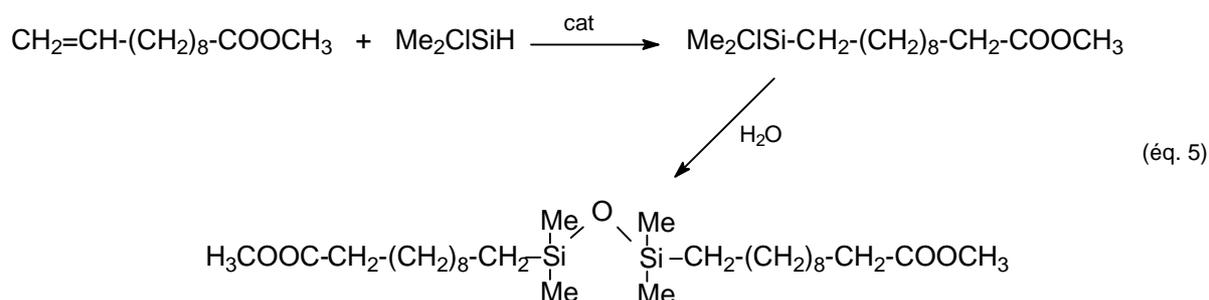
II.1.1. Hydrosilylation de l'undéc-10-énoate de méthyle:

- Cas du siloxane linéaire:

L'hydrosilylation de deux équivalents d'undéc-10-énoate de méthyle par le tétraméthylidisiloxane en présence de Pt^0 conduit, après quatre heures à 80°C , au produit **19** qui a été isolé pur après distillation avec un bon rendement (éq. 4).



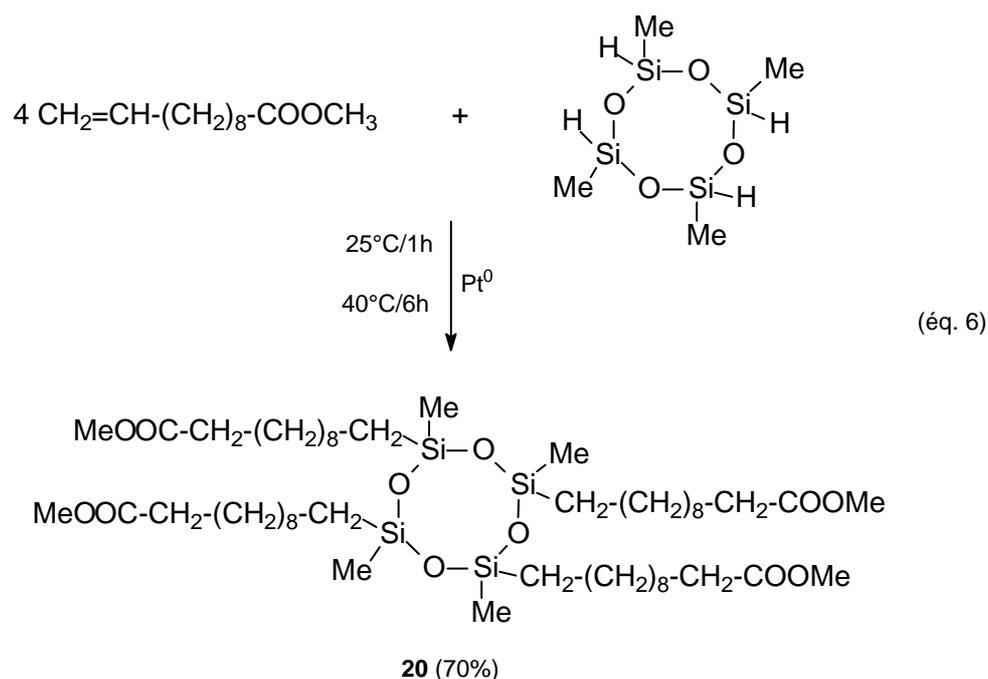
Ce produit a été déjà décrit dans la littérature ^[22], mais il a été préparé différemment en deux étapes: l'hydrosilylation de l'undéc-10-énoate de méthyle par le méthyldichlorosilane qui conduit au 11-diméthylchlorosilylundécanoate de méthyle, puis l'hydrolyse de ce dernier (éq. 5).



Notre méthode de synthèse s'est avérée plus efficace: elle se fait en une seule étape et le produit est obtenu avec un bon rendement.

- Cas du siloxane cyclique:

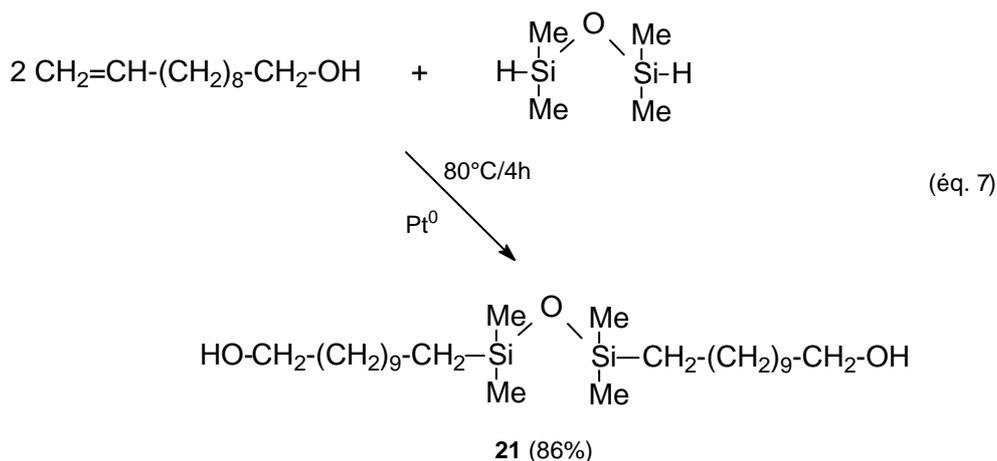
L'hydrométallation de quatre équivalents d'undéc-10-énoate de méthyle par le tétraméthylcyclotétrasiloxane a été réalisée en présence de ce même catalyseur Pt⁰ (éq. 6). Après une heure à température ambiante, l'analyse du mélange réactionnel par RMN du proton montre un pourcentage de 69% d'hydrosilylation. Le chauffage à 40°C pendant six heures conduit à une réaction totale. Après traitement par le THF, le produit **20** ^[23] est isolé sous forme d'un gel blanc.



Il faut noter que ces deux réactions d'hydrosilylation (éq. 4, 6) sont régiosélectives et correspondent dans les deux cas à une addition de type anti-Markownikov. Ces additions sont sélectives et se font sur l'insaturation éthylénique sans aucune compétition avec le groupement carbonyle de la fonction ester. De plus, aucun produit secondaire n'a été détecté par les différentes méthodes d'analyses utilisées.

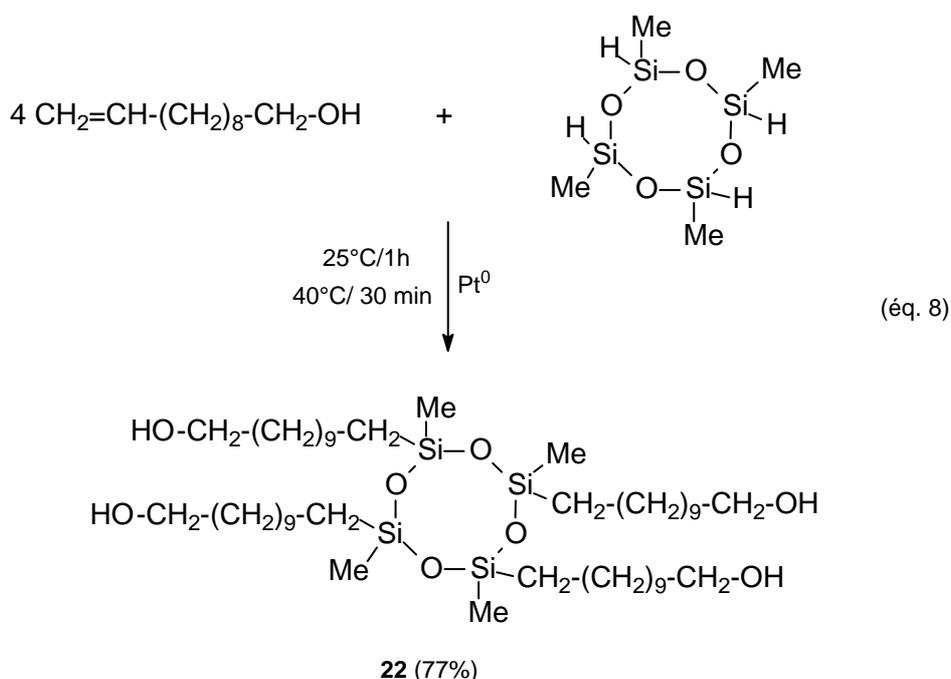
II.1.2. Hydrosilylation de l'undéc-10-énol:

Nous nous sommes intéressés également à la synthèse d'une autre famille de précurseurs: les alcools siliciés comportant une longue chaîne alkyle. Pour cela nous avons tenté l'hydrosilylation de l'undéc-10-énol par le tétraméthylidisiloxane en suivant le même mode opératoire que celui utilisé pour l'ester correspondant. Après quatre heures à 80°C, la réaction est totale et conduit au produit **21** avec un bon rendement (éq. 7).



Cet alcool silicié est stable à condition de le conserver à l'abri de toute trace d'humidité, par contre il n'est pas stable thermiquement et il subit une légère décomposition en le distillant à 170°C / 0.02 mmHg.

Dans le cas du siloxane cyclique, l'addition de quatre équivalents d'undéc-10-énol donne après une heure à température ambiante et 30 minutes à 40°C le produit silicié **22**, attendu sous forme d'un gel blanc (éq. 8). Le traitement par du pentane permet d'éliminer l'undéc-10-énol résiduel. Il est cependant peu soluble dans les solvants usuels et a été caractérisé par RMN multinoyaux et par spectrométrie de masse.



Il est intéressant de signaler qu'aucun produit secondaire résultant, par exemple d'une ouverture du cycle par le groupement OH qui présente un caractère acide modéré [24], n'a été observé au cours de cette réaction.

II.1.3. Analyses physico-chimiques:

Ces nouveaux siloxanes ont été parfaitement caractérisés par voie physico-chimique: RMN multinoyaux, par IR et par spectrométrie de masse.

- RMN du proton:

En RMN du proton, on observe tout d'abord la disparition des protons éthyléniques, ce qui confirme l'hydrosilylation totale de la double liaison. De plus, ces siloxanes comportent plusieurs groupements caractéristiques (Tableau 1). La présence d'un triplet à 0.46 ppm pour **19**, 0.44 ppm pour **20**, 0.47 ppm pour **21** et 0.45 ppm pour le composé **22** correspondant au groupement CH₂-Si montre que l'addition se fait bien sur le carbone terminal.

Pour les dérivés siliciés **19** et **20**, l'observation d'un seul singulet correspondant au groupement méthoxyle à respectivement 3.62 ppm et 3.59 ppm ainsi que la présence également d'un seul signal pour le groupement CH₂ en α du groupe ester, sous la forme de triplet à 2.26 ppm pour **19** et 2.23 ppm pour **20** confirment la formation d'un seul type de produit d'addition.

Dans le cas des polyalcools siliciés **21** et **22**, le groupement CH₂OH donne également un seul triplet respectivement à 3.61 et 3.57 ppm.

- RMN du carbone:

La RMN du carbone a montré dans chaque cas un seul signal correspondant au groupement CH₂-Si entre 17.14 et 18.39 ppm. On observe aussi un seul pic correspondant au groupement carbonyle dans le cas des esters et un seul signal du groupement CH₂-OH dans le cas du produit **21** et **22** (Tableau 1). Ceci montre que toutes ces réactions d'hydrosilylation sont sélectives.

- RMN du silicium:

La RMN du silicium est un excellent outil pour la caractérisation de ces EMAG siliciés et de leurs alcools correspondants.

Dans le cas des siloxanes cycliques, on observe bien la disparition du signal caractéristique du groupement (CH₃SiH-O) à - 35 ppm du réactif de départ et l'apparition d'un signal à - 20.23 ppm pour le polyester **20** et à -21.95 ppm dans le cas du polyalcool silicié **22**. Ces déplacements chimiques sont caractéristiques des silicones ayant un silicium lié à deux carbones [25].

Pour les composés linéaires **19** et **21**, les déplacements chimiques sont très proches avec des valeurs respectives de 7.21 et 7.23 ppm. Ces valeurs sont en accord avec les déplacements chimiques des siloxanes [25] et montrent que les fonctions ester et alcool sont trop éloignées pour modifier l'environnement de l'atome de silicium par exemple par complexation O→Si.

- Infrarouge:

En infrarouge, le carbonyle des esters siliciés absorbe entre 1739 et 1742 cm⁻¹ ce qui correspond aux bandes d'adsorption classiques des groupements esters confirmant l'absence d'interaction de l'oxygène du carbonyle avec le silicium. On observe également une bande entre 1066 et 1123 cm⁻¹ caractéristique de la vibration du groupement Si-O-Si.

	RMN ¹ H				RMN ¹³ C			RMN ²⁹ Si	IR	
	CH ₂ -Si	CH ₂ -CO	OCH ₃	CH ₂ -OH	CH ₂ -Si	OCH ₃	CH ₂ -OH	δ (Si)	v (CO)	v (Si-O-Si)
19	0.46	2.26	3.62	-	18.41	51.41	-	7.21	1739	1083
20	0.44	2.23	3.59	-	17.14	51.33	-	- 20.23	1742	1100 - 1123
21	0.47	-	-	3.61	18.39	-	62.80	7.23	-	1066
22	0.45	-	-	3.57	17.19	-	63.11	-21.95	-	1081

Tableau 1 : Caractéristiques spectrales des produits siliciés.

- Spectrométrie de masse:

La spectrométrie de masse est une technique largement utilisée pour caractériser et identifier les EMAG. Un ester méthylique d'acide gras se fragmente en commençant par la perte classique du groupement alkoxyde de la fonction ester, ensuite la fragmentation de la

chaîne carbonée et le réarrangement de Mc Lafferty qui conduit dans la plupart des cas au pic de base ^[26].

Les pics moléculaires des produits siliciés précédemment synthétisés ne sont pas observés en impact électronique. Dans le cas du produit **19**, à côté de la perte du groupement méthoxyle, nous observons un deuxième type de fragmentation correspondant aux coupures des liaisons silicium-carbone: tout d'abord perte du groupement méthyle puis perte d'une chaîne alkyle qui donne le pic de base. Ce même type de fragmentation est obtenu également pour l'alcool silicié **21**. Pour les produits **20** et **22**, seule la technique d'ionisation chimique a permis d'obtenir un pic de masse ($M + 18$) qui correspond à l'ionisation par une molécule de NH_4^+ ce qui confirme les structures proposées.

II. 2. Hydrogermylation:

Il n'existe à notre connaissance aucun travail portant sur l'hydrogermylation des esters méthyliques d'acides gras malgré l'intérêt que suscitent les composés germaniés dans des domaines aussi variés que l'optique, l'électronique et le médical. On peut signaler par exemple les propriétés semi-conductrices de polymères organométalliques à l'état dopé ou non dopé ^[27] et les activités anticancéreuse, antitumorale et antimicrobienne de certains dérivés germaniés ^[28]. Les EMAG germaniés pourraient constituer d'excellents précurseurs de matériaux à propriétés diverses d'autant plus qu'en général les composés du germanium sont très peu toxiques ^[2].

Les réactions d'hydrogermylation peuvent s'effectuer sous initiation radicalaire ou sous catalyse par les métaux de transition. Cela dépend essentiellement de la nature de la polarité de la liaison germanium-hydrogène ^[29]. Par exemple l'addition des trialkylgermanes, dans lesquels l'hydrogène présente un caractère hydrure, a été toujours catalysée par les métaux de transition comme H_2PtCl_6 ^[2] et le catalyseur de Wilkinson $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ^[30]. Par contre l'addition des triarylgermanes (liaison germanium-hydrogène apolaire) est moins sensible à ces catalyseurs et se fait plus facilement sous initiation radicalaire (UV, AIBN, peroxyde) ^[31] et elle est totalement bloquée en présence d'inhibiteur comme le galvinoxyle.

L'addition radicalaire des hydrogermanes sur une double liaison terminale est dans la plupart des cas une addition anti-Markownikov. Cette régiospécificité peut être expliquée par

la fixation du groupement germanié sur le carbone terminal avec formation d'un radical secondaire plus stable (Schéma 2).

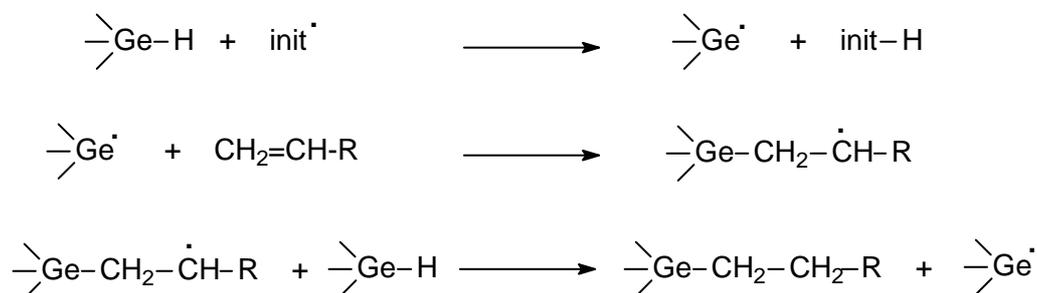


Schéma 2: Le mécanisme radicalaire en chaîne de l'hydrogermylation.

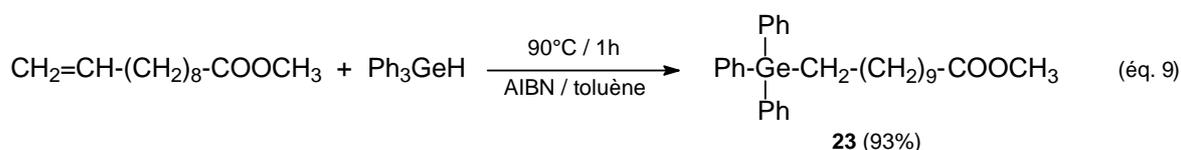
Dans ce paragraphe, nous allons développer les réactions d'hydrogermylation de deux EMAG: l'undéc-10-énoate et l'oléate de méthyle qui présente une double liaison interne et de leurs alcools correspondants par des phénylhydrogermanes $\text{Ph}_n\text{GeH}_{4-n}$.

II.2.1. Hydrogermylation de l'undéc-10-énoate de méthyle:

Des études récentes effectuées par notre groupe ont montré qu'un initiateur radicalaire comme l'AIBN ou la séquence d'initiation radicalaire (SIR) ^[32] étaient très efficaces dans les réactions d'additions des phénylgermanes sur les insaturations éthyléniques terminales ou internes ce qui nous a amené à les utiliser comme initiateurs radicalaires pour la suite de ce travail.

- Cas du triphénylgermane Ph_3GeH :

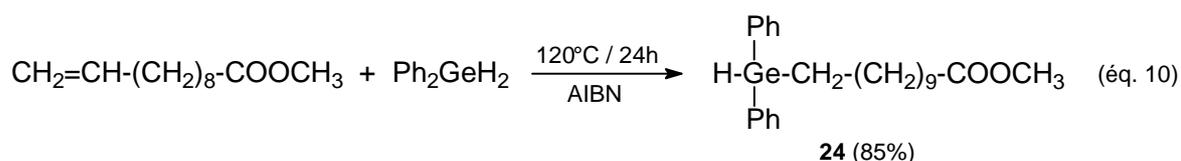
La réaction du triphénylgermane avec l'undéc-10-énoate de méthyle dans le toluène en présence d'AIBN conduit, après une heure à 90°C, à un seul produit résultant d'une addition de type anti-Markownikov avec un bon rendement (éq. 9). Cette réaction est sélective, comme dans le cas de l'hydrosilylation et se fait exclusivement sur l'insaturation éthylénique.



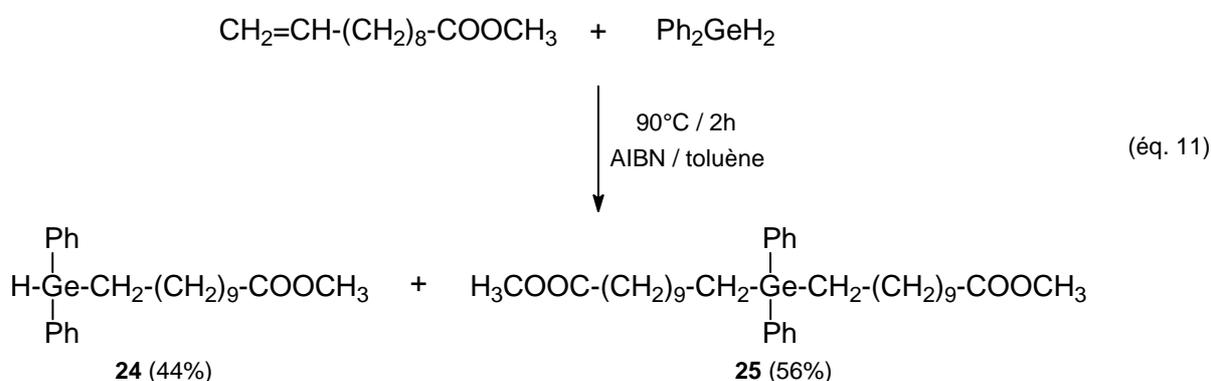
- Cas du diphénylgermane Ph₂GeH₂:

Dans le cas du diphénylgermane deux modes opératoires ont été suivis: le premier en utilisant la technique de tube scellé sans solvant, le second se fait en solution en utilisant le toluène comme solvant.

En utilisant le premier procédé, l'addition du diphénylgermane à une quantité stoechiométrique d'undéc-10-énoate de méthyle, en présence d'AIBN conduit à l'obtention du produit de mono-hydrogermylation **24** avec un très bon rendement (éq. 10).



Par contre, la même réaction mais cette fois-ci en utilisant le toluène comme solvant est moins sélective et conduit à un mélange de deux produits d'addition. L'analyse du mélange réactionnel par RMN du proton montre la formation de 44% de produit de mono-addition et de 56 % de celui de di-addition (pourcentages relatifs) (éq. 11).



Au niveau de la di-addition, les résultats sont très différents. Alors que l'action de deux équivalents d'ester sur le diphénylgermane à 120°C en présence d'AIBN (voie (a) Schéma 2) ne conduit qu'au produit de mono-addition **24**, la même réaction effectuée dans le toluène permet d'obtenir le composé de dihydrogermylation seulement après deux heures à 90°C (voie (b)) avec un bon rendement (87%).

Ce même produit de di-addition **25** est obtenu également après 48 heures de chauffage à 150°C en utilisant une séquence d'initiation radicalaire en l'absence de solvant (voie (c)) avec un rendement de 72%.

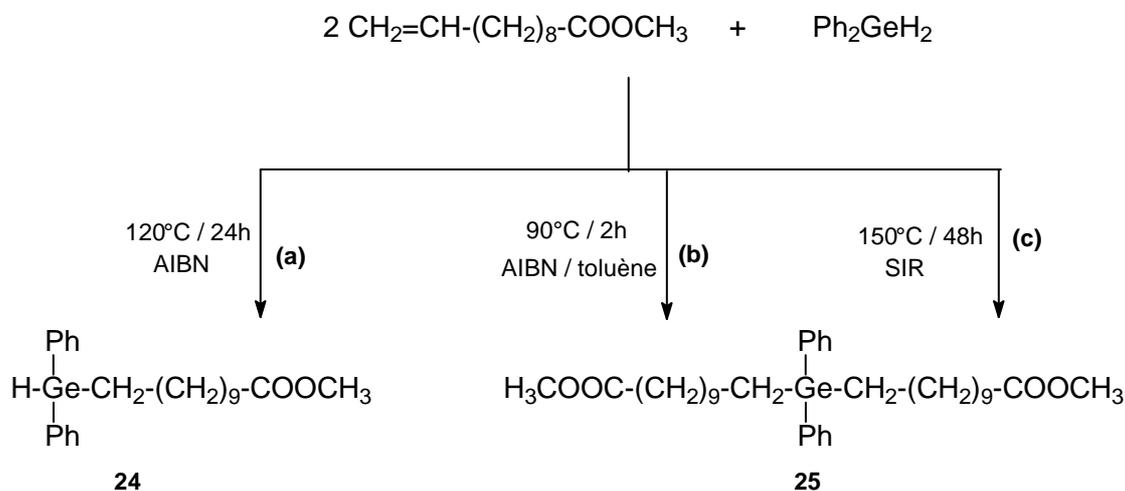


Schéma 2: Hydrogermylation de l'undéc-10-énoate de méthyle par Ph₂GeH₂.

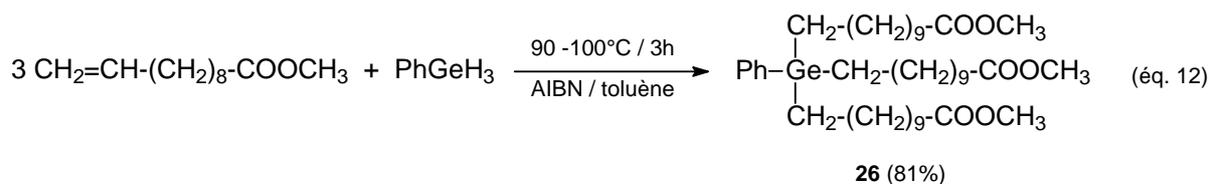
La séquence d'initiation radicalaire utilisée est un mélange de trois initiateurs chimiques: AIBN, peroxyde de *tert*-butyle et benzoate de *tert*-butyle. Ces derniers présentent des séquences thermiques d'activité différentes. Cette séquence permet une activation radicalaire continue dans une plage de température allant de 60 à 150°C. En faisant augmenter la température du milieu réactionnel progressivement dans cette gamme on permet à chaque hydrure métallique de réagir dans ses conditions optimales, en présence d'une formation continue de radicaux, tout au long de la réaction et par conséquent un meilleur rendement d'hydrométallation.

Cependant l'utilisation d'un solvant semble jouer un rôle très important dans ces réactions d'hydrogermylation. Il rend le milieu réactionnel plus homogène ce qui facilite vraisemblablement la génération et la réactivité des radicaux formés au cours de la réaction. Nous avons utilisé par la suite cette méthode d'accès car elle conduit à de bons rendements et est plus facile à mettre en œuvre.

D'autre part, nous avons choisi le toluène comme solvant grâce à sa grande neutralité vis-à-vis des radicaux centro-métallés contrairement aux solvants oxygénés qui peuvent conduire à la formation des produits secondaires comme des oxydes.

- Cas du phénylgermane PhGeH₃:

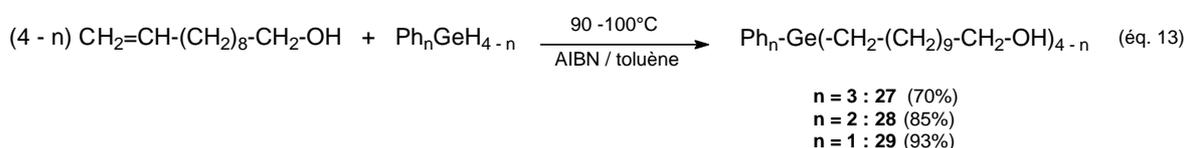
Nous avons fait réagir le phénylgermane avec trois équivalents d'undéc-10-énoate de méthyle dans le toluène en présence d'AIBN. Après deux heures à 90°C, l'analyse du mélange réactionnel montre la formation partielle du produit de trihydrogermylation **26** et la présence de l'ester de départ, une heure supplémentaire à 100°C conduit à une hydrométallation totale (éq. 12).



Ces esters germaniés sont obtenus sous forme de liquides transparents plus ou moins visqueux. Ils ont pu être purifiés par distillation sous pression réduite entre 116 et 260°C, sans aucune réaction de dégradation, ce qui montre leur stabilité thermique. Par contre ces précurseurs sont sensibles à l'hydrolyse c'est pour cette raison qu'ils doivent être manipulés et conservés sous atmosphère d'argon.

II.2.2. Hydrogermylation de l'undéc-10-énol:

Nous avons étendu cette étude à d'autres motifs comme l'undéc-10-énol dans le but de préparer de nouveaux précurseurs germaniés hydroxylés. Pour cela, nous avons réalisé des réactions d'addition de trois hydrogermanes Ph₃GeH, Ph₂GeH₂ et PhGeH₃ sur la double liaison. Nous avons pu ainsi accéder à une nouvelle famille de polyalcools germaniés **27**, **28** et **29** avec de bons rendements (éq. 13).



Ces réactions d'hydrogermylation sont sélectives et les produits d'addition qui en résultent correspondent à une addition éthylénique de type anti-Markownikov sans aucune compétition avec la fonction alcool.

Il faut noter que ces alcools germaniés sont obtenus avec une très bonne pureté (> 95%). Mais ils présentent une stabilité thermique plus faible par rapport aux esters correspondants. Au cours de la distillation, ils se décomposent partiellement. Par exemple, le produit **29** donne à 180°C / 0.08 mm Hg un gel noir insoluble dans les solvants usuels.

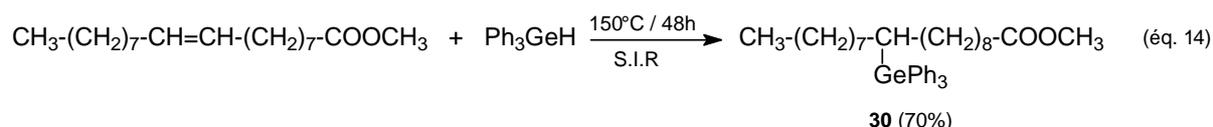
II.2.3. Hydrogermylation de l'oléate de méthyle:

Nous avons pu montré précédemment qu'il était possible d'accéder facilement à une série d'esters et d'alcools germaniés comportant une longue chaîne et le fragment organométallique en position terminale. La position de ce fragment peut jouer un rôle important au niveau de la copolymérisation en particulier pour les interactions entre chaînes (effet "stacking"). Nous avons donc tenté de fixer ces motifs germaniés en position centrale en utilisant pour cela comme réactif de départ l'oléate de méthyle.

Ces réactions sont beaucoup plus difficiles et nécessitent des conditions opératoires plus drastiques.

- Cas du triphénylgermane Ph_3GeH :

Le produit germanié **30** n'a été obtenu qu'après 48 heures de chauffage d'un mélange de triphénylgermane et d'oléate de méthyle à 150°C sous séquence d'initiation radicalaire (éq. 14).

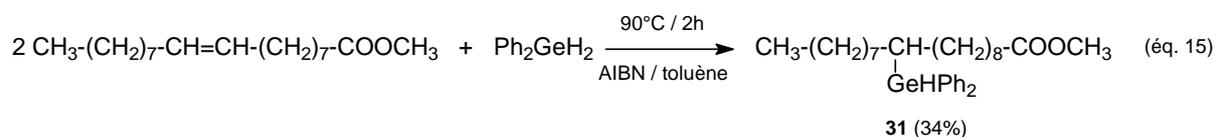


Ce produit a été isolé pur après distillation avec un rendement de 70%, l'ensemble des analyses physico-chimiques montre la formation d'un seul isomère résultant de l'addition du germanium sur le carbone (C10) de l'oléate de méthyle.

- Cas du diphénylgermane Ph_2GeH_2 :

L'hydrogermylation de l'oléate de méthyle par le diphénylgermane semble encore plus complexe. En effet, l'emploi de deux équivalents d'oléate de méthyle par rapport au

diphénylgermane à 90°C en présence d'AIBN dans le toluène n'a conduit qu'à 34% du produit de mono-addition (éq. 15).

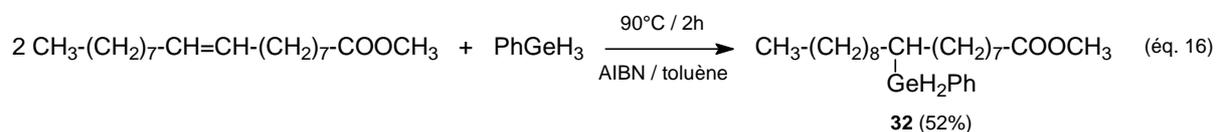


La séquence d'initiation radicalaire et l'élévation de la température jusqu'à 150°C n'ont pas amélioré ce pourcentage au contraire on n'obtient que 25% du produit **31** à coté de l'oléate de départ et d'autres produits résultant probablement d'une isomérisation de la double liaison.

Dans aucun des cas, nous n'avons pu détecter de formation du produit de di-addition. Cela est dû vraisemblablement à la faible réactivité de la double liaison interne de l'oléate de méthyle et l'instabilité des radicaux germaniés formés au cours de la réaction. De plus, le diphénylgermane est moins stable que son analogue triphénylé. Il peut se décomposer thermiquement sous initiation radicalaire en triphénylgermane et phénylgermane^[31] ce qui peut expliquer la diminution du rendement.

- Cas du phénylgermane PhGeH₃:

Le phénylgermane moins encombré aurait pu se révéler plus réactif. En fait, comme précédemment, l'action de cet hydrogermane sur deux équivalents d'oléate de méthyle en présence d'AIBN à 90°C ne conduit qu'à la formation du produit de mono-addition **32** avec cependant un meilleur rendement (52%) (éq. 16).

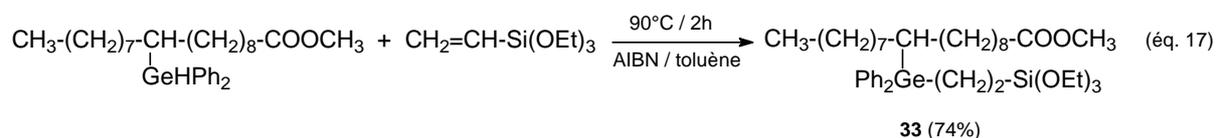


Dans ce cas également, lorsque nous utilisons des conditions opératoires plus "dures" (température plus élevée, mélange d'initiateurs radicalaires) nous observons des réactions secondaires de décomposition des produits germaniés et d'isomérisation de la double liaison de l'oléate sans amélioration du rendement.

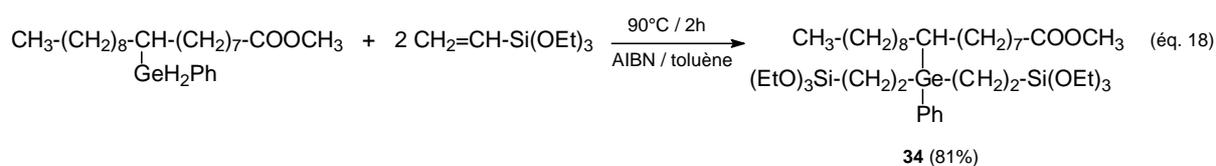
L'absence de formation de composé de di- ou tri-addition pourrait s'expliquer par l'augmentation du caractère hydrure des hydrogènes restants due à l'introduction d'un groupement EMAG à effet inductif donneur, ce qui défavorise la rupture homolytique de cette liaison.

Ces liaisons hydrogène-germanium conservent cependant une certaine réactivité vis-à-vis de la double liaison externe très réactive du triéthoxyvinylsilane. Cela nous a permis de préparer des EMAG hétérométallés comportant à la fois un groupement germanié et un silicié.

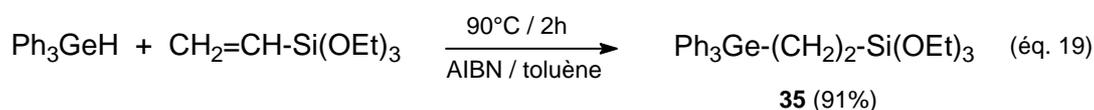
L'addition du triéthoxyvinylsilane au produit **31** a été réalisé en présence d'AIBN. Après deux heures à 90°C, l'analyse du mélange réactionnel par RMN du proton montre une réaction d'hydrogermylation totale, et la présence caractéristique d'une chaîne carbonée comprenant un groupement triéthoxysilane (éq. 17).



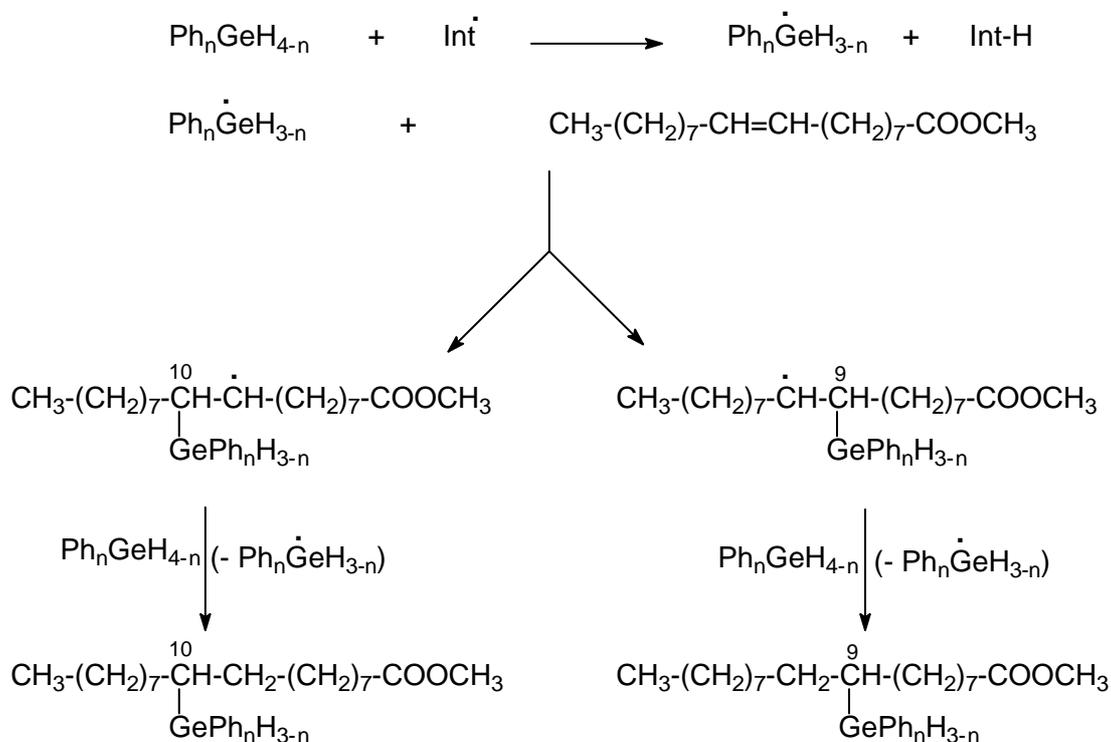
En suivant le même procédé, nous avons tenté l'addition de deux équivalents de triéthoxyvinylsilane sur le produit **32**. Après deux heures à 90°C en présence d'AIBN, l'analyse du mélange réactionnel par RMN du proton montre la formation de 81 % du produit attendu (éq. 18).



Ces composés β -siliciés **33** et **34** ne sont pas stables thermiquement. Il n'a pas été possible de les isoler purs par distillation, mais nous avons pu les caractériser par voie physico-chimique par comparaison au cas simple du dérivé **35** obtenu par addition du triphénylgermane sur le triéthoxyvinylsilane (éq. 19).



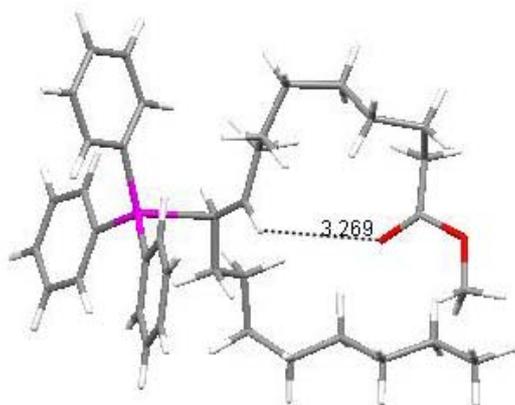
Dans ces réactions d'hydrogermylation de l'oléate de méthyle, le groupement germanié peut se fixer sur les carbones C9 ou C10 comme le montre le mécanisme détaillé ci-dessous:



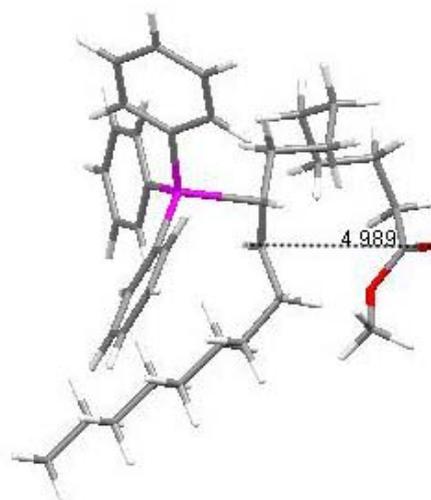
La régiospécificité de ces réactions dépend de la stabilité des radicaux intermédiaires. Des travaux antérieurs réalisés par notre groupe ^[6, 4] ont montré que, dans les cas de l'hydrosilylation de l'oléate de méthyle par le trichlorosilane et le phényldichlorosilane, le radical 10-silicié est le plus stable ($\Delta E = 2.34$ et 2.20 Kcal / mole respectivement) et que la réaction est régiospécifique dans les deux cas.

Si dans le cas du triphénylgermane, les caractéristiques physico-chimiques du produit d'addition nous ont permis de définir la position du groupement germanié (C10), cela n'a pas été possible pour les diphenyl et phénylgermanes.

Nous avons réalisé des calculs théoriques semi-empiriques (PC Spartan) ^[33] des stabilités relatives et des distributions de spin dans le cas de chaque intermédiaire radicalaire α -germanié. Les résultats sont donnés dans les figures 1, 2 et 3 et le tableau 2.

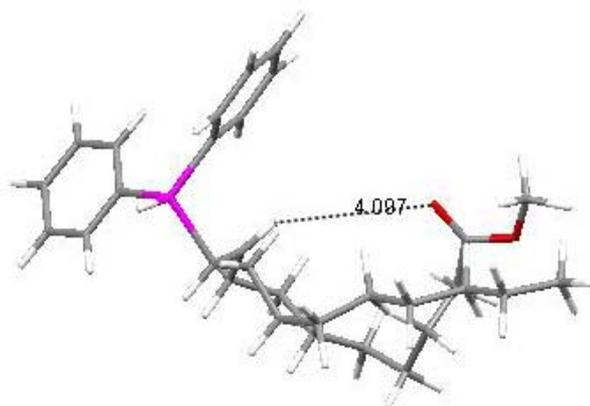


Radical 10-triphénylgermanié

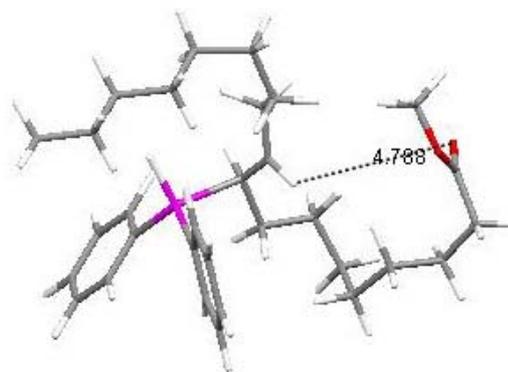


Radical 9-triphénylgermanié

Figure 1: Conformations les plus stables des deux radicaux 10- et 9-triphénylgermanié.



Radical 10-diphénylgermanié



Radical 9-diphénylgermanié

Figure 2: Conformations les plus stables des deux radicaux 10- et 9-diphénylgermanié.

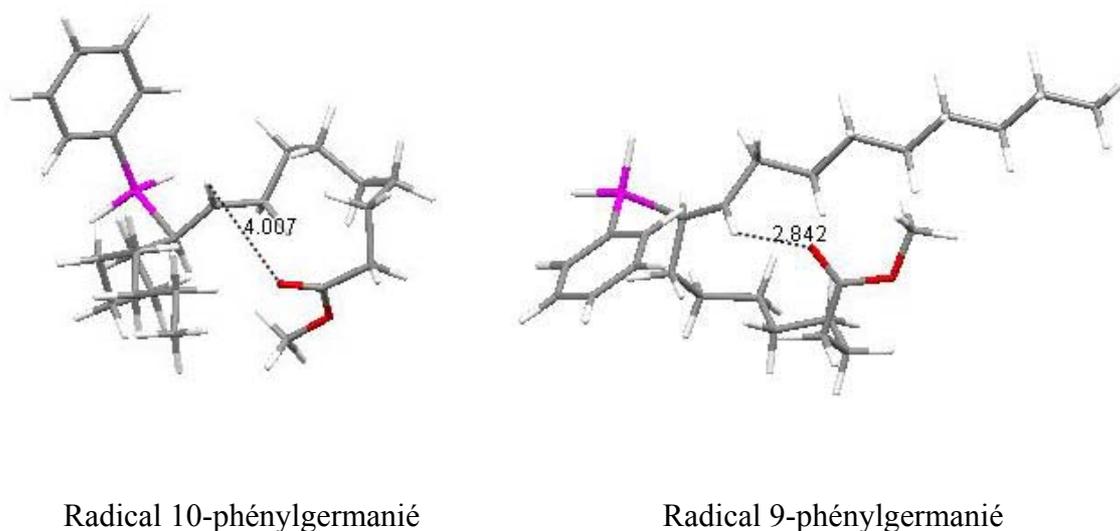


Figure 3: Conformations les plus stables des deux radicaux 10- et 9-phénylgermanié.

	Energie relative (kcal/mol)		ΔE (C9 / C10) (kcal/mol)	d(C-H → O=C) (Å)	
	Ge-C9	Ge-C10		Ge-C9	Ge-C10
Ph ₃ Ge	-72.765	-72.550	0.785	4.988	3.270
Ph ₂ GeH	-90.912	-92.138	1.226	4.788	4.096
PhGeH ₂	-107.862	-105.738	-2.124	2.842	4.007

Tableau 2: Energies relatives et distances entre l'hydrogène du centre radicalaire et l'oxygène du carbonyle des différents radicaux possibles.

La différence d'énergie entre les radicaux 9- et 10-germaniés est très faible pour les tri- et di-phénylgermanes, le radical C10 est plus stable avec une différence d'énergie de 0.785 et de 1.226 kcal/mol. Par contre, c'est le radical C9 qui paraît le plus stable dans le cas du phénylgermane avec un $\Delta E = -2.124$ kcal/mol.

Ces différences d'énergie de stabilité bien que faibles sont généralement suffisantes pour différencier la réactivité des radicaux primaires, secondaires et tertiaires lors de la propagation en chaîne de la réaction radicalaire (ΔE (stabilisation Et / *iso*-Pr / *tert*-Bu) = 2 à 7 KJ/mole)^[34] et sont généralement suffisantes pour entraîner des régiosélectivités.

Dans tous les cas, il faut noter que les radicaux les plus stables correspondent à des Conformations dans lesquelles l'interaction entre l'hydrogène du centre radicalaire et l'oxygène du carbonyle est la plus favorable. Dans le cas du radical 9-phénylgermanié la distance H--O est la plus faible (2.842 Å) mais reste cependant au dessus des valeurs des liaisons hydrogènes intramoléculaires (< 2.68 Å) [35].

Cette interaction chélatante est rendue possible par le caractère fortement électropositif de l'hydrogène du radical (0.128) comparativement aux hydrogènes moléculaires voisins (0.063 - 0.095) (Figure 4). Cette charge positive est induite par la redistribution électronique sur les noyaux aromatiques liés au germanium (Figures 5, 6 et 7).

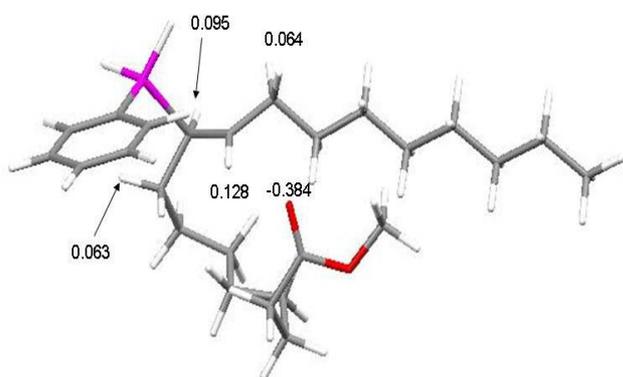


Figure 4 : Répartition des charges dans le cas du Radical 9-phénylgermanié.

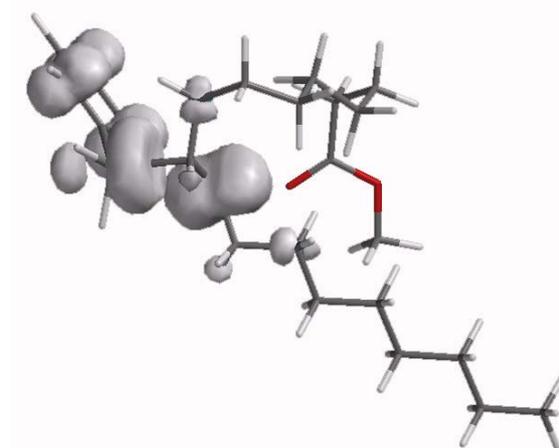


Figure 5 : Localisation de la densité de spin dans le cas du Radical 9-phénylgermanié.

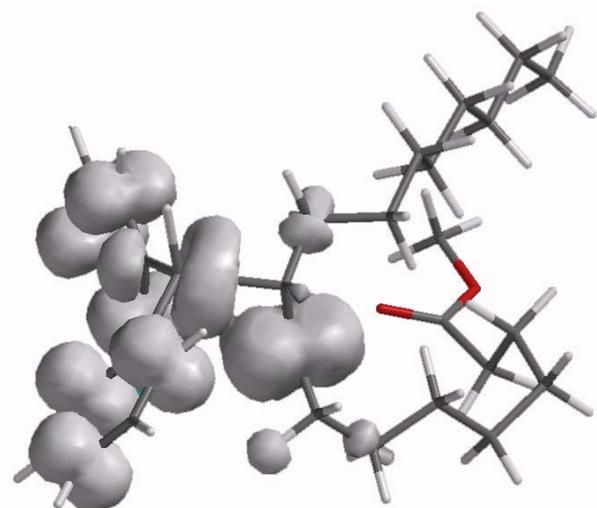


Figure 6 : Localisation de la densité de spin dans le cas du Radical 10-diphénylgermanié.

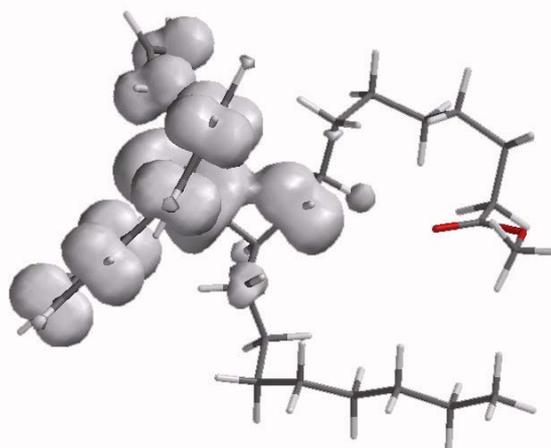


Figure 7 : Localisation de la densité de spin dans le cas du Radical 10-triphénylgermanié.

Cette interaction chélatante carbonyle/radical reste cependant dépendante de la flexibilité de la chaîne carbonylée portant le centre radicalaire. En l'absence d'intervention d'autres facteurs, c'est donc la chaîne carbonée la plus longue séparant le radical du carbonyle qui sera la plus favorable permettant une approche maximale des centres chélatants. Dans ce cas, la fixation du germanium en position C9 sera favorisée, ce qui est observé dans l'hydrogermylation par le phénylgermane.

On observe au contraire que lorsqu'un effet stérique intervient, comme dans le cas des groupements Ph_2HGe et Ph_3Ge , celui-ci rend la chaîne carbonylée portée par le radical moins mobile et on observe alors que c'est la fixation du germanium en position C10 qui permet l'interaction entre l'hydrogène du centre radicalaire et le carbonyle la plus favorable (Tableau 2).

II.2.4. Hydrogermylation de l'octadéc-8-èn-1-ol:

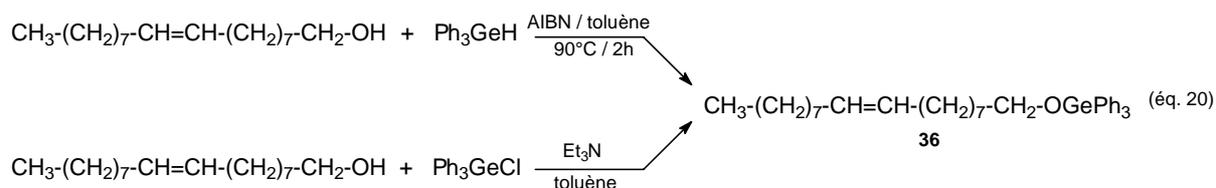
Pour terminer cette étude, nous avons développé les réactions d'hydrogermylation de l'octadéc-8-èn-1-ol.

- Cas du triphénylgermane Ph_3GeH :

L'hydrométallation de l'octadéc-8-èn-1-ol par le triphénylgermane a été réalisée en utilisant les conditions opératoires usuelles: AIBN, le toluène comme solvant et une température de 90°C . L'analyse du mélange réactionnel par RMN du proton indique bien la disparition du signal δGeH du germane mais également la présence des signaux éthyléniques de l'insaturation carbone-carbone de l'alcool de départ. De plus, on observe la présence inattendue d'un signal à 3.63 ppm très voisin de celui du $\delta\text{CH}_2\text{-OH}$ de l'alcool de départ à 3.59 ppm.

Les résultats laissent penser que la réaction d'hydrogermylation de la double liaison carbone-carbone n'a pas eu lieu mais par contre, qu'une réaction inattendue de déhydrocondensation avec la fonction alcool s'est produite avec la formation de dérivé O-germanié (éq. 20).

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons synthétisé ce composé par une autre voie: une réaction de déshydrochloration entre le triphénylchlorogermane et l'alcool octadéc-8-èn-1-ol en présence de triéthylamine. Le produit O-germanié **36** ainsi obtenu présente bien en RMN du proton un signal $\delta\text{CH}_2\text{-O}$ à 3.63 ppm identique à celui observé précédemment.



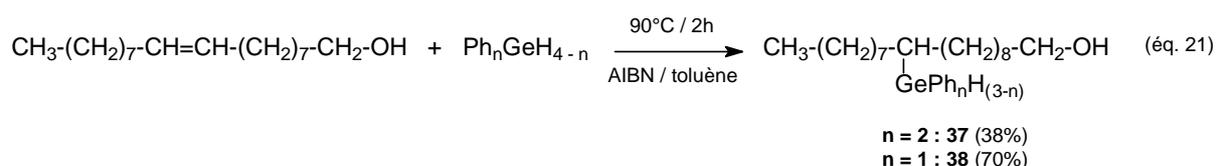
Il faut signaler qu'il existe très peu d'exemples de réaction de déhydrocondensation à partir de Ph_3GeH . Parmi eux, on peut citer la réaction avec le butan-2-èn-1-ol catalysée par du cuivre "réduit" [36]. Ces réactions sont en général observées avec les trialkylgermanes qui présentent un caractère hydruure plus marqué $\text{Ge}^{\delta+}\text{-H}^{\delta-}$.

Dans notre cas, la faible réactivité de la double liaison interne d'une part et probablement l'encombrement stérique autour du germanium d'autre part, pourraient expliquer cette différence de réactivité.

En effet, lorsque le nombre de substituants phénylés autour du germanium diminue, cas du diphenylgermane et du phénylgermane, la réaction d'hydrogermylation devient à nouveau prépondérante.

- Cas du diphenylgermane et du phénylgermane:

L'addition de ces deux germanes sur l'octadéc-8-èn-1-ol conduit aux produits de mono-addition **37** et **38** avec des rendements respectifs de 38 et 70 % quelle que soit la stoechiométrie utilisée (éq. 21)



Ces alcools C-germaniés sont toujours obtenus avec des traces d'alcool de départ qu'il est impossible d'éliminer par distillation.

II.2.5. Caractérisation physico-chimique:

Tous ces nouveaux produits ont été parfaitement caractérisés par voie physico-chimique. Les principales caractéristiques RMN sont rassemblées dans le tableau 3.

- RMN du proton:

Dans le cas des esters, les spectres de RMN du proton de ces dérivés font apparaître un seul triplet correspondant au groupement CH₂-CO entre 2.21 et 2.36 ppm ce qui exclut l'addition du groupe germanié sur le carbonyle de la fonction ester. Dans le cas de l'undéc-10-énoate de méthyle et de l'undec-10-énol, la présence d'un seul triplet entre 0.88 et 1.49 ppm correspondant au CH₂Ge prouve bien que l'addition se fait sur le carbone terminal (Tableau 3).

Dans le cas des dérivés germaniés **31** et **37**, on observe la disparition du signal à 5.16 ppm correspondant au groupement GeH₂ du diphenylgermane de départ avec l'apparition d'un doublet avec une constante de couplage $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz entre 4.99 et 5.09 ppm correspondant au groupement GeH. Ce même résultat a été observé pour les produits **32** et **38**, la disparition du signal du groupement GeH₃ du phenylgermane à 4.25 ppm et l'apparition d'un signal à 4.32 et 4.33 ppm correspondant au groupement GeH₂ des deux produits. Ces résultats confirment que seule la monohydrométallation a lieu dans les cas de l'oléate de méthyle et de son alcool correspondant.

Pour les produits **33** et **34**, on note la disparition des signaux correspondant aux groupements GeH et GeH₂ respectivement des produits germaniés **31** et **32** et les protons éthyléniques du triéthoxyvinylsilane ce qui montre que l'hydrométallation est totale dans les deux cas. En plus, la présence d'un triplet à 1.13 ppm et d'un quadruplet à 3.73 ppm correspondant respectivement au CH₃ et CH₂ du groupement éthoxyle, avec une constante de couplage $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, confirme la présence du groupement triéthoxysilyle.

Les protons des groupements CH₂-Ge et CH₂-Si ne sont pas équivalents et donnent un système complexe (Figure 8).

Des irradiations sélectives des groupements CH₂Ge puis CH₂Si ainsi que des expériences de RMN 2D n'ont pas permis de résoudre totalement ce système qui serait proche d'un système AA'XX' plus dégénéré.

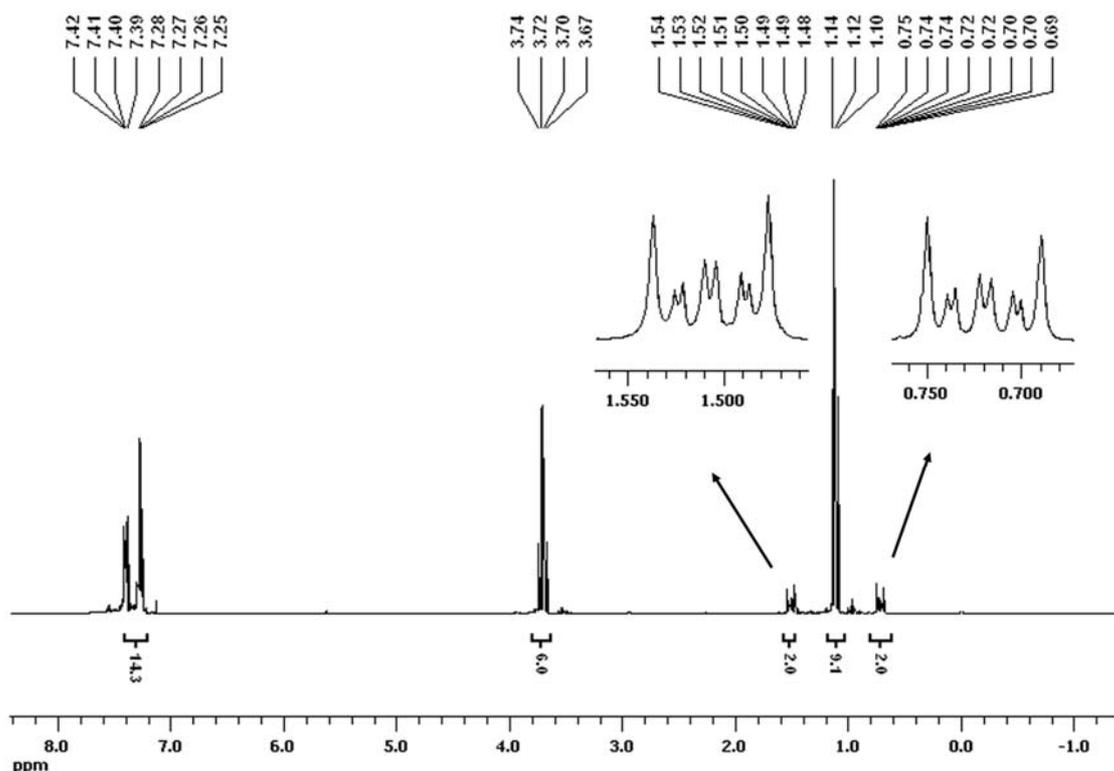


Figure 8: Spectre de RMN du proton du 1-triphénylgermyl -2- triéthoxysilylthane **35**

- RMN du carbone:

Dans tous les cas, la disparition des carbones éthyléniques et la présence d'un seul signal du carbone lié au germanium $\text{CH}_2\text{-Ge}$ ou CH-Ge (sauf pour le produit **32**) montre bien l'obtention d'un seul isomère d'addition. Dans le cas des alcools, la présence d'un seul signal du groupement $\text{CH}_2\text{-OH}$ (excepté le cas du triphénylgermane) et d'un seul méthoxyle dans le cas des esters confirme que l'addition ne se fait ni sur la fonction alcool ni sur le carbonyle de la fonction ester.

Il faut noter également un effet de blindage des carbones $\text{CH}_2\text{-M}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$) dans le cas des produits germaniés β -siliciés **33**, **34** et **35** par rapport à un $\text{CH}_2\text{-Ge}$ ou $\text{CH}_2\text{-Si}$ classique. Ce blindage est dû vraisemblablement aux effets en α et en β des deux métaux.

- RMN du silicium:

La RMN du silicium a permis de confirmer la formation des dérivés β -siliciés **33**, **34** et **35** par la présence des signaux entre -45.88 et -45.78 ppm caractéristiques des alkyltriéthoxysilanes.

	RMN ¹ H				RMN ¹³ C		
	CH ₂ -Ge / CH-Ge	CH ₂ -CO	CH ₂ -OH	H-Ge	C-Ge	OCH ₃	CH ₂ -OH
23	1.14-1.53	2.22	-	-	14.03	51.56	-
24	1.43	2.36	-	5.11	13.57	51.55	-
25	1.32-1.35	2.21	-	-	13.32	51.49	-
26	0.88	2.23	-	-	12.96	51.41	-
27	1.17-1.48	-	3.58	-	14.05	-	63.14
28	1.36	-	3.56	-	13.27	-	63.07
29	0.89	-	3.57	-	12.93	-	62.85
30	1.27	2.32	-	-	27.75	51.54	-
31	1.28	2.32	-	5.07	27.58	51.45	-
32	1.28	2.22	-	4.32	27.13, 27.17	51.38	-
33	1.10-1.27 (CH) 1.48-1.54	2.18-2.25	-	-	26.65 (CH) 5.70	51.42	-
34	1.11-1.18 (CH) 1.47-1.58	2.20	-	-			
37	1.19	-	3.58	4.99	26.53	-	61.94
38	1.17	-	3.54	4.33	27.18	-	62.90

Tableau 3: Principales caractéristiques en RMN du proton et du carbone des produits germaniés.

- Infrarouge:

En infrarouge, on note une variation de la fréquence de vibration de valence $\nu_{\text{Ge-H}}$. En effet, l'addition d'une chaîne alkyle (groupement donneur) provoque un abaissement de cette fréquence. Par exemple, la fréquence passe de 2052 cm^{-1} pour Ph_2GeH_2 à 2030 , 2023 et 2027 cm^{-1} pour les produits **24**, **31** et **37** et de 2071 cm^{-1} pour PhGeH_3 à 2041 et 2039 cm^{-1} respectivement pour les produits **32** et **38** (Tableau 4). Ces résultats sont en accord avec les déplacements vers les champs forts des signaux des groupements GeH et GeH_2 de ces

produits en RMN du proton ^[31]. Les bandes du carbonyle et du groupement OH restent inchangées.

	Ph₂GeH₂	PhGeH₃	24	31	32	37	38
v (Ge-H)	2052	2071	2030	2023	2041	2027	2039

Tableau 4: Caractéristiques infrarouge des produits germaniés v (GeH).

- Spectrométrie de masse:

Les spectres ont été réalisés sous impact électronique. Les pics moléculaires, (M - 1) ou (M + 1) sont généralement observés. Après la perte du groupement méthoxyle dans le cas des esters, suit l'expulsion d'une chaîne alkyle qui donne le pic de base dans le cas des produits germaniés de l'undéc-10-énoate de méthyle et de l'alcool correspondant, puis les pertes successives des autres chaînes alkyles et des phényles portés par le germanium.

Pour le composé **30**, on note la présence du fragment correspondant à (CH(GePh₃))(CH₂)₈COOMe) caractéristique d'une hydrométallation en C10. Par contre aucune fragmentation, qui pourrait indiquer la position de l'addition, dans les autres cas des insaturations internes (l'oléate et l'alcool correspondant) n'a été observée.

II.2.6. Propriétés d'auto-organisation en solution:

Nous avons ensuite essayé d'évaluer l'aptitude de ces précurseurs germaniés à s'auto-organiser en solution et à former des objets structurés. Il a été abondamment décrit dans la littérature que les molécules amphiphiles (possédant une partie hydrophile et une zone hydrophobe) peuvent, par interaction avec des molécules de solvants, induire des organisations moléculaires à l'interface de ces deux zones. Grâce à leur caractère amphiphile, les acides gras ont la capacité de former, en fonction de la nature du solvant, des micelles inverses ou des micelles directes. Les sels d'ammoniums quaternaires à longues chaînes carbonés CH₃-(CH₂)_n-N(R₃)⁺H, X⁻ (n= 10, 12, 14, 16, 18; X = Cl, Br) ont été largement utilisés comme agents structurants pour contrôler la croissance d'objets inorganiques (silice mésostructurée ^[37-39] puis extension à des oxydes inorganiques comme TiO₂ ^[40, 41], ZrO₂ ^[42], Al₂O₃ ^[43] etc...

Pour mettre en évidence les propriétés d'auto-organisation de ces précurseurs, nous avons préparé trois solutions ($C= 3.5 \cdot 10^{-8}$ mol/L) dans trois solvants différents: le DMSO et l'eau qui sont polaires, et l'heptane qui est hydrophobe et apolaire. Après 15 minutes d'agitation à température ambiante, nous avons procédé à des prélèvements et avons observé les objets formés en microscopie électronique à transmission (MET). Les résultats sont rassemblés dans le tableau 5.

	DMSO	eau	heptane
25	Sphère de 2-4 μm	---	Nanoparticules de 2 nm
28	Enchevêtrement de fibres (10 nm) constitués de nanoparticules	Agrégats de sphère (35 nm)	Sphère de 25 nm assemblé en direction linéaire
26	Sphères de 3 μm	Organisation lamellaire	Nanoparticules de 10 nm
29	Réseau fibreux de particules	Agrégats de particules (100 nm)	Agrégats de particules (60 nm)

Tableau 5: Auto- organisation des précurseurs germaniés en solution.

Différents objets moléculaires (souvent à l'échelle nanométrique) et avec des morphologies différentes (objets sphériques, nanoparticules dispersées, nanoparticules agrégées, fibres ou assemblages lamellaires) ont été obtenus. La nature du précurseur et celle du solvant ont une influence déterminante sur la structure des objets formés. Par exemple, la solution du diester **25** dans le DMSO conduit à des sphères homogènes bien dispersées et de 2 à 4 μm en taille (Figure 9). Par contre, dans l'heptane, des nanoparticules de 2 nm de taille ont été obtenues (Figure 10). Ceci semble être la conséquence de l'interaction entre les chaînes hydrophobe du diester et des molécules de solvant. En effet, l'heptane a été largement utilisé pour disperser des nanoparticules d'oxyde métallique / Acide oléique ^[44, 45]. Il est également intéressant de signaler l'obtention de sphère très homogènes en taille, en utilisant successivement le diester **25** et le triester **26** (Figures 11 et 12) dans le DMSO alors que leurs analogues (dialcool **28** (Figure 13) et trialcool **29** (Figure 14)) conduisent à des réticulations de fibres formées elles mêmes par de petites nanoparticules. Les objets sphériques obtenus dans le cas de **25** et **26** sont très homogènes en taille et en morphologie. Ceci s'est confirmé par une analyse en diffraction des rayons X sous air sélectionné (DRXAS) qui montre un commencement d'ordre. Egalement, une organisation lamellaire a été obtenue en utilisant le précurseur triester **26** dans l'eau (Figure 15). Il est connu que les répulsions entre les chaînes

hydrophobes conduisent à de telles organisations structurales. La similitude des résultats obtenus pour d'un côté **25** et **26** (objets sphériques réguliers) et **28** et **29** (enchevêtrement de fibres constitué de nanoparticules) semble indiquer l'influence en particulier de la fonction ester ou alcool sur le processus d'organisation moléculaire. Cependant, une organisation induite par des effets π « *stacking* » des groupements phényles portés par le germanium n'est pas à exclure. Plusieurs études mentionnent en effet l'implication des groupements aryles dans la structuration des matériaux hybrides organique / inorganique [46-48].

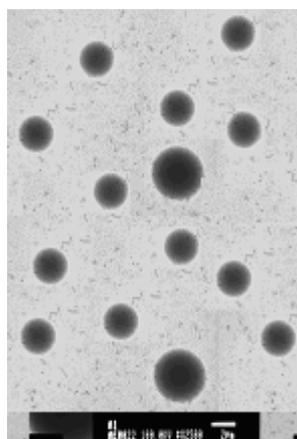


Figure 9: 25 dans DMSO

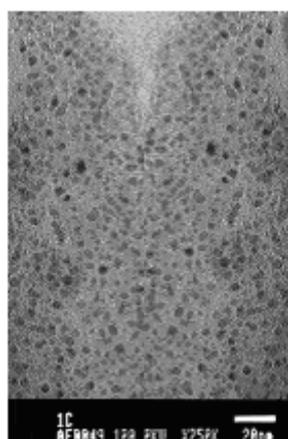


Figure 10: 25 dans heptane

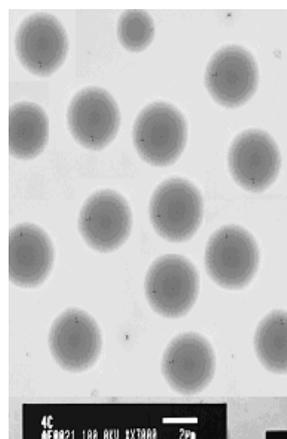


Figure 11: 26 dans DMSO

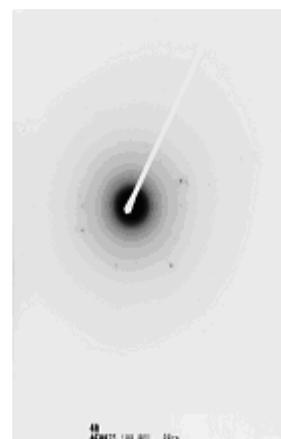


Figure 12: 26 dans DMSO

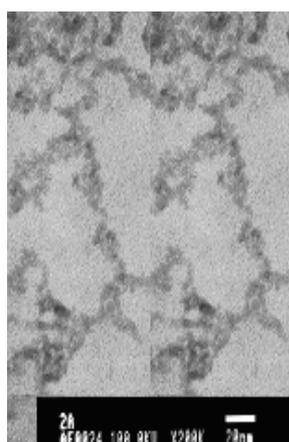


Figure 13: 28 dans DMSO

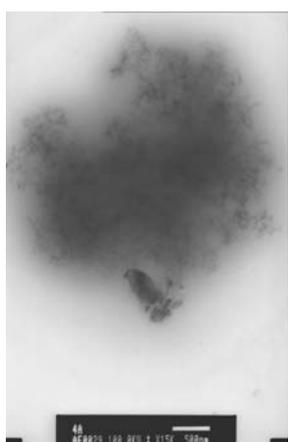


Figure 14: 29 dans DMSO

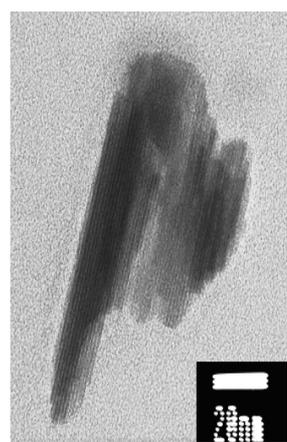


Figure 15: 26 dans l'eau

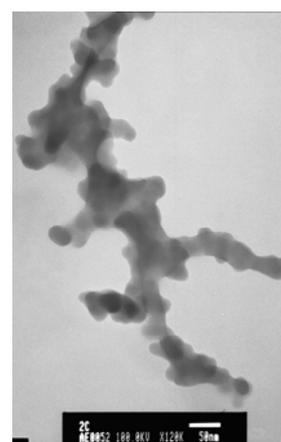


Figure 16: 28 dans heptane

Ces premiers travaux montrent que nos motifs germaniés sont de très bons agents structurants. Des études supplémentaires (diffusion de la lumière, fluorescence) demeurent

néanmoins nécessaires pour déterminer le mode d'agrégation de ces monomères. La compréhension des mécanismes régissant le processus d'agrégation serait déterminante pour l'utilisation de ces précurseurs comme unités moléculaires pour des applications potentielles en particulier pour vectoriser des médicaments et des principes actifs.

Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude d'hydrométallation (silicium, germanium) de deux esters méthyliques d'acide gras insaturés : l'undécénoate de méthyle et l'oléate de méthyle et leurs alcools correspondants.

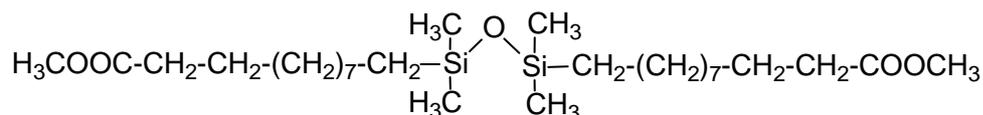
Ces réactions ont été effectuées sous catalyse par des métaux de transition (Pt) dans le cas des siloxanes (linéaire et cyclique) et sous initiation radicalaire (AIBN ou séquence d'initiation radicalaire) pour les arylgermanes. Une série de di- et poly-esters et de di- et poly-alcools siliciés et germaniés présentant des longueurs de chaînes différentes et des sites organométalliques dans diverses positions (externe et centrale) a pu être ainsi synthétisée et parfaitement caractérisée par voie physicochimique.

Les premières expériences d'auto-organisation en solution ont montré de plus que les esters et les alcools germaniés sont de très bons agents structurants avec en particulier une organisation lamellaire dans l'eau.

Signalons enfin que tous ces nouveaux précurseurs métallés seront testés dans des réactions de polymérisation comme nous le verrons dans le chapitre IV.

Partie expérimentale

Synthèse de 1,3-Bis (10-méthoxycarbonyldécyl) tétraméthylidisiloxane 19:



Un mélange d'undéc-10-énoate de méthyle (2.00 g, 10.10 mmol) et de tétraméthylidisiloxane (0.68 g, 5.07 mmol) est chauffé dans 4 ml de toluène, en présence de Pt⁰ pendant quatre heures à 80°C. Le solvant est évaporé sous pression réduite et la distillation du mélange conduit à l'obtention de 2.35 g d'un liquide transparent identifié à 19.

Rdt = 88%

Eb: 180°C / 0.03 mmHg.

IR: $\nu_{\text{(Si-O-Si)}} = 1083 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{(C-O-C)}} = 1171 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{(C=O)}} = 1739 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.03 (s, 12H, CH₃-Si); 0.46 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4H, CH₂-Si); 1.24 (s.l, 28H, (CH₂)₇); 1.57-1.62 (m, 4H, CH₂-CH₂-CO); 2.26 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 4H, CH₂-CO); 3.62 (s, 6H, OCH₃).

RMN ¹³C (CDCl₃) (75.48 MHz): δ (ppm) = 0.40 (CH₃-Si); 18.41 (CH₂-Si); 23.29, 24.97, 29.18, 29.29, 29.40, 29.55, 33.46 ((CH₂)₈); 34.10 (CH₂-CO); 51.41 (OCH₃); 174.30 (CO).

RMN ²⁹Si (CDCl₃) (59.62 MHz): δ (ppm) = 7.21.

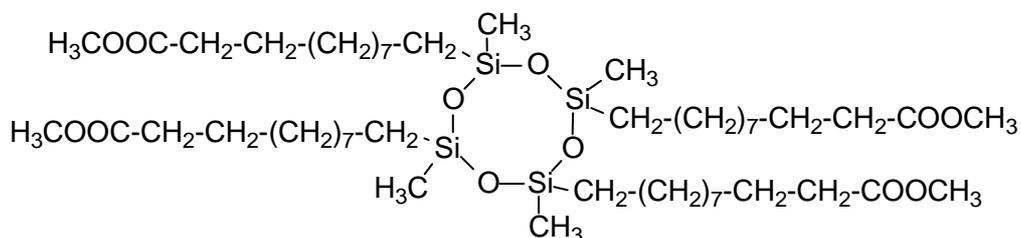
Masse: (IE, 70 eV) m/z: [M - CH₃]⁺ = 515 (5%); [M - OCH₃]⁺ = 499 (11%); [M - (CH₂)₁₀-COOCH₃]⁺ = 331 (100%); [(Me₂Si-(CH₂)₁₀-COOMe)⁺ = 257 (34%); [CH₃COOCH₃]⁺ = 74 (47%).

Analyse élémentaire: (C₂₈H₅₈O₅Si₂)

% Théorique: C = 63.34, H = 11.01

% Expérimental: C = 62.79, H = 10.69

Synthèse de 1,3,5,7-tetra (10-méthoxycarbonyldécyl) tétraméthylcyclotétrasiloxane 20:



A une solution d'undéc-10-énoate de méthyle (2.00 g, 10.10 mmol) dans 2 ml de toluène est ajouté le 2,4,6,8-tétraméthylcyclotétrasiloxane (0.60 g, 2.50 mmol) et une quantité catalytique de Pt⁰. La solution est laissée sous agitation magnétique pendant une heure à température ambiante puis chauffée six heures à 40°C. L'évaporation du solvant conduit à l'obtention de 1.82 g d'un liquide blanc visqueux identifié à **20**.

Rdt = 70 %.

IR (CDCl₃): $\nu_{(\text{Si-O-Si})} = 1100\text{-}1123 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(\text{C=O})} = 1742 \text{ cm}^{-1}$.

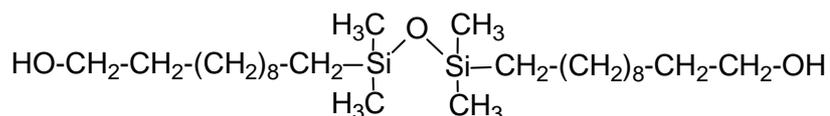
RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.00 (s, 12H, CH₃-Si); 0.44 (t, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 8H, CH₂-Si); 1.20 (s.l, 56H, (CH₂)₇); 1.52-1.58 (m, 8H, CH₂-CH₂-CO); 2.23 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 8H, CH₂-CO); 3.59 (s, 12H, OCH₃).

RMN ¹³C (CDCl₃) (75.48 MHz): δ (ppm) = -0.65 (CH₃-Si); 17.14 (CH₂-Si); 22.63, 22.94, 23.08, 24.93, 25.15, 29.37, 29.52, 31.85, 33.19 ((CH₂)₈); 34.05 (CH₂-CO); 51.33 (OCH₃); 174.21 (CO).

RMN ²⁹Si (CDCl₃) (59.62 MHz): δ (ppm) = - 20.23.

Masse (IC: NH₃) m/z: [M + 18]⁺ = 1050; [M - (CH₂)₁₀-COOCH₃]⁺ = 833.

Synthèse de 1,3-Bis (11-hydroxyundécyl) tétraméthyldisiloxane 21:



Un mélange d'undéc-10-énol (1.00 g, 5.88 mmol) et de tétraméthyldisiloxane (0.39 g, 2.91 mmol) est chauffé dans 2 ml de toluène, en présence de Pt⁰ pendant quatre heures à 80°C. Le solvant est évaporé sous pression réduite et la distillation du mélange

conduit à l'obtention de 1.20 g d'un liquide transparent, identifié à **21**, qui se dégrade partiellement au cours de la distillation.

Rdt = 86 %

Eb: 170-180°C / 0.02 mmHg.

IR: $\nu_{(\text{Si-O-Si})} = 1066 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(\text{O-H})} = 3333 \text{ cm}^{-1}$.

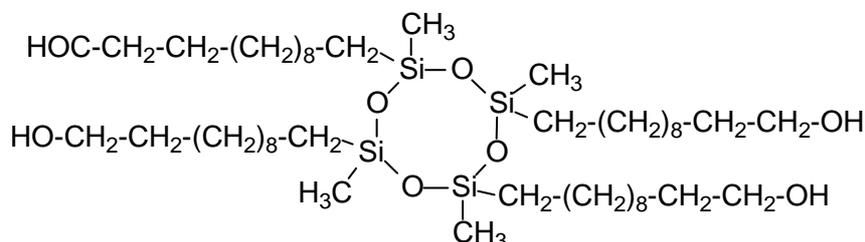
RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.04 (s, 12H, $\text{CH}_3\text{-Si}$); 0.47 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.0 \text{ Hz}$, 4H, $\text{CH}_2\text{-Si}$); 1.24 (s.l, 32H, $(\text{CH}_2)_8$); 1.49-1.56 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$); 3.61 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.0 \text{ Hz}$, 4H, $\text{CH}_2\text{-OH}$).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 0.37 ($\text{CH}_3\text{-Si}$); 18.39 ($\text{CH}_2\text{-Si}$); 23.27, 25.78, 29.40, 29.48, 29.60, 29.65, 32.75 ($(\text{CH}_2)_8$); 33.43 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$); 62.80 ($\text{CH}_2\text{-OH}$).

RMN ^{29}Si (CDCl_3) (59.62 MHz): δ (ppm) = 7.23.

Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[\text{M} - \text{CH}_3]^+ = 459$ (1%); $[\text{M} - (\text{CH}_2)_9\text{-CH}_2\text{-OH}]^+ = 303$ (22%); $[\text{Me}_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_9\text{-CH}_2\text{-OH}]^+ = 229$ (11%).

Synthèse de 1,3,5,7-tetra (11-hydroxyundécyl) tétraméthylcyclotétrasiloxane **22**:



A une solution d'undéc-10-énol (2.00 g, 11.76 mmol) dans 2 ml de toluène est ajouté le 2,4,6,8-tétraméthylcyclotétrasiloxane (0.70 g, 2.92 mmol) et une quantité catalytique de Pt⁰. La solution est laissée sous agitation magnétique pendant une heure à température ambiante puis chauffée 30 minutes à 40°C. L'évaporation du solvant sous pression réduite conduit à l'obtention gel blanc peu soluble dans les solvants usuels. L'analyse par RMN du proton montre la formation de 77 % du produit attendu.

IR : $\nu_{(\text{Si-O-Si})} = 1081 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(\text{O-H})} = 3412 \text{ cm}^{-1}$.

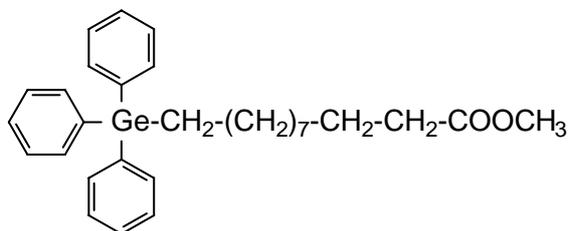
RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.00 (s, 12H, $\text{CH}_3\text{-Si}$); 0.45 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{-Si}$); 1.20 (s.l, H, $(\text{CH}_2)_8$); 1.48-1.52 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$); 3.57 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{-OH}$).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = - 0.63 ($\text{CH}_3\text{-Si}$); 17.19 ($\text{CH}_2\text{-Si}$); 22.97, 25.76, 29.41, 29.47, 29.61, 29.66, 32. 83, $((\text{CH}_2)_8)$; 33.22 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$); 63.11 ($\text{CH}_2\text{-OH}$).

RMN ^{29}Si (CDCl_3) (59.62 MHz): δ (ppm) = -21.95.

Masse (IC: NH_3) m/z: $[\text{M} + 18]^+ = 939$ (13%); $[\text{M} + 1]^+ = 922$ (100%).

Synthèse du 11-triphénylgermylundécanoate de méthyle **23**:



Un mélange d'undéc-10-énoate de méthyle (0.30 g, 1.52 mmol) et de triphénylgermane (0.46 g, 1.50 mmol) dans 2 ml de toluène conduit, après une heure à 90°C en présence d'AIBN, à 0.70 g d'un produit très visqueux identifié à **23** et purifié par distillation.

Rdt = 93 %.

Eb: 138°C / 0.08 mmHg.

IR: $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1738 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.14-1.55 (2 m, 18H, $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_7\text{-CH}_2$); 2.22 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-CO}$); 3.59 (s, 3H, OCH_3); 7.27-7.40 (m, 15H, C_6H_5).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 14.04 ($\text{CH}_2\text{-Ge}$); 24.99, 25.05, 29.11, 29.18, 29.26, 29.44, 29.51 $((\text{CH}_2)_7)$; 33.48 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$); 34.16 ($\text{CH}_2\text{-CO}$); 51.47 (OCH_3); 127.16 (C_m); 128.82 (C_p); 134.99 (C_o); 137.44 (C_{ipso}); 174.37 (CO).

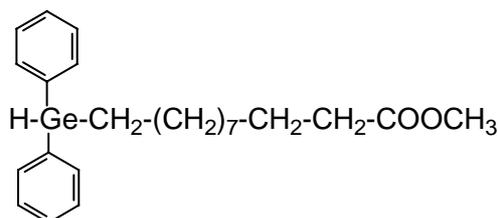
Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[\text{M} + 1]^+ = 504$ (4%); $[\text{M} - \text{OCH}_3 + 1]^+ = 473$ (6%); $[\text{M} - \text{Ph} + 1]^+ = 427$ (9%); $[\text{Ph}_3\text{Ge}]^+ = 305$ (100%).

Analyse élémentaire: ($\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{GeO}_2$)

% Théorique: C = 71.60, H = 7.61

% Expérimental: C = 71.22, H = 7.15

Synthèse du 11-diphénylgermylundécanoate de méthyle 24:



Un mélange d'undéc-10-énoate de méthyle (2.00 g, 10.10 mmol) et de diphénylgermane (2.78 g, 12.09 mmol) est chauffé dans un tube de Carius, en présence d'AIBN, pendant 24 heures à 120°C. La distillation du mélange réactionnel conduit à l'obtention de 3.67 g d'un liquide transparent identifié à **24**.

Rdt = 85%.

Eb: 116°C / 0.08 mm Hg.

IR: $\nu_{(C=O)} = 1740 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(Ge-H)} = 2030 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.43 (s.l, 18H, Ge- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -($\underline{\text{C}}\text{H}_2$)₈); 2.36 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -CO); 3.71 (s, 3H, O $\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 5.11 (t, $^3J_{\text{HH}} = 3.2 \text{ Hz}$, 1H, GeH $\underline{\text{P}}\text{h}_2$); 7.40-7.56 (m, 10H, C₆ $\underline{\text{H}}_5$).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 13.57 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -Ge); 25.10, 25.95, 29.30, 29.60, (($\underline{\text{C}}\text{H}_2$)₇); 33.04 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -CH₂-CO); 34.22 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -CO); 51.55 (O $\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 128.12 ($\underline{\text{C}}_{\text{m}}$); 128.57 ($\underline{\text{C}}_{\text{p}}$); 135.09 ($\underline{\text{C}}_{\text{o}}$); 137.07 ($\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$), 174.40 ($\underline{\text{C}}_{\text{O}}$).

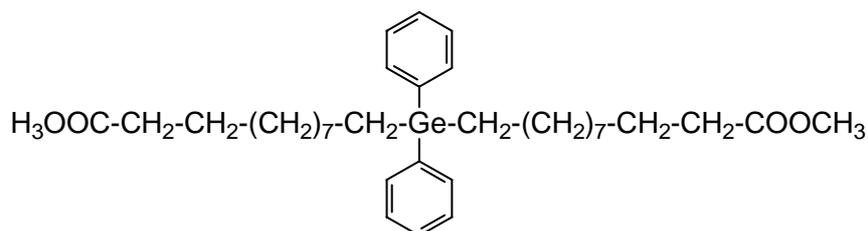
Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[\text{M}]^+ = 428$ (7%); $[\text{M} - \text{OCH}_3]^+ = 397$ (3%); $[\text{M} - \text{Ph}]^+ = 351$ (10%); $[\text{Ph}_2\text{Ge}]^+ = 228$ (100%); $[\text{PhGe}]^+ = 151$ (44%).

Analyse élémentaire: (C₂₄H₃₄GeO₂)

% Théorique: C = 67.49, H = 8.02

% Expérimental: C = 68.14, H = 8.22

Synthèse du Bis (10-méthoxycarbonyldécyl) diphénylgermane 25:



- sans solvant:

Un mélange de deux équivalents d'undéc-10-énoate de méthyle (1.70 g, 8.58 mmol) et de diphénylgermane (0.99 g, 4.30 mmol) est chauffé dans un tube de Carius, en présence d'AIBN, de *t*-Bu₂O₂ et de *t*-BuOOCOPh pendant 48 heures à 150°C. La distillation conduit à l'obtention de 1.68 g d'un liquide transparent identifié à **25** (Rdt = 62%).

- avec solvant:

Un mélange de deux équivalents d'undéc-10-énoate de méthyle (1.00 g, 5.05 mmol) et de diphénylgermane (0.58 g, 2.52 mmol) dans 1.5 ml de toluène est chauffé, en présence d'AIBN, pendant deux heures à 100°C. Après évaporation du solvant sous pression réduite, la distillation du mélange réactionnel conduit à 1.38 g d'un liquide visqueux identifié à **25** (Rdt = 87%).

Eb: 245°C / 0.03 mmHg.

IR: $\nu_{(C=O)} = 1740 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.16 (s.l, 28H, (CH₂)₇); 1.32-1.35 (m, 4H, CH₂-Ge); 1.50-1.54 (m, 4H, CH₂-CH₂-CO); 2.21 (t, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 4H, CH₂-CO); 3.57 (s, 6H, OCH₃); 7.24-7.38 (m, 10H, C₆H₅).

RMN ¹³C (CDCl₃) (75.48 MHz): δ (ppm) = 13.32 (CH₂-Ge); 25.03, 25.54, 27.58, 29.24, 29.33, 29.53, 29.58 ((CH₂)₇); 32.65 (CH₂-CH₂-CO); 34.14 (CH₂-CO); 51.49 (OCH₃); 128.41 (C_m); 128.51 (C_p); 134.50 (C_o); 138.87 (C_{ipso}), 174.30 (CO).

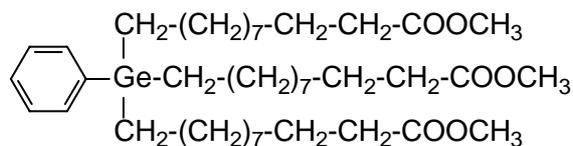
Masse: (IE, 70 eV) m/z: [M]⁺ = 626 (1%); [M - OCH₃]⁺ = 595 (5%); [M - Ph]⁺ = 549 (4%); [M - (CH₂)₁₀-COOCH₃]⁺ = 427 (100%); [Ph₂Ge + 1]⁺ = 229 (52%); [PhGe]⁺ = 151 (17%).

Analyse élémentaire: (C₃₆H₅₆GeO₄)

% Théorique: C = 69.14, H = 9.02

% Expérimental: C = 69.40, H = 9.36

Synthèse du tri (10-méthoxycarbonyldécyl) phénylgermane 26:



Un mélange de trois équivalents d'undéc-10-énoate de méthyle (2.00 g, 10.10 mmol) et de phénylgermane (0.52 g, 3.38 mmol) dans 2 ml de toluène est chauffé, en présence d'AIBN, pendant deux heures à 90°C puis une heure supplémentaire à 100°C. L'évaporation du solvant conduit à 2.05 g d'un liquide transparent visqueux identifié à **26**.

Rdt = 81 %.

Eb: 260°C / 0.01 mmHg.

IR: $\nu_{(C=O)}$ = 1744 cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.88 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.0 Hz, 6H, $\text{CH}_2\text{-Ge}$); 1.18 (s.l, 42H, $(\text{CH}_2)_7$); 1.49-1.56 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$); 2.23 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.5 Hz, 6H, $\text{CH}_2\text{-CO}$); 3.59 (s, 9H, OCH_3); 7.23-7.36 (m, 5H, C_6H_5).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 12.96 ($\text{CH}_2\text{-Ge}$); 24.97, 25.10, 29.18, 29.21, 29.27, 29.48, 29.55 ($(\text{CH}_2)_7$); 33.56 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$); 34.11 ($\text{CH}_2\text{-CO}$); 51.41 (OCH_3); 127.78 (C_m); 127.99 (C_p); 133.85 (C_o); 140.68 (C_{ipso}), 174.29 (CO).

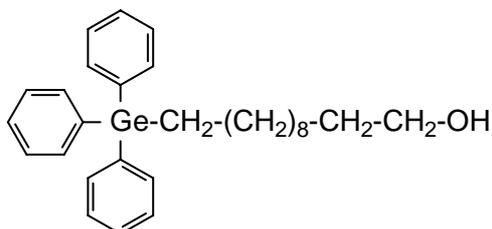
Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[\text{M} - \text{OCH}_3]^+$ = 717 (2%); $[\text{M} - \text{Ph}]^+$ = 671 (2%); $[\text{M} - (\text{CH}_2)_{10}\text{-COOCH}_3]^+$ = 549 (100%); $[\text{PhGe}-(\text{CH}_2)_{10}\text{-COOCH}_3 + 1]^+$ = 351 (24%); $[\text{PhGe}]^+$ = 151 (36%); $[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]^+$ = 74 (64%).

Analyse élémentaire: ($\text{C}_{42}\text{H}_{74}\text{GeO}_6$)

% Théorique: C = 67.47, H = 9.98

% Expérimental: C = 66.74, H = 9.94

Synthèse du 11-triphénylgermylundécane-1-ol 27:



Un mélange d'undéc-10-énol (0.50 g, 2.94 mmol) et de triphénylgermane (1.00 g, 3.27 mmol) dans 3 ml de toluène est chauffé, en présence d'AIBN, pendant deux heures à 90°C. Après évaporation du solvant, la distillation conduit à 0.98 g d'un liquide visqueux identifié à **27**.

Rdt = 63%.

Eb: 170-180°C / 0.05 mmHg.

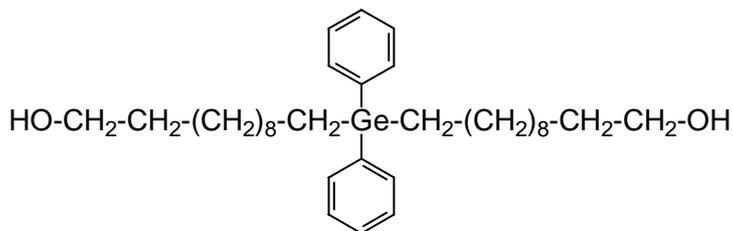
IR: $\nu_{(\text{O-H})} = 3329 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.17-1.48 (2 m, 20 H, $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_8\text{-CH}_2$); 3.58 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$); 7.21-7.37 (m, 15H, C_6H_5).

RMN ¹³C (CDCl₃) (75.48 MHz): δ (ppm) = 14.05 ($\text{CH}_2\text{-Ge}$); 25.06, 25.78, 29.14, 29.46, 29.58, 29.59, 29.61, 32.85 ($(\text{CH}_2)_8$); 33.50 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$); 63.14 ($\text{CH}_2\text{-OH}$); 128.17 (C_m); 128.82 (C_p); 135.00 (C_o); 137.45 (C_{ipso}).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[\text{M} - 1]^+ = 475$ (3%); $[\text{M} - \text{Ph}]^+ = 399$ (2%); $[\text{M} - \text{Ph} - \text{H}_2\text{O}]^+ = 381$ (3%); $[\text{Ph}_3\text{Ge}]^+ = 305$ (100%).

Synthèse du Bis (11-hydroxyundécyl) diphénylgermane **28**:



Un mélange de deux équivalents d'undéc-10-énol (2.00 g, 11.76 mmol) et de diphénylgermane (1.35 g, 5.87 mmol) dans 3 ml de toluène est chauffé, en présence d'AIBN, pendant deux heures à 90°C. Après évaporation du solvant, la distillation conduit à 2.96 g d'un liquide visqueux identifié à **28**. Ce produit se dégrade partiellement en fin de distillation.

Rdt = 88%.

Eb: 140-145°C / 0.05 mm Hg.

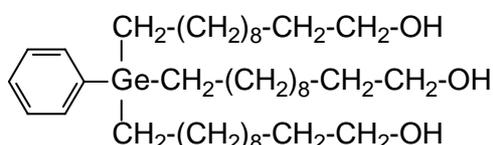
IR: $\nu_{(\text{O-H})} = 3359 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.18 (s.l, 32 H, $(\text{CH}_2)_8$); 1.36 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{-Ge}$); 1.44-1.51 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$); 3.56 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{-OH}$); 7.25-7.34 (m, 10H, C_6H_5).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 13.27 ($\text{CH}_2\text{-Ge}$); 24.95, 25.88, 29.15, 29.44, 29.56, 29.58, 29.60, 32.82 ($(\text{CH}_2)_8$); 33.44 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$); 63.07 ($\text{CH}_2\text{-OH}$); 127.95 (C_m); 128.76 (C_p); 134.43 (C_o); 138.94 (C_{ipso}).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[\text{M} - \text{Ph}]^+ = 493$ (1%); $[\text{M} - (\text{CH}_2)_{11}\text{-OH}]^+ = 399$ (100%); $[\text{Ph}_2\text{Ge} + 1]^+ = 229$ (9%); $[\text{PhGe}]^+ = 151$ (26%).

Synthèse du tri (11-hydroxyundécyl) phénylgermane **29**:



Un mélange d'undéc-10-énol (2.00 g, 11.76 mmol) et de phénylgermane (0.61 g, 3.96 mmol) dans 2.5 ml de toluène est chauffé, en présence d'AIBN, pendant deux heures à 90°C puis 30 minutes à 100°C. L'évaporation du solvant conduit à 2.43 g d'un liquide visqueux identifié à **29**. Au cours de la distillation ce produit se décompose totalement vers 180°C / 0.08 mmHg.

Rdt = 93 %.

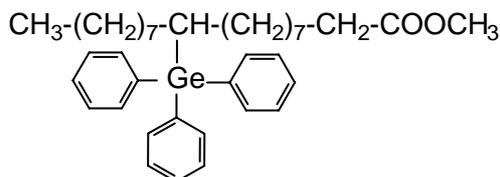
IR: $\nu_{(\text{O-H})} = 3329 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.89 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 6H, $\text{CH}_2\text{-Ge}$); 1.21 (s.l, 48H, $(\text{CH}_2)_8$); 1.45-1.52 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$); 3.57 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 6H, $\text{CH}_2\text{-OH}$); 7.19-7.35 (m, 5H, C_6H_5).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 12.93 ($\text{CH}_2\text{-Ge}$); 25.05, 25.77, 29.20, 29.47, 29.58, 29.63, 32.74, ($(\text{CH}_2)_8$); 33.51 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$); 62.85 ($\text{CH}_2\text{-OH}$); 127.75 (C_m); 127.95 (C_p); 133.82 (C_o); 140.69 (C_{ipso}).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[\text{M} - \text{Ph}]^+ = 587$ (1%); $[\text{M} - (\text{CH}_2)_{11}\text{-OH}]^+ = 493$ (100%); $[\text{PhGe}-(\text{CH}_2)_{11}\text{-OH}]^+ = 321$ (58%); $[\text{PhGe}]^+ = 151$ (49%).

Synthèse du 10-triphénylgermyloctadécanoate de méthyle 30:



Un mélange d'oléate de méthyle (2.60 g, 8.78 mmol) et de triphénylgermane (4.02 g, 13.14 mmol) est introduit dans un tube de Carius, en présence d'AIBN, de *t*-Bu₂O₂, et de *t*-BuOOCOPh. La température est progressivement élevée de 20°C à 150°C en trois heures puis maintenue à 150°C pendant 45 heures. La distillation du mélange sous pression réduite conduit à l'obtention de 3.69 g d'un liquide très visqueux identifié à **30**.

Rdt = 70 %.

Eb: 190°C / 0.08 mmHg.

IR: $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1738 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.92 (t, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 3H, CH₃); 1.27 (s.l, 29H, (CH₂)₇-CH(GePh₃)-(CH₂)₇); 2.32 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, CH₂-CO); 3.69 (s, 3H, OCH₃); 7.27-7.79 (m, 15H, C₆H₅).

RMN ¹³C (CDCl₃) (75.48 MHz): δ (ppm) = 14.27 (CH₃); 22.81, 25.04, 25.47, 29.32, 29.64, 29.83, 31.13, 32.02, 32.74 ((CH₂)₇-CH(GePh₃)-(CH₂)₇); 27.75 (CH-Ge); 34.22 (CH₂-CO); 51.54 (OCH₃); 127.78 (C_m); 128.56 (C_p); 134.50 (C_o); 137.69 (C_{ipso}), 174.41 (CO).

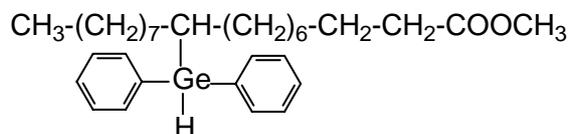
Masse: (IE, 70 eV) m/z: [M]⁺ = 602 (6%); [M - OCH₃]⁺ = 571 (2%); [CH(GePh₃)(CH₂)₈COOCH₃]⁺ = 489 (15%); [Ph₃Ge]⁺ = 305 (100%).

Analyse élémentaire: (C₃₇H₅₂GeO₂)

% Théorique: C = 73.89, H = 8.72

% Expérimental: C = 73.16, H = 8.60

Synthèse du 10-diphénylgermyloctadécanoate de méthyle 31:



Un mélange d'oléate de méthyle (2.00 g, 6.76 mmol) et de diphenylgermane (0.80 g, 3.48 mmol) dans 3 ml de toluène est chauffé, en présence d'AIBN, pendant deux heures à 90°C. L'analyse par RMN du proton du mélange réactionnel montre la présence de 34% du produit de monoaddition **31**. La distillation ne permet pas de purifier ce produit.

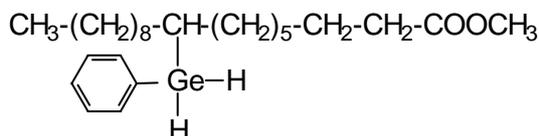
IR: $\nu_{(C=O)} = 1741 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(Ge-H)} = 2023 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.91 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.5 \text{ Hz}$, 3H, CH_3); 1.28 (s.l, 27H, $(\text{CH}_2)_7\text{-CH}(\text{GeHPh}_2)\text{-(CH}_2)_6$); 1.53-1.68 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$); 2.32 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{-CO}$); 3.70 (s, 3H, OCH_3); 5.07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$, 1H, GeHPh_2); 7.37-7.54 (m, 10H, C_6H_5).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 14.17 (CH_3); 22.73, 24.98, 29.10, 29.16, 29.20, 29.30, 29.37, 29.54, 29.68, 29.76, 31.63, 31.94, 32.66 ($(\text{CH}_2)_7\text{-CH}(\text{GeHPh}_2)\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_2$); 27.58 (CH-Ge); 34.14 ($\text{CH}_2\text{-CO}$); 51.45 (OCH_3); 128.14 (C_m); 128.67 (C_p); 135.17 (C_o); 136.94 (C_{ipso}), 174.33 (CO).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[\text{M}]^+ = 526$ (5%); $[\text{M} - \text{OCH}_3]^+ = 495$ (2%); $[\text{M} - \text{Ph}]^+ = 448$ (3%); $[\text{M} - (\text{CH}_2)_7\text{-CH}_3]^+ = 413$ (2%); $[\text{Ph}_2\text{Ge}]^+ = 228$ (100%); $[\text{PhGe}]^+ = 151$ (54%).

Synthèse du 9-phénylgermyloctadécanoate de méthyle **32**:



Un mélange d'oléate de méthyle (1.00 g, 3.38 mmol) et de phénylgermane (0.26 g, 1.69 mmol) dans 2.5 ml de toluène est chauffé, en présence d'AIBN, pendant trois heures à 90°C. L'évaporation du solvant sous pression réduite conduit à un liquide transparent. L'analyse de ce dernier par RMN du proton montre la formation du produit de mono addition **32** avec un pourcentage de 52%. La distillation ne permet pas de purifier parfaitement ce produit qui se décompose à la distillation.

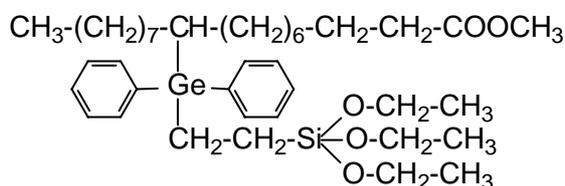
IR: $\nu_{(C=O)} = 1742 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(Ge-H)} = 2041 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.80 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3H, CH₃); 1.28 (s.l, 27H, (CH₂)₈-CH(GeH₂Ph)-(CH₂)₅); 1.44-1.54 (m, 2H, CH₂-CH₂-CO); 2.22 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, CH₂-CO); 3.58 (s, 3H, OCH₃); 4.32 (s, 2H, GeH₂Ph); 7.22-7.40 (m, 5H, C₆H₅).

RMN ¹³C (CDCl₃) (75.48 MHz): δ (ppm) = 14.15 (CH₃); 22.73, 24.98, 28.77, 28.97, 29.16, 29.22, 29.34, 29.37, 29.54, 29.59, 29.69, 29.80, 31.95, 32.93 ((CH₂)₈-CH(GeH₂Ph)-(CH₂)₅-CH₂); 27.13, 27.15 (CH-Ge); 34.10 (CH₂-CO); 51.38 (OCH₃); 128.10 (C_m); 128.55 (C_p); 135.33 (C_o); 137.80 (C_{ipso}), 174.24 (CO).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: [M - 1]⁺ = 449 (9%); [M - OMe]⁺ = 419 (3%); [PhGe]⁺ = 151 (40%).

Synthèse du 33



Un mélange de 10-diphénylgermyloctadécanoate de méthyle **31** (1.78 g, 3.38 mmol) et de triéthoxyvinylsilane (0.64 g, 3.37 mmol) dans 3 ml de toluène est chauffé, en présence d'AIBN, pendant deux heures à 90°C. L'évaporation du solvant sous pression réduite conduit à 1.80 g d'un liquide visqueux identifié à **33**. Au cours de la distillation ce produit se décompose partiellement vers 130°C / 0.02 mmHg.

Rdt = 74 %.

IR: $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ = 1742 cm⁻¹.

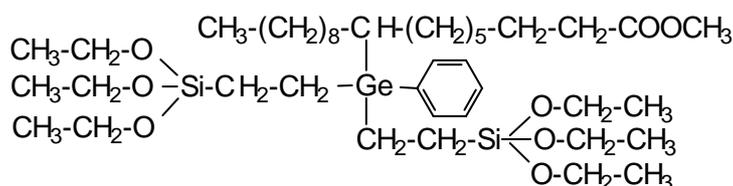
RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.59-0.64 (m, 2H, CH₂-Si); 0.78-0.82 (m, 3H, CH₃); 1.12 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 3H, O-CH₂-CH₃); 1.10-1.27 (m, 27H, (CH₂)₇-CH(GePh₂)-(CH₂)₆); 1.48-1.54 (m, 4H, CH₂-CH₂-CO et CH₂-Ge); 2.18-2.25 (m, 2H, CH₂-CO); 3.58 (s, 3H, OCH₃); 3.72 (q, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6H, O-CH₂-CH₃); 7.24-7.43 (m, 10H, C₆H₅).

RMN ¹³C (CDCl₃) (75.48 MHz): δ (ppm) = 4.25 (CH₂-Si); 5.70 (CH₂-Ge); 14.19 (CH₃); 18.38 (OCH₂CH₃); 22.76, 25.98, 25.01, 28.74, 29.00, 29.16, 29.25, 29.35, 29.55, 29.60, 29.68, 30.11, 30.98, 31.95, 32.69 ((CH₂)₇-CH(GePh₂)-(CH₂)₆-CH₂); 26.65 (CH-Ge); 34.14 (CH₂-CO); 51.42 (OCH₃); 58.48 (OCH₂CH₃); 128.23 (C_m); 128.91 (C_p); 135.07 (C_o); 137.00 (C_{ipso}), 174.26 (CO).

RMN ^{29}Si (CDCl_3) (59.62 MHz): δ (ppm) = -45.78.

Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[\text{M} - \text{COOMe}]^+ = 657$ (21%); $[\text{M} - \text{Ph}]^+ = 639$ (6%); $[\text{M} - \text{Si}(\text{OEt})_3]^+ = 553$ (8%); $[\text{M} - \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{OEt})_3]^+ = 525$ (38%).

Synthèse du 34:



Un mélange de 9-phénylgermyloctadécanoate de méthyle **32** (1.52 g, 3.38 mmol) et de triéthoxyvinylsilane (1.03 g, 5.42 mmol) dans 2 ml de toluène est chauffé, en présence d'AIBN, pendant deux heures à 90°C. L'évaporation du solvant sous pression réduite conduit à un liquide visqueux. L'analyse par RMN du proton montre la formation de 81 % du produit attendu **34** à coté d'autres produits non identifiés. En fin de distillation (120°C / 0.02 mmHg) ce produit se décompose partiellement et a donc été identifié à l'état brut.

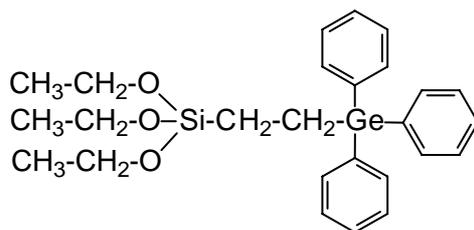
IR: $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1741 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.59-0.68 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-Si}$); 0.78-0.82 (m, 3H, CH_3); 1.14 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$, 3H, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$); 1.11-1.18 (m, 27H, $(\text{CH}_2)_8\text{-CH}(\text{GePh}_2)\text{-(CH}_2)_5$); 1.47-1.58 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$ et $\text{CH}_2\text{-Ge}$); 2.19-2.22 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CO}$); 3.58 (s, 3H, OCH_3); 3.73 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$, 12H, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$); 7.20-7.39 (m, 10H, C_6H_5).

RMN ^{29}Si (CDCl_3) (59.62 MHz): δ (ppm) = -45.87.

Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[\text{M} - \text{Ph}]^+ = 753$ (1%); $[\text{M} - \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{OEt})_3]^+ = 639$ (10%).

Synthèse du 1-triphénylgermyl -2- triéthoxysilyléthane 35:



Un mélange de triéthoxyvinylsilane (0.46 g, 2.42 mmol) et de triphénylgermane (0.75 g, 2.45 mmol) dans 2 ml de toluène est chauffé, en présence d'AIBN, pendant deux heures à 90°C. L'évaporation du solvant sous pression réduite conduit à 1.10 g d'un solide blanc identifié à **35**.

Rdt = 91%.

PF = 57°C.

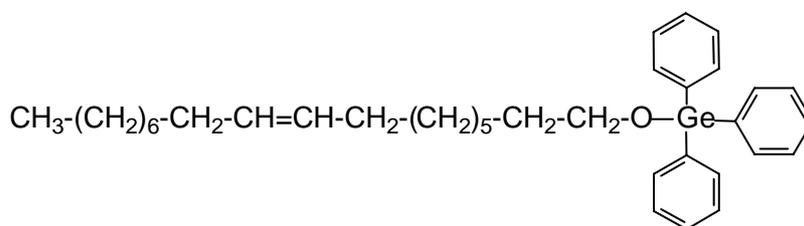
RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.69-0.75 (m, 2H, CH₂-Si); 1.12 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 3H, O-CH₂-CH₃); 1.48-1.54 (m, 2H, (CH₂-Ge)); 3.71 (q, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6H, O-CH₂-CH₃); 7.25-7.41 (m, 15H, C₆H₅).

RMN ¹³C (CDCl₃) (75.48 MHz): δ (ppm) = 4.71 (CH₂-Si); 5.84 (CH₂-Ge); 18.51 (OCH₂CH₃); 58.62 (OCH₂CH₃); 128.36 (C_m); 129.04 (C_p); 135.19 (C_o); 137.11 (C_{ipso}).

RMN ²⁹Si (CDCl₃) (59.62 MHz): δ (ppm) = -45.88.

Masse: (IE, 70 eV) m/z: [M]⁺ = 496 (1%); [M - Et]⁺ = 467 (1%); [M - Ph]⁺ = 419 (49%); [Ph₃Ge]⁺ = 305 (100%).

Synthèse du 36:



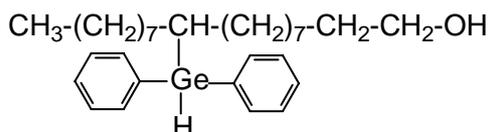
A une solution de Ph₃GeCl (0.63 g, 1.85 mmol) dans 1 ml de toluène, est ajouté un mélange de triéthylamine (0.19 g, 1.88 mmol), et d'oleylalcool (0.50 g, 1.86 mmol) dans 2 ml de toluène. Le mélange est laissé sous agitation pendant deux heures à température ambiante. Après filtration, la concentration du filtrat sous pression réduite conduit à l'obtention de 0.74 g d'un liquide visqueux identifié à **36**.

Rdt = 70%.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.79 (t, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CH₃); 1.18 (s.l, 24H, (CH₂)₆ et (CH₂)₅); 1.43-1.52 (m, 2H, CH₂-CH₂-OGe); 1.89-1.94 (m, 4H, CH₂-CH=CH-CH₂); 3.63 (t, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 2H, CH₂-OGe); 5.26-5.30 (m, 2H, CH=CH); 7.29-7.57 (m, 15H, C₆H₅).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 14.22 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 22.79, 25.95, 27.32, 29.36, 29.42, 29.54, 29.62, 29.88 ($(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_6\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH=CH-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-(}\underline{\text{C}}\text{H}_2)_5\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 33.51 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-OGe}$); 65.63 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-OGe}$); 128.46 ($\underline{\text{C}}_{\text{m}}$); 129.97 ($\underline{\text{C}}\text{H}=\underline{\text{C}}\text{H}$); 130.00 ($\underline{\text{C}}_{\text{p}}$); 134.70 ($\underline{\text{C}}_{\text{o}}$); 135.05 ($\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$),
Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[\text{M}]^+ = 572$ (3%); $[\text{M} - \text{Ph}]^+ = 495$ (1%); $[\text{Ph}_3\text{Ge}]^+ = 305$ (100%).

Synthèse du 10-diphénylgermyloctadéc-1-ol 37:



Un mélange d'octadéc-9-èn-1-ol (1.00 g, 3.73 mmol) et de diphénylgermane (0.88 g, 3.82 mmol) dans 2 ml de toluène est chauffé, en présence d'AIBN, pendant deux heures à 90°C. La distillation conduit à 1.12 g d'un liquide transparent. L'analyse de ce dernier par RMN du proton montre la formation de 38% du produit attendu **37**. La distillation ne permet pas de purifier ce produit.

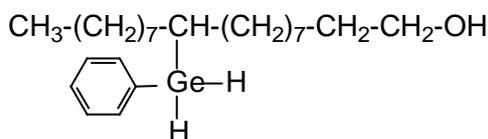
IR: $\nu_{(\text{Ge-H})} = 2027 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(\text{O-H})} = 3333 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.83 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, 3H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 1.19 (s.l, 29H, $(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_7\text{-CH(GeHPh}_2\text{)-}(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_7$); 1.44-1.53 (m, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$); 3.58 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.2 \text{ Hz}$, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-OH}$); 4.99 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.3 \text{ Hz}$, 1H, GeHPh_2); 7.27-7.48 (m, 10H, C_6H_5).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 13.11 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 21.67, 24.71, 27.67, 28.31, 28.39, 28.46, 28.48, 28.51, 28.53, 28.57, 28.62, 28.65, 28.70, 30.57 ($(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_7\text{-CH(GeHPh)-}(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_7$); 26.53 ($\underline{\text{C}}\text{H-Ge}$); 31.76 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$); 61.94 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-OH}$); 127.06 ($\underline{\text{C}}_{\text{m}}$); 127.59 ($\underline{\text{C}}_{\text{p}}$); 134.11 ($\underline{\text{C}}_{\text{o}}$); 137.99 ($\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[\text{M} + 1]^+ = 497$ (13%); $[\text{M} - \text{Ph} + 1]^+ = 421$ (6%); $[\text{Ph}_2\text{Ge}]^+ = 228$ (100%); $[\text{PhGe}]^+ = 151$ (36%).

Synthèse du 10-phénylgermyloctadéc-1-ol 38:



Un mélange d'octadéc-9-èn-1-ol (1.00 g, 3.73 mmol) et de diphénylgermane (0.29 g, 1.88 mmol) dans 2.5 ml de toluène est chauffé, en présence d'AIBN, pendant deux heures à 90°C. L'évaporation du solvant sous pression réduite conduit à un liquide transparent. L'étude par RMN du proton montre la formation du produit de mono addition **38** avec un pourcentage de 70%. Ce produit est insuffisamment stable thermiquement, il n'a pas pu être parfaitement purifié par distillation.

IR: $\nu_{(\text{Ge-H})} = 2039 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(\text{O-H})} = 3332 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.80 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, 3H, $\underline{\text{CH}}_3$); 1.17 (s.l, 29H, $(\underline{\text{CH}}_2)_7\text{-CH}(\text{GeH}_2\text{Ph})\text{-(}\underline{\text{CH}}_2)_7$); 1.41-1.54 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$); 3.54 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$, 2H, $\underline{\text{CH}}_2\text{-OH}$); 4.33 (s, 2H, GeH_2Ph); 7.22-7.31 (m, 5H, C_6H_5).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 14.18 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 22.75, 25.83, 28.79, 29.40, 29.47, 29.50, 29.56, 29.61, 29.65, 29.72, 29.76, 29.82, 31.98 ($(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_7\text{-CH}(\text{GeH}_2\text{Ph})\text{-(}\underline{\text{C}}\text{H}_2)_7$); 27.18 ($\underline{\text{C}}\text{H-Ge}$); 32.95 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$); 62.90 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-OH}$); 128.10 ($\underline{\text{C}}\text{m}$); 128.55 ($\underline{\text{C}}\text{p}$); 135.42 ($\underline{\text{C}}\text{o}$); 137.99 ($\underline{\text{C}}\text{ipso}$).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[\text{M} - 1]^+ = 421$ (4%); $[\text{PhGe}]^+ = 151$ (24%).

Bibliographie

- [1] S. Patai, Z. Rapport, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, John Wiley, Sons. Intersciences publications, **1998**.
- [2] P. Rivière, M. Rivière-Baudet, J. Satgé, Germanium dans *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press Oxford, COMC I, **1982** vol. 2, p. 399, COMC II, **1995**, vol. 2, p. 137.
- [3] N. Saghian, D. Gertner, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **1974**, *51*, 363.
- [4] F. Delpech, S. Asgatay, A. Castel, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, A. Amin-Alami, J. M. Manriquez, *Appl. Organomet. Chem.*, **2001**, *15*, 626.
- [5] A. El Kadib, A. Castel, F. Delpech, P. Rivière, *Chem. Phys. Lipids*, **2007**, *148*, 112.
- [6] A. El Kadib, Thèse Toulouse, **2004**.
- [7] H. Richard, M. Mauzac, G. Sigaud, M. F. Achard, F. Hardouin, *Liq. Cryst.*, **1991**, *9*, 679.
- [8] Z. Zhu, A. G. Einset, C. Y. Yang, W. X. Chen, G. E. Wnek, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 4076.
- [9] J. Bisberg, W. J. Cumming, R. A. Gaudiana, K. D. Hutchinson, R. T. Ingwall, E. S. Kolb, P. G. Mehta, R. A. Minns, C. P. Petersen, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 386.
- [10] K. D. Belfield, C. Chinna, O. Najjar, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 2918.
- [11] D. P. Siska, D. F. Schriver, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 4698.
- [12] R. S. Nohr, J. G. McDonald, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, **1994**, *5*, 607.
- [13] J. W. Sprengers, M. Greef, M. A. Duin, C. J. Elsevier, *J. Eur. Inorg. Chem.*, **2003**, *20*, 3811.
- [14] J. Stein, L. N. Lewis, Y. Gao, R. A. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 3693.
- [15] A. K. Roy, R. B. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 9510.
- [16] P. Steffanut, J. A. Osborn, A. Decian, J. Fisher, *J. Eur. Chem.*, **1998**, *10*, 2008.
- [17] F. Faglioni, M. Blanco, W. A. Goddard, D. Saunders, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 1714.
- [18] A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *16*, 87.
- [19] I. Marko, S. Stérin, O. Buisine, G. Mignani, P. Branlard, B. Tinant, J. P. Declercq, *Science*, **2002**, *298*, 204.
- [20] M. A. Schroeder, M. S. Wrighton, *J. Organomet. Chem.*, **1977**, *128*, 345.

- [21] S. Sakaki, M. Sumimoto, M. Fukuhara, M. Sugimoto, H. Fujimoto, S. Matsuzaki, *Organometallics*, **2002**, *21*, 3788.
- [22] N. Saghian, D. Gertner, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **1975**, *52*, 18.
- [23] G. Lligadas, L. Callau, J. C. Ronda, M. Galia, V. Cadiz, *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.*, **2005**, *43*, 6295.
- [24] W. N. Olmstead, Z. Margolin, F. G. Bordwell, *J. Org. Chem.*, **1980**, *45*, 3293.
- [25] E. A. Williams, dans *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; S. Patai, Z. Rappoport, Eds, John Wiley & Sons Ltd, **1989**, vol. 1, Chapitre 8, p 511.
- [26] R. M. Silverstein, G. C. Basler, T. C. Morill, *Identification Spectrométrique de Composés Organique*, 5^{ème} Ed. De Boeck Université, Paris, Bruxelles, **1998**.
- [27] S. Faure, B. Valentin, J. Rouzard, H. Gornitzka, A. Castel, P. Riviere, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *305*, 46.
- [28] J. Satgé, *Actual. Chim.*, **2004**, *272*, 31.
- [29] M. Lesbre, P. Mazerolles, J. Satgé, *The Organic Compounds of Germanium*, Wiley, London, **1971**.
- [30] F. Glockling, G. C. Hill, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, *13*, 2137.
- [31] P. Rivière, Thèse, Toulouse, **1971**.
- [32] A. El Kadib, A. Feddoui, P. Rivière, F. Delpéch, M. Rivière-Baudet, A. Castel, M. Ahra, A. Hasnaoui, F. Burgos, J. M. Manriquez, I. Chavez, *Organometallics*, **2005**, *24*, 446.
- [33] W. S. Hehre, B. J. Deppmeier, P. E. Klunzinger, **1999**, Wavefunction Inc. Irvine, CA 92612 USA. PC Spartan Pro 1.0.5.
- [34] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, 3^{ème} Ed., Plenum Press: London, **1990**, Chapitre 12, p 651.
- [35] R. A. Bartsch, N. K. Dalley, J. F. Cannon, U. Olsher, *J. Incl. Phenom. Macro. Chem.*, **2007**, *58*, 237.
- [36] A. V. Bryskovskaya, V.M. Al'bitskaya, *Zh. Obshch. Khim.*, **1967**, *37*, 1553.
- [37] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenkert, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10834.
- [38] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **1992**, *359*, 710.
- [39] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Goltner, *Nature*, **1995**, *378*, 366.
- [40] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 2014.
- [41] K. L. Frindell, J. Tang, J. H. Harreld, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 3524.

- [42] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 2813.
- [43] S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 1102.
- [44] H. Gu, M. D. Soucek, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 1103.
- [45] Y. J. Kim, Y. S. Kim, S. Y. Chai, D. H. Cha, Y. S. Choi, W. I. Lee, *New. J. Chem.*, **2007**, *31*, 260.
- [46] J. J. E. Moreau, B. P. Pichon, G. Arrachart, M. Wong Chi Man, C. Bied, *New. J. Chem.*, **2005**, *29*, 653.
- [47] P. Prins, K. Senthilkumar, F. C. Grozema, P. Jonkheijm, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, L. D. A. Siebbeles, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 18267.
- [48] J. V. Herrikhuyzen, P. Jonkheijm, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Org. Biomol. Chem.*, **2006**, *4*, 1539.

Chapitre III

**Phosphorylation des EMAG et de leurs alcools
correspondants**

Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation des EMAG par des éléments du groupe 15 en particulier par le phosphore.

Les premiers composés phosphorés à base d'ester méthylique d'acide gras datent de 1959 ^[1]. Ils ont été synthétisés par réaction d'hydrophosphorylation de l'undéc-10-énaote et de l'oléate de méthyle par des dialkylphosphonates de type $HP(O)(OR)_2$. Ces organophosphorés à longue chaîne ont été utilisés par la suite comme "plastifiant" dans des polychlorures de vinyle (PVC) auxquels ils confèrent une meilleure flexibilité ^[2].

Il semblait donc particulièrement intéressant de développer l'accès à de nouveaux dérivés phosphorés incluant des motifs de type EMAG et d'étudier l'influence de ces chaînes sur les propriétés mécaniques des copolymères thermoplastiques.

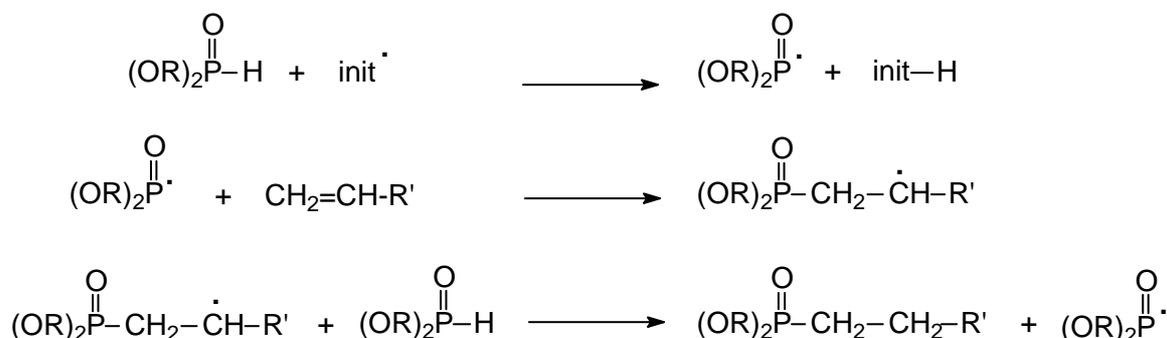
Pour cela, nous envisageons dans ce chapitre la préparation de précurseurs C- et O-phosphorés comportant des longues chaînes.

Deux grandes voies de synthèse seront utilisées: les réactions d'hydrophosphorylation sur des EMAG insaturés et les réactions de deshydrochloration à partir d'alcools à longues chaînes diversement fonctionnalisées.

III.1. Hydrophosphorylation des EMAG:

La réaction d'hydrophosphorylation est une des méthodes de synthèse des composés à liaison phosphore-carbone la plus utilisée. En effet, l'addition d'un groupement PH sur divers systèmes insaturés (alcènes, alcynes, imines...) a permis l'obtention d'un grand nombre d'organophosphorés diversement fonctionnalisés qui ont présenté des applications intéressantes dans plusieurs domaines en particulier en biologie ^[3].

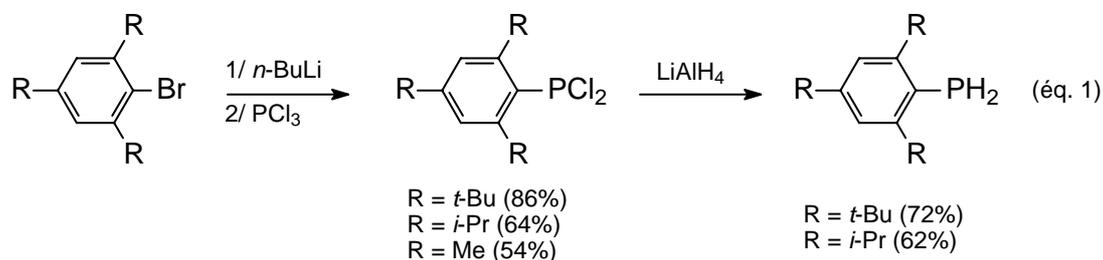
Ces réactions d'hydrophosphorylation se font généralement sous initiation radicalaire (AIBN, rayonnement U.V, peroxydes) suivant la nature du système insaturé et le réactif phosphoré ^[4]. Nous donnons ci-dessous un exemple de mécanisme radicalaire d'addition de phosphonates de type HP(O)(RO)₂ sur des insaturations vinyliques ^[5].



Pour notre part, nous avons réalisé ces réactions d'hydrophosphorylation à partir d'arylphosphines stables à l'air et facilement manipulables.

- Préparation des phosphines de départ:

Leur synthèse se fait en deux étapes à partir des bromoaryles (ArBr) selon les méthodes décrites dans la littérature ^[6, 7]. Dans un premier temps, l'addition de *n*-butyllithium à basse température sur ArBr conduit aux organolithiens correspondants qui réagissent avec la trichlorophosphine pour donner les dichlorophosphines (ArPCl₂). Puis la réduction des ces dernières par LiAlH₄ permet la formation des phosphines attendues avec de bon rendements (éq. 1).



Ces arylphosphines ont été isolées par distillation ou par cristallisation et caractérisées par voie physico-chimique.

III.1.1. Hydrophosphorylation des EMAG par voie radicalaire:

Nous avons tenté tout d'abord la réaction d'hydrophosphorylation en utilisant l'AIBN comme catalyseur. En fait, l'action de la (2,4,6-tri-*tert*-butylphényl) phosphine (Mes*PH₂) sur l'undéc-10-énoate de méthyle dans le toluène à 90°C n'a pas conduit au produit d'addition attendu (éq. 2). La phosphine de départ et l'EMAG ont été retrouvés inchangés dans le milieu réactionnel.



Notre groupe a montré récemment une meilleure efficacité de la séquence d'initiation radicalaire (SIR) lors de l'addition de groupement M₁₄-H sur des insaturations carbone-carbone ^[8].

En série phosphorée, après chauffage à 150°C pendant 24 heures en présence de la séquence d'initiation radicalaire, seules des traces de produit de mono-addition ont pu être détectées en RMN du phosphore.

Cette faible réactivité du groupement P-H vis-à-vis des insaturations éthyléniques peut s'expliquer par le fort encombrement stérique du groupement aryle porté par le phosphore.

Nous avons ensuite envisagé une deuxième voie d'accès à partir d'organolithiens phosphorés.

III.1.2. Phosphorylation des EMAG par voie organolithiée:

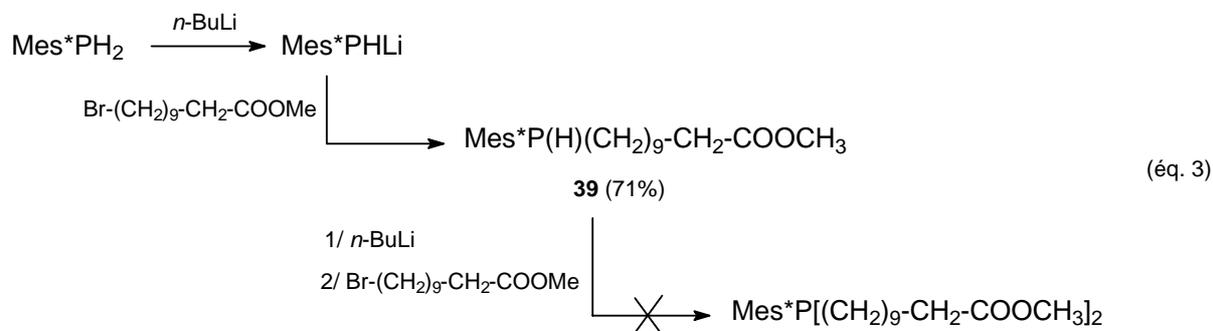
Les réactions de substitution nucléophile de réactifs halogénés par des phosphures de lithium constituent également de bonnes voies d'accès aux composés organophosphorés ^[9].

Nous avons tenté cette deuxième approche à partir du 11-bromo-undécanoate de méthyle qui a été préparé par réaction d'estérification de l'acide 11-bromo-undécanoïque par le méthanol en milieu acide suivant le procédé décrit dans la littérature ^[10].

Les tests ont été réalisés dans le cas des deux phosphines: la Mes*PH₂ et la (2,4,6-tri-*iso*-propylphényl) phosphine (TipPH₂).

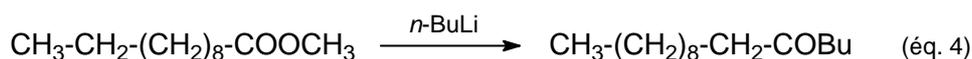
Nous avons procédé en deux étapes: dans un premier temps, l'addition du 11-bromo-undécanoate de méthyle sur le phosphure de lithium Mes*PHLi, préparé à basse température

(-65°C) par addition du *n*-buthyllitium sur la phosphine de départ, conduit au produit de mono-addition **39** avec un bon rendement. Ensuite nous avons essayé de réaliser une seconde déprotonation de ce dernier, par action du *n*-buthyllitium, puis le greffage du second motif EMAG (éq. 3).



En fait, la deuxième réaction de lithiation s'est avérée plus difficile et nous avons observé une réaction secondaire d'alkylation du groupement ester ^[11].

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons fait réagir directement le *n*-buthyllitium sur l'ester saturé l'undécanoate de méthyle. Après hydrolyse, l'analyse par RMN du proton et par spectrométrie de masse du mélange réactionnel montre la formation partielle (30%) du produit résultant d'une alkylation de la fonction ester (éq. 4).

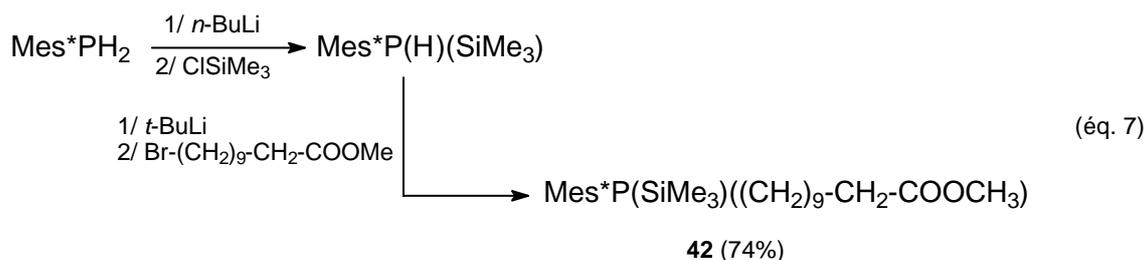


Nous avons par la suite tenté de limiter cette réaction secondaire de lithiation du carbonyle de la fonction ester.

Pour cela, nous avons tout d'abord essayé des réactions de substitution nucléophile sur des phosphures dilithiés préparés au préalable ce qui nous permet d'éviter la présence de *n*-buthyllitium résiduel dans le milieu réactionnel.

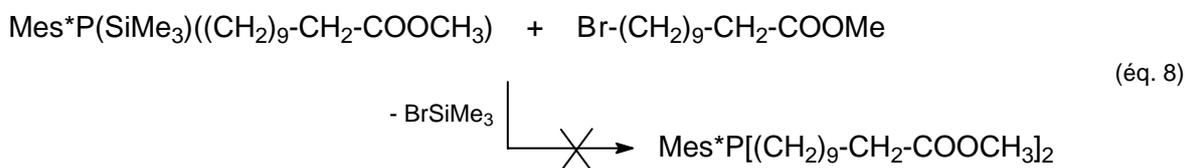
Il existe cependant très peu de dérivés phosphorés dilithiés. Il est par exemple impossible de préparer Mes*PLi₂. Seule la formation transitoire de TipPLi₂ a été déjà signalée dans la littérature et conduit, après réaction avec le triméthylchlorosilane, à la phosphine disiliciée attendue ^[12].

Ce processus comporte trois étapes, tout d'abord, l'addition à basse température du phosphure de lithium Mes*PHLi sur Me₃SiCl qui donne la silylphosphine correspondante. Ensuite sa déprotonation a été effectuée facilement par action du *tert*-butyllithium à basse température (-78°C). L'addition du 11-bromo-undécanoate de méthyle conduit, après deux heures à température ambiante, à la formation de la phosphine tertiaire avec un bon rendement (éq. 7).



Plusieurs exemples de réactions d'échange Si-P / R-X (avec X = F, Cl) ont été cités dans la littérature et ont montré que l'élimination thermique de Me₃SiX, intermoléculaire ou intramoléculaire, donne accès à une grande gamme de produits phosphorés comme des phosphaalcènes ou des phosphaalènes^[15-17].

Pour notre part, nous avons tenté d'éliminer Me₃SiBr, par réaction d'échange entre le dérivé **42** et le 11-bromo-undécanoate de méthyle, afin de former une phosphine comportant deux groupements de type EMAG. Malgré un chauffage plusieurs heures à 80°C, aucun composé de di-addition n'a pu être détecté par les différentes méthodes d'analyse utilisées (éq. 8).



L'ensemble des résultats obtenus montre que quelle que soit l'approche choisie, il apparaît difficile d'accéder aux phosphines comportant deux chaînes de type EMAG. Ceci pourrait s'expliquer par l'encombrement stérique autour de l'atome du phosphore qui gênerait le greffage du second motif.

III.1.3. Caractérisation physico-chimique:

Ces nouveaux composés organophosphorés, obtenus sous forme de liquides visqueux, sont assez stables à condition de les conserver sous atmosphère inerte. Ils ont été parfaitement caractérisés par voie physico-chimique.

- RMN du proton:

Les spectres de RMN du proton des dérivés phosphorés **39**, **40**, **41** et **42** montrent tout d'abord, la disparition du triplet caractéristique du groupement PH_2 de Mes^*PH_2 à 4.29 ppm avec une constante de couplage avec le phosphore $^1J_{\text{PH}} = 207.1$ Hz, et à 3.86 ppm avec $^1J_{\text{PH}} = 203.5$ Hz dans le cas de TipPH_2 .

Le greffage d'un seul motif type EMAG est mis en évidence d'une part, par la disparition du signal correspondant au groupement CH_2Br du 11-bromo-undécanoate de méthyle à 3.30 ppm et d'autre part, par la présence du signal caractéristique du groupement PH-CH_2 sous forme d'un doublet dédoublé dédoublé (ddd). Ce système est dû à la perte de l'équivalence des deux hydrogènes portés par le carbone en α du phosphore. Nous observons alors un ddd à 4.68 ppm avec des constantes de couplage $^1J_{\text{PH}} = 221.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Hz dans le cas de **39** (Figure 1), à 4.17 ppm avec $^1J_{\text{PH}} = 215.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz pour **40** et à 4.94 ppm avec $^1J_{\text{PH}} = 218.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz et $^3J_{\text{HH}} = 10.6$ Hz pour **41**.

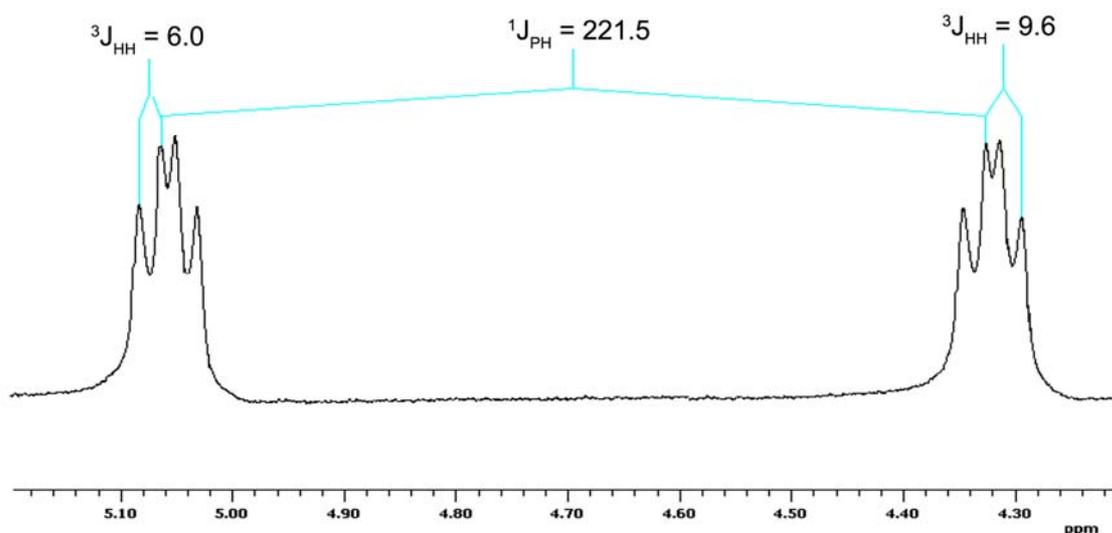


Figure 1: l'allure du déplacement chimique du groupement PH-CH_2 dans le cas de dérivé **39** (CDCl_3).

Ce type d'inéquivalence des hydrogènes des groupements P-CH₂ a été déjà décrit dans la littérature pour des produits de type ArP(H)(CH₂-CH₂-SH) ^[18].

Pour le produit **42**, on note la présence d'un signal à -0.10 ppm correspondant au Si(CH₃)₃ sous forme d'un doublet avec une constante de couplage ³J_{PH} = 5.2 Hz.

Dans tous les cas, on retrouve les signaux caractéristiques des chaînes EMAG, par exemple le triplet du groupement CH₂CO entre 2.22 et 2.33 ppm et le singulet du méthoxy entre 3.58 et 3.62 ppm. On note également un léger déplacement vers les champs forts des protons des cycles aryles portés par le phosphore. L'hydrogène porté par le carbone en méta résonne à 7.29 ppm pour **39**, à 7.23 ppm pour **42** et à 7.44 ppm pour la phosphine de départ. Ce léger déplacement vers les champs forts pourrait s'expliquer par l'effet inductif donneur de la chaîne EMAG greffée sur le phosphore.

- RMN du carbone:

En RMN du carbone, on observe le couplage des carbones en α, β et γ avec le phosphore. Nous avons alors pour **39** trois doublets à 27.85, 28.31 et 30.92 ppm correspondant respectivement aux CH₂ en γ, β et α du phosphore avec des constantes de couplage ³J_{CP} = 14.3 Hz, ²J_{CP} = 12.4 Hz et ¹J_{CP} = 12.7 Hz.

Ces constantes de couplage sont de même ordre que celles décrites dans la littérature où en général les ¹J_{CP} sont plus faibles que les ²J_{CP} et les ³J_{CP} ^[19-20]. Les valeurs de ces constantes de couplage sont cependant très variables et dépendent de la géométrie de la molécule.

Dans le cas du dérivé **42** nous avons également trois doublets respectivement à 27.59, 30.00 et 31.36 ppm avec des constantes ³J_{CP} = 25.1 Hz, ²J_{CP} = 26.7 Hz, ¹J_{CP} = 15.2 Hz. Nous observons en plus, le groupement Si(CH₃)₃ qui se présente sous forme de doublet à 0.76 ppm avec une constante de couplage ²J_{CP} = 16.3 Hz.

Toutes ces constantes de couplage ont été déterminées par comparaison entre les spectres de RMN du carbone non découplé et découplé du phosphore des deux dérivés. Nous donnons un exemple (composé **39**) dans la Figure 2.

Il faut noter également un déblindage des carbones du cycle aryle et en particulier le C_{ipso}. Nous observons un doublet à 134.35 ppm avec une constante ¹J_{CP} = 30.7 Hz pour **39** et à

131.12 ppm avec $^1J_{CP} = 43.4$ Hz pour **42** déplacés vers les champs faibles comparativement à celui de la phosphine de départ: 122.70 ppm avec $^1J_{CP} = 71.4$ Hz.

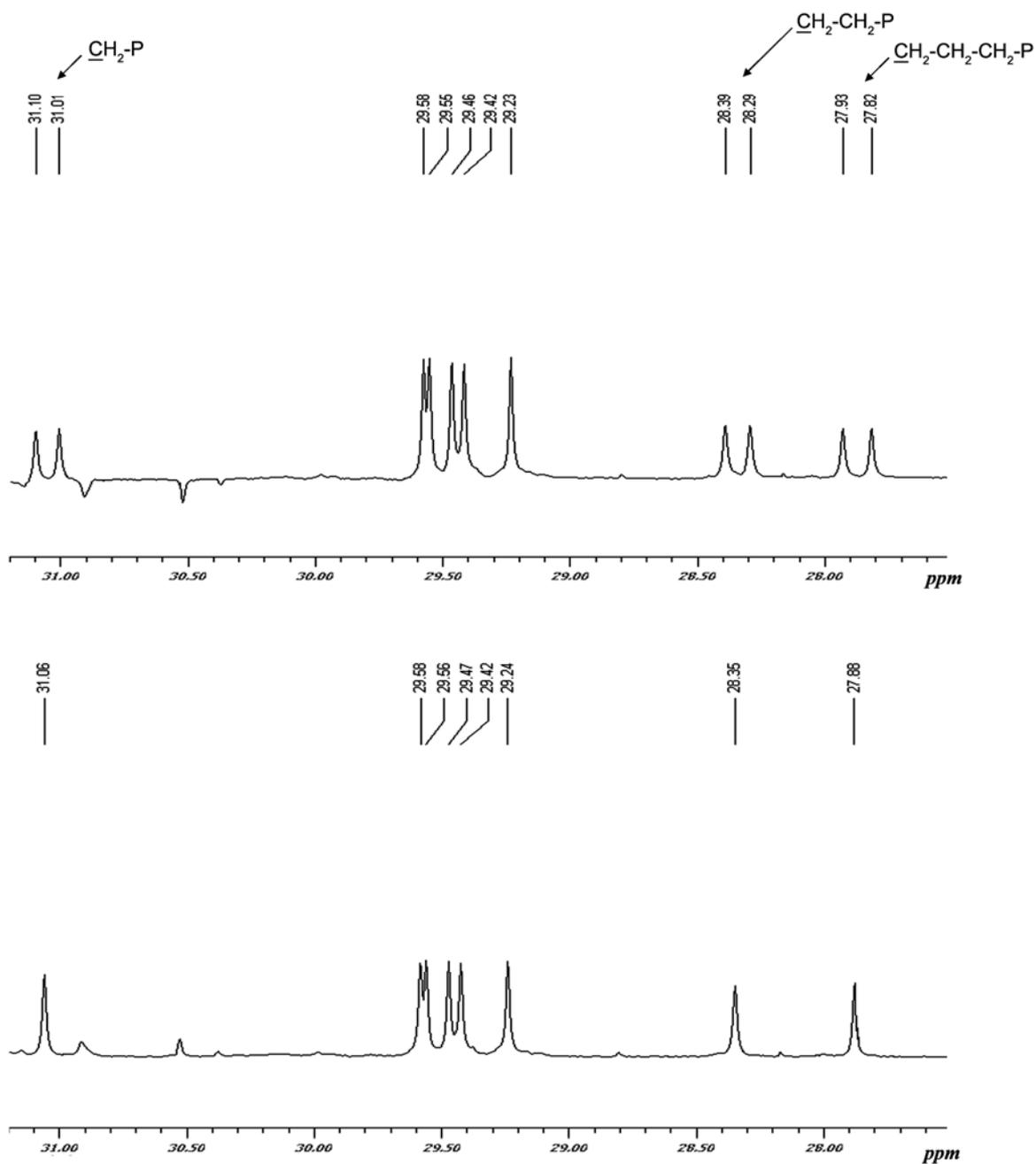


Figure 2: L'allure des signaux CH_2 en α , β et γ du phosphore en RMN du carbone non-découplé et découplé du phosphore du dérivé **39** (C_6D_6).

- RMN du phosphore:

La RMN du phosphore semble être une bonne technique d'analyse pour caractériser ces composés. Les déplacements chimiques ainsi que les constantes de couplage enregistrés sont très caractéristiques et donnent des informations intéressantes sur la nature et le nombre de coordination (nombre d'atome lié au phosphore) et le nombre de valence (nombre de liaison) de l'atome du phosphore.

Par exemple, les spectres de RMN du phosphore non découplés du proton font apparaître, dans le cas des composés **39**, **40** et **41**, des doublets respectivement à -73.08, -94.98 et -73.14 ppm caractéristiques d'un groupement PH avec des constantes $^1J_{\text{PH}}$ entre 215.2 et 221.5 Hz. Dans la même zone, le dérivé **42**, qui ne possède pas de motif PH, donne un singulet à -80.19 ppm. Ces déplacements chimiques se situent dans le domaine classique des phosphines disubstituées ainsi que les valeurs des constantes de couplage $^1J_{\text{PH}}$ [21].

- RMN du silicium:

La RMN du silicium confirme la formation de la phosphine siliciée **42** par la présence d'un signal sous forme d'un doublet à 4.81 ppm avec une constante de couplage $^1J_{\text{SiP}} = 33.4$ Hz. Cette valeur de déplacement chimique est très proche de celle observée pour le composé disilicié $\text{Mes}^*\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$: 5.52 ppm [22].

- Infrarouge:

En infrarouge, le groupement PH absorbe entre 2326 et 2394 cm^{-1} pour les dérivés **39**, **40** et **41**, ce qui correspond aux zones caractéristiques de vibration des liaisons P-H. On retrouve également les bandes classiques du carbonyle de la fonction ester à 1742 cm^{-1} pour les composés **39** et **40**. Par contre, une fréquence plus faible a été enregistrée dans le cas de **42** à 1716 cm^{-1} .

- Spectrométrie de masse:

Les spectres de masse ont été réalisés sous impact électronique, nous avons pu observer les pics moléculaires $[\text{M}]^+$ ou les $[\text{M} - 1]^+$. On note la présence de deux types de fragmentation: soit au niveau de la chaîne alkyle par exemple la perte du groupement méthoxyle dans le cas du produit phosphoré **39**, soit au niveau du cycle aryle porté par le phosphore comme les pertes de Me et de *i*-Pr pour **40**.

Pour les dérivés comportant un groupement silicié **42** et **41**, on note respectivement la coupure de la liaison silicium-carbone avec élimination de SiMe₃ ou la coupure de la liaison silicium-oxygène avec la perte de OSi(CH₃)₃ comme fragmentation principale.

III.2. Préparation des EMAG O-phosphorés:

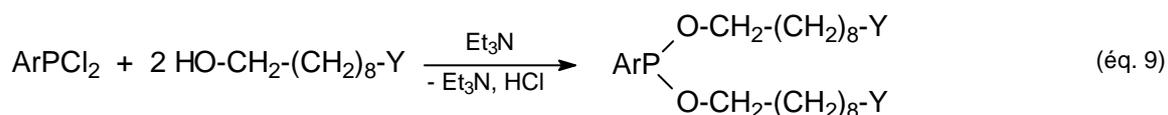
Les polymères contenant des motifs organophosphorés sont bien connus dans la littérature pour leurs propriétés "pare flammes", de plus, les produits issus de leur combustion ne représentent aucune toxicité ^[23].

Dans le but de préparer de nouveaux matériaux, nous avons développé dans ce paragraphe la préparation de nouveaux EMAG O-phosphorés en faisant varier le groupement aryle porté par le phosphore et le motif de type EMAG.

III.2.1. A partir des dichlorophosphines ArPCl₂:

Nous avons réalisé des réactions de déchlorhydratation à partir des dichlorophosphines avec deux motifs de type EMAG: le 11-hydroxyundécanoate de méthyle et l'undéc-10-énol.

Ces réactions ont été faites dans le toluène comme solvant, à des températures modérées [20°C - 50°C] en présence de la triéthylamine comme base. Ces composés phosphorés à longue chaîne sont obtenus sous forme de liquide visqueux avec de bons rendements allant de 74 à 96% (éq. 9).



Ar = Mes*, Y = CH₂-COOMe : **43** (74%)

Ar = Mes*, Y = CH=CH₂ : **44** (79%)

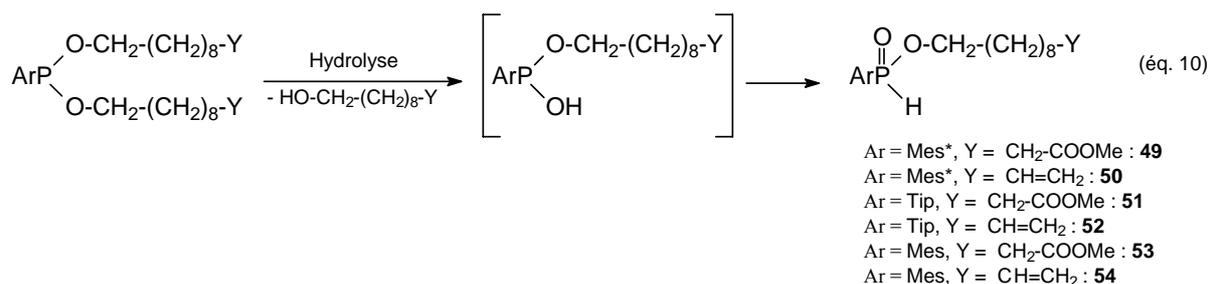
Ar = Tip, Y = CH₂-COOMe : **45** (74%)

Ar = Tip, Y = CH=CH₂ : **46** (88%)

Ar = Mes, Y = CH₂-COOMe : **47** (91%)

Ar = Mes, Y = CH=CH₂ : **48** (96%)

Ces organophosphonites sont cependant peu stables en solution et évoluent rapidement vers la formation de phosphinates après hydrolyse sélective d'une seule liaison phosphore-oxygène suivie d'un réarrangement classique (éq. 10).



Cette instabilité en solution dépend non seulement du groupement aryle porté par le phosphore mais également de la nature de la chaîne de type EMAG.

En effet, ces réactions d'hydrolyse sont rapides pour les composés Mes*P(OR)₂ et TipP(OR)₂. Par contre, une exposition à l'air pendant 48 heures est nécessaire pour transformer totalement MesP(OR)₂ en phosphinate. Un fort encombrement stérique comme celui des groupements Mes* ou Tip doit induire un allongement des liaisons phosphore-oxygène et donc rendre ces dernières plus fragiles.

Dans cette série, le composé **47** présente la plus grande stabilité ce qui nous a permis de l'utiliser comme précurseur de polyester phosphoré comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

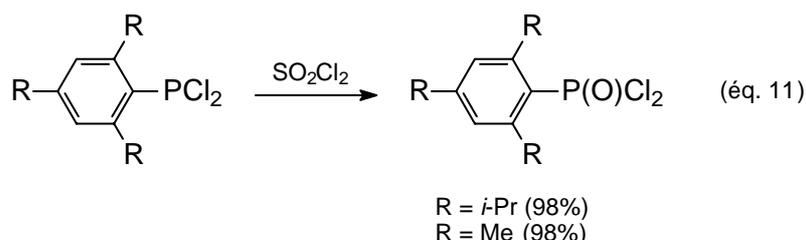
En ce qui concerne l'influence des chaînes alkylées, les composés les plus stables sont ceux qui comportent la double liaison terminale. Il semble que la présence d'un groupement ester facilite ces réactions d'hydrolyse mais son rôle reste difficile à préciser.

Par contre les phosphinates ainsi obtenus sont parfaitement stables et ne subissent aucune dégradation au cours du temps.

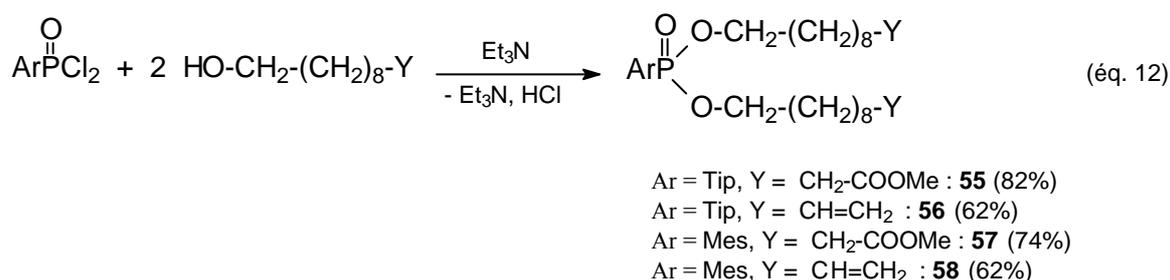
Afin d'augmenter la stabilité de ces organophosphorés comportant des chaînes de type EMAG, nous avons utilisé des oxydes des dichlorophosphines comme réactif de départ.

III.2.2. A partir des oxydes de dichlorophosphines ArP(O)Cl₂:

Les oxydes de dichlorophosphines ont été obtenus après oxydation des dichlorophosphines par le chlorure de sulfuryle (SO₂Cl₂) dans CCl₄. Ils ont été isolés sous forme de poudre avec de bons rendements ^[6, 7] (éq. 11).



Nous avons utilisé le même type de réaction de déchlorohydratation que celui décrit précédemment et obtenu ainsi une série de nouveaux phosphonates (éq. 12).



Nous avons observé une grande variation de réactivité de ces oxydes de phosphine en fonction du substituant aryle porté par le phosphore. A partir MesP(O)Cl₂, la réaction est immédiate et exothermique. Pour TipP(O)Cl₂, elle est complète après deux heures à température ambiante. Par contre, Mes*P(O)Cl₂ ^[6] est beaucoup moins réactif. Même en chauffant à une température plus élevée (80°C) pendant trois heures en présence d'une base plus forte: le 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undéc-7-ène (DBU), aucune trace de produit n'a été détectée. L'encombrement stérique autour du phosphore peut expliquer cette plus faible réactivité dans ce dernier cas.

Ces nouveaux organophosphonates sont parfaitement stables en solution, à condition de les conserver sous atmosphère inerte.

III.2.3. Caractérisation physico-chimique:

Tous ces composés phosphorés ont été parfaitement caractérisés par RMN multinoyaux (¹H, ¹³C, ³¹P), IR et par spectrométrie de masse.

- RMN du proton:

Dans tous les cas on note la disparition du triplet correspondant au groupement CH₂-OH de l'hydroxyester et de l'alcool insaturé de départ.

Pour les phosphinates (composés **49-54**), la RMN du proton apporte également des informations très intéressantes. Les deux protons en β du phosphore (POCH_2) ne sont pas équivalents et donnent deux signaux complexes. Cette même inéquivalence a été observée également dans le cas des phosphonates (composés **55-58**) pour les quels les deux systèmes sont bien séparés ce qui nous a permis de bien les définir et de déterminer les différentes constantes de couplage.

L'attribution des différents signaux ainsi que les valeurs des constantes de couplage ont été confirmées par comparaison entre les spectres de RMN du proton non découplé et découplé du phosphore dans le cas du composé **52** (Figure. 3).

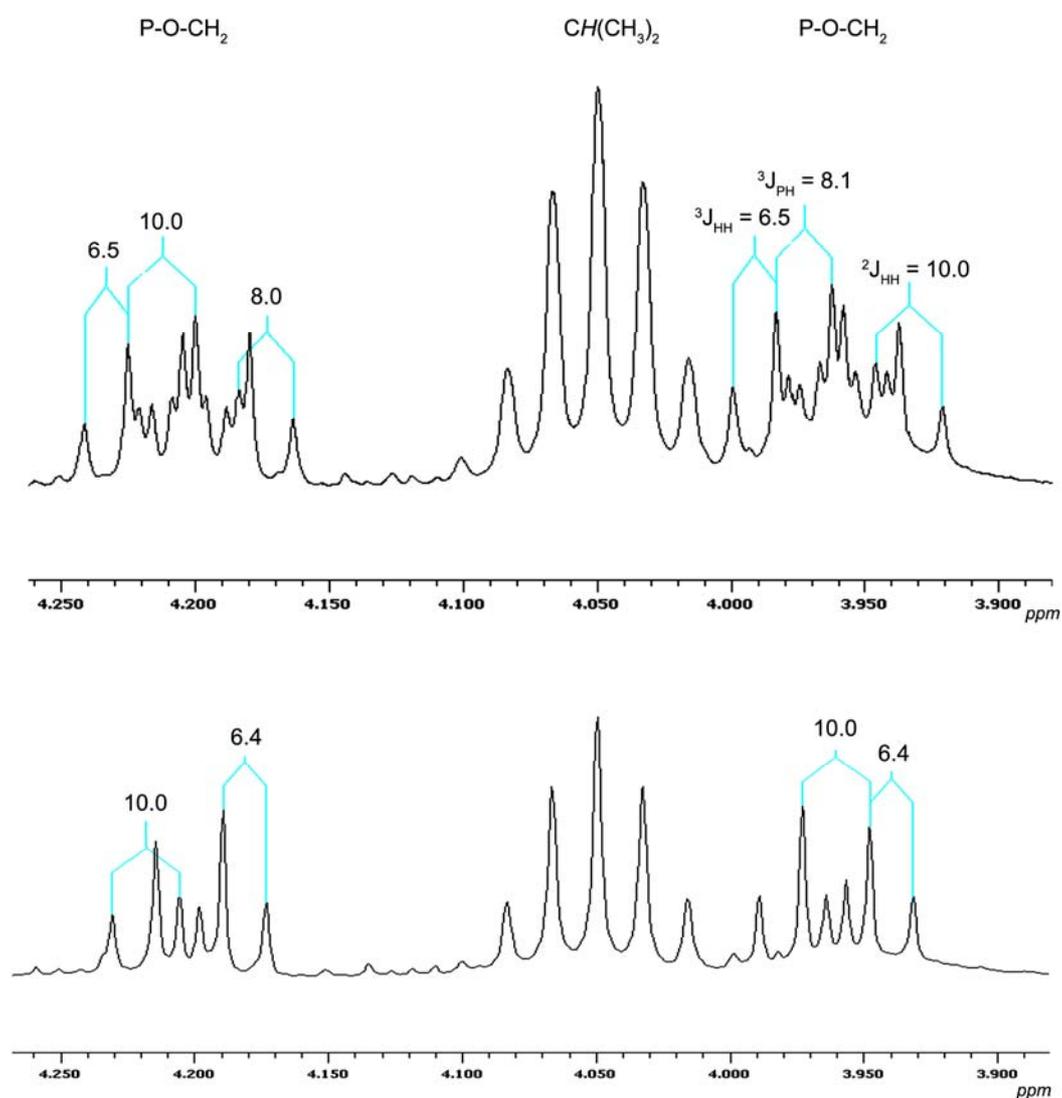


Figure 3: L'allure des signaux P-OCH₂ en RMN du proton non-découplé et découplé du phosphore (400. 13 MHz) de **52** dans C_6D_6 .

Ces protons en β du phosphore donnent deux signaux sous forme d'un doublet détriplé dédoublé (dtd). Le premier proton du groupement POCH_2 résonne à 3.96 ppm et couple avec le proton, porté par ce même carbone, avec une constante de couplage $^2J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, puis avec les deux protons en γ du phosphore avec une constante $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, et avec le phosphore avec une constante $^3J_{\text{PH}} = 8.1$ Hz. Pour le second proton du POCH_2 nous observons le même système à 4.20 ppm avec les mêmes constantes de couplage.

Ces systèmes sont comparables à ceux décrits dans la littérature pour les protons POCH_2 de MesPH(O)(OEt) ^[24] et de MesP(O)(OEt)_2 ^[25] qui donnent deux signaux distincts sous forme de doublet déquadruplé dédoublé (dqd) entre 3.97 et 4.12 ppm avec des constantes de couplage de même ordre que celles enregistrées dans notre cas.

Il faut également noter que la valeur de l'écart $\Delta\delta$ entre les deux déplacements chimiques des protons POCH_2 varie en fonction de l'encombrement stérique. Plus l'encombrement stérique autour du phosphore diminue plus ces deux protons deviennent équivalents et l'écart $\Delta\delta$ diminue. Par exemple, nous observons respectivement un écart $\Delta\delta$ de 0.28 et 0.10 ppm pour les dérivés Mes*P(O)(H)R **50** et MesP(O)(H)R **54**.

Le spectre de RMN du proton des phosphinates montre en plus, un signal déblindé, par exemple à 8.15 ppm pour le produit **51** sous forme d'un doublet avec une constante $^1J_{\text{PH}} = 545.3$ Hz. Cette dernière est beaucoup plus grande par rapport à celle observée dans le cas des phosphines ($^1J_{\text{PH}} = 215.2$ Hz pour **40**), ce qui est en accord avec le degré de coordination du phosphore (IV) et avec la littérature ^[26].

Nous retrouvons également, au niveau des cycles aryles, les couplages caractéristiques des C_mH avec le phosphore. Les signaux correspondant aux groupements de la chaîne EMAG, par exemple le triplet du CH_2CO , le singulet du méthoxy des esters, et les deux multiplets de la double liaison ($\text{CH}=\text{CH}_2$) pour les alcools insaturés subissent peu de variation par rapport aux signaux des produits de départ.

- RMN du carbone:

En RMN du carbone, les carbones en β et en γ du phosphore du groupement POCH_2CH_2 donnent des signaux sous forme de doublets dans tous les cas. Par contre les constantes de couplage $^2J_{\text{CP}}$, sont assez différentes suivant la coordination du phosphore (Tableau 1).

En effet, les spectres de RMN du carbone des phosphonites P(III), montrent la présence d'un premier doublet à 31.67 ppm avec $^3J_{CP} = 6.8$ Hz pour le groupement $\underline{C}H_2-CH_2-OP$, et un second à 68.44 ppm avec $^2J_{CP} = 20.4$ Hz correspondant au $\underline{C}H_2-OP$ par exemple dans le cas du dérivé **47**. Alors que pour les phosphinates P(IV) nous retrouvons également deux doublets à 30.43 ppm et à 65.42 ppm des deux carbones γ et en β du phosphore qui couplent avec ce dernier avec la même constante de couplage $^2J_{CP} = ^3J_{CP} = 6.8$ Hz pour le composé **53**. Dans le cas des phosphonates P(IV) nous observons deux signaux l'un à 30.37 ppm avec une constante $^3J_{CP} = 6.7$ Hz et l'autre à 65.19 ppm avec une constante $^2J_{CP} = 5.6$ Hz pour **57**.

Les carbones du cycle aryle de tous ces dérivés couplent généralement avec le phosphore. En particulier, le carbone C_{ipso} résonne sous forme d'un doublet avec de grandes constantes de couplage allant de 17.4 Hz pour le phosphonite **46** jusqu'à 182.7 Hz pour le phosphonate **56**, ce qui est là également en accord avec l'augmentation du degré de coordination du phosphore.

- RMN du phosphore:

Ces composés phosphorés donnent des signaux très caractéristiques aussi bien par leur déplacement chimique que par leur multiplicité.

Pour les phosphonites $ArP(OR)_2$, les valeurs des déplacements chimiques entre 172.21 et 179.39 ppm se situent dans le domaine des composés $RP(OR)_2$ ^[27]. Par contre, les phosphinates $ArP(H)(O)(OR)$ et les $ArP(O)(OR)_2$ donnent des signaux à champ fort entre 20.63 et 25.57 ppm ^[28]. En ce qui concerne leur multiplicité, nous observons, en RMN du phosphore non découplé du proton, un quintuplet pour les phosphinates, résultant d'un couplage avec les protons des groupements $POCH_2$ (Figure 4). Un triplet dédoublé est obtenu pour les phosphonates: couplage avec les deux protons de $POCH_2$, puis avec l'hydrogène porté par le phosphore (Figure 5). Par contre, pour les $ArP(O)(OR)_2$, le phosphore couple avec les protons du groupement $POCH_2$ et les deux protons du C_mH ce qui conduit normalement à un quintuplet triplé, mais étant donné que les deux constantes de couplage, doivent être de même ordre, nous observons un singulet large.

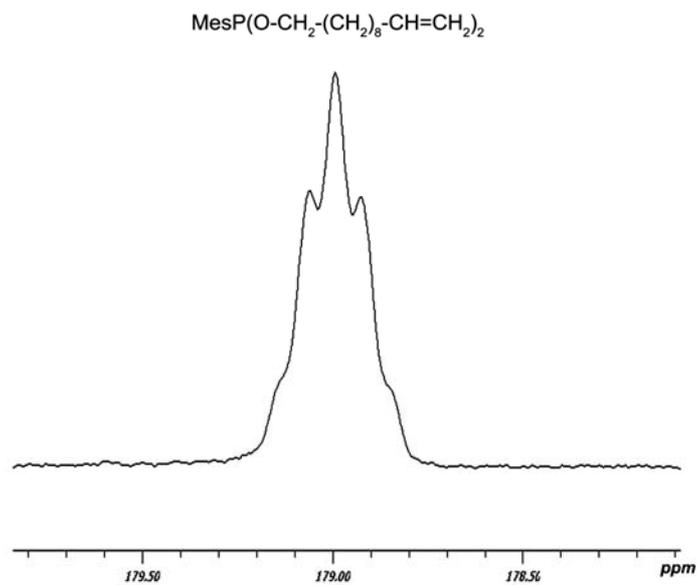


Figure 4: Spectre de RMN du phosphore non découplé du proton du phosphonite **48** (C_6D_6).

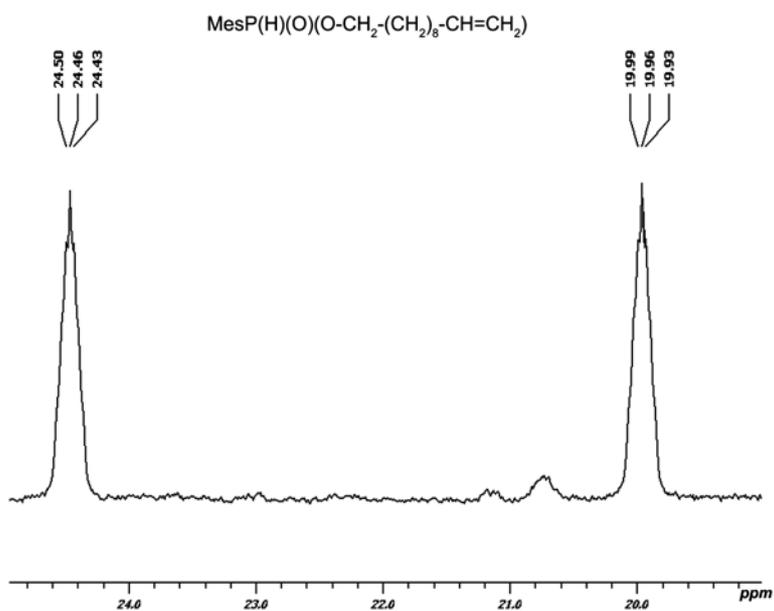


Figure 5: Spectre de RMN du phosphore non découplé du proton du phosphinate **54** (C_6D_6).

	RMN ¹ H	RMN ¹³ C			RMN ³¹ P
	CH ₂ -OP	<u>CH</u> ₂ -CH ₂ -OP	<u>CH</u> ₂ -OP	<u>C</u> _{ipso}	δ P { ¹ H}
43	3.61-3.78 (m)	30.49 (d) ³ J _{CP} = 6.8 Hz	67.40 (d) ² J _{CP} = 24.9 Hz	137.63 (d) ¹ J _{CP} = 43.8 Hz	172.67
44	3.69-3.75 (m)	28.70 (d) ³ J _{CP} = 5.3 Hz	67.41 (d) ² J _{CP} = 24.9 Hz	137.66 (d) ¹ J _{CP} = 43.8 Hz	172.71
45	3.88-3.97 (m)	31.17 (d) ³ J _{CP} = 7.8 Hz	70.86 (d) ² J _{CP} = 20.8 Hz	133.88 (d) ¹ J _{CP} = 42.0 Hz	179.39
46	3.81-3.91 (m)	31.82 (d) ³ J _{CP} = 6.8 Hz	69.23 (d) ² J _{CP} = 23.4 Hz	135.12 (d) ¹ J _{CP} = 17.4 Hz	179.39
47	3.80-3.88 (m)	31.67 (d) ³ J _{CP} = 6.8 Hz	68.44 (d) ² J _{CP} = 20.4 Hz	135.20 (d) ¹ J _{CP} = 19.6 Hz	178.92
48	3.80-3.87 (m)	31.81 (d) ³ J _{CP} = 6.0 Hz	68.51 (d) ² J _{CP} = 20.4 Hz	135.00 (d) ¹ J _{CP} = 20.4 Hz	178.99
49	3.75 et 4.04 (dtd) ² J _{HH} = 10.1 Hz, ³ J _{HH} = 6.8 Hz, ³ J _{PH} = 8.1 Hz	30.05 (d) ³ J _{CP} = 6.8 Hz	65.96 (d) ² J _{CP} = 6.8 Hz	126.84 (d) ¹ J _{CP} = 126.0 Hz	25.57
50	3.74 et 4.02 (dtd) ² J _{HH} = 10.1 Hz, ³ J _{HH} = 6.7 Hz, ³ J _{PH} = 8.2 Hz	30.08 (d) ³ J _{CP} = 6.8 Hz	66.04 (d) ² J _{CP} = 6.0 Hz	127.01 (d) ¹ J _{CP} = 126.8 Hz	25.42
51	3.89 et 4.16 (dtd) ² J _{HH} = 10.1 Hz, ³ J _{HH} = 6.5 Hz, ³ J _{PH} = 8.1 Hz	30.46 (d) ³ J _{CP} = 6.8 Hz	66.13 (d) ² J _{CP} = 6.8 Hz	123.32 (d) ¹ J _{CP} = 135.9 Hz	21.70
52	3.88 et 4.13 (dtd) ² J _{HH} = 10.0 Hz, ³ J _{HH} = 6.5 Hz, ³ J _{PH} = 8.2 Hz	30.45 (d) ³ J _{CP} = 6.8 Hz	66.11 (d) ² J _{CP} = 6.8 Hz	123.2 (d) ¹ J _{CP} = 133.6 Hz	21.70
53	3.74 et 3.87 (dtd) ² J _{HH} = 10.0 Hz, ³ J _{HH} = 6.5 Hz, ³ J _{PH} = 8.4 Hz	30.43 (d) ³ J _{CP} = 6.8 Hz	65.42 (d) ² J _{CP} = 6.8 Hz	124.19 (d) ¹ J _{CP} = 131.3 Hz	22.13
54	3.68 et 3.78 (dtd) ² J _{HH} = 10.0 Hz, ³ J _{HH} = 6.5 Hz, ³ J _{PH} = 8.4 Hz	30.38 (d) ³ J _{CP} = 6.0 Hz	65.58 (d) ² J _{CP} = 6.0 Hz	123.79 (d) ¹ J _{CP} = 132.8 Hz	22.41
55	3.91 et 4.01 (dtd) ² J _{HH} = 10.0 Hz, ³ J _{HH} = 7.0 Hz, ³ J _{PH} = 6.7 Hz	30.50 (d) ³ J _{CP} = 6.6 Hz	65.37 (d) ² J _{CP} = 6.0 Hz	120.34 (d) ¹ J _{CP} = 182.7 Hz	21.07

56	3.91 et 4.02 (dtd) $^2J_{HH} = 10.0 \text{ Hz}$, $^3J_{HH} = 7.0 \text{ Hz}$, $^3J_{PH} = 6.7 \text{ Hz}$	30.55 (d) $^3J_{CP} = 6.8 \text{ Hz}$	65.49 (d) $^2J_{CP} = 6.0 \text{ Hz}$	120.29 (d) $^1J_{CP} = 182.7 \text{ Hz}$	21.07
57	3.86 et 3.97 (dtd) $^2J_{HH} = 10.0 \text{ Hz}$, $^3J_{HH} = 6.8 \text{ Hz}$, $^3J_{PH} = 6.8 \text{ Hz}$	30.37 (d) $^3J_{CP} = 6.7 \text{ Hz}$	65.19 (d) $^2J_{CP} = 5.6 \text{ Hz}$	121.99 (d) $^1J_{CP} = 181.9 \text{ Hz}$	20.72
58	4.03 et 4.20 (dtd) $^2J_{HH} = 10.1 \text{ Hz}$, $^3J_{HH} = 7.4 \text{ Hz}$, $^3J_{PH} = 6.6 \text{ Hz}$	30.62 (d) $^3J_{CP} = 6.4 \text{ Hz}$	65.00 (d) $^2J_{CP} = 5.4 \text{ Hz}$	123.10 (d) $^1J_{CP} = 181.0 \text{ Hz}$	20.63

Tableau 1 : Caractéristiques spectrales des produits O-phosphorés dans C_6D_6 .

- Infrarouge:

En infrarouge, le groupement PH des phosphinates donne une bande caractéristique entre 2375 et 2471 cm^{-1} . Les groupements des chaînes alkyles absorbent dans les zones classiques: 1740-1742 cm^{-1} pour le carbonyle de la fonction ester et à 1640 cm^{-1} pour la double liaison.

- Spectrométrie de masse:

En général, les spectres de masse de ces composés montrent des pics (M + 1) et (M + 2), ce qui peut correspondre à des protonations successives étant donné le nombre d'atomes d'oxygène.

Au niveau de la fragmentation, comme précédemment, nous observons soit des pertes des substituants du groupe aryle porté par le phosphore, soit la fragmentation classique des chaînes alkyles de type EMAG.

Conclusion

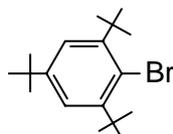
Nous avons développé dans ce chapitre la synthèse de nouvelles familles de dérivés organophosphorés comportant de longues chaînes de type EMAG. Pour cela, nous avons envisagé deux stratégies: soit à partir des phosphines soit à partir des dichlorophosphines.

Tout d'abord, des réactions de métallation faisant intervenir des phosphures de lithium nous ont conduit à la formation de composés C-phosphorés. Si le greffage du premier EMAG se fait facilement, par contre, l'addition du second motif s'est avéré plus difficile quelle que soit la méthode utilisée.

Les réactions de déchlorhydratation à partir d'organodichlorophosphines nous ont permis d'accéder à une grande variété de composés O-phosphorés: les phosphonites P(III) qui évoluent en solution vers la formation de phosphinates P(IV). Cette stabilité varie en sens inverse de l'encombrement stérique. Le composé mésitylé s'est avéré le plus stable et sera utilisé comme précurseur de polymère. Divers phosphonates ont également été préparés.

Partie expérimentale

Synthèse de Mes*Br:



A une solution de Mes*H (37.81 g, 141.90 mmol) dans 200 ml de Me₃PO₄, est ajouté un excès de Br₂ (12.8 ml, 249.80 mmol) dans 200 ml de Me₃PO₄. Le mélange est laissé sous agitation magnétique à 80°C pendant quatre jours. Lors du retour à température ambiante, un précipité blanc se forme. Après filtration, un lavage au méthanol (4 x 150 ml) conduit à 39.45 g d'une poudre blanche identifiée à Mes*Br.

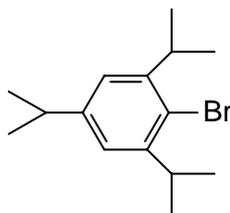
Rdt: 86%.

PF = 176°C.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.34 (s, 9H, C_p-C(CH₃)₃); 1.61 (s, 18H, C_o-C(CH₃)₃); 7.52 (s, 2H, C_mH).

RMN ¹³C (CDCl₃) (75.48 MHz): δ (ppm) = 31.02 (C_o-C(CH₃)₃); 31.43 (C_p-C(CH₃)₃); 35.00 (C_p-C(CH₃)₃); 38.41 (C_o-C(CH₃)₃); 121.69 (C_{ipso}); 123.73 (C_m); 148.44 (C_o); 148.63 (C_p).

Synthèse de TipBr :



A une solution de TipH (50.00 g, 245.10 mmol) dans 35 ml de CCl₄ est ajoutée, pendant 1h 30 min, une solution de Br₂ (49.5 g, 313.29 mmol) dans 35 ml de CCl₄ à 0°C en présence de Fe (2.30 g). Le mélange est laissé, à l'abri de la lumière, sous agitation

magnétique à température ambiante pendant une nuit. Il est ensuite lavé avec deux portions de 55 ml d'eau, deux portions de 55 ml d'une solution de soude à 20% et enfin 100 ml d'eau. La phase organique est séchée sur CaCl₂. Après l'évaporation du solvant, la distillation conduit à 61.30 g d'un liquide transparent identifié à TipBr.

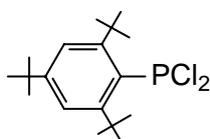
Rdt: 82%.

Eb: 78-81°C / 7.10⁻² mmHg.

RMN ¹H (C₆D₆) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.90 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6H, C_p-CH(CH₃)₂); 0.93 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 12H, C_o-CH(CH₃)₂); 2.46 (sept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1H, C_p-CH(CH₃)₂); 3.34 (sept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H, C_o-CH(CH₃)₂); 6.74 (s, 2H, C_mH).

RMN ¹³C (C₆D₆) (75.48 MHz): δ (ppm) = 23.27 (C_o-CH(CH₃)₂); 24.23 (C_p-CH(CH₃)₂); 33.91 (C_o-CH(CH₃)₂); 34.42 (C_p-CH(CH₃)₂); 122.54 (C_mH); 124.07 (C_{ipso}-Br); 147.77 (C_o); 148.08 (C_p).

Synthèse de Mes*PCl₂:



Le *n*-BuLi (8.5 ml, 1.36 mmol) en solution dans l'hexane (1.6 M) est additionné goutte à goutte à une solution de Mes*Br (4.00 g; 1.23 mmol) dans 24 ml de THF à -80°C. Ce mélange est maintenu à -80°C pendant une heure, puis à -60°C pendant deux heures. Ensuite la PCl₃ (0.19 g; 1.37 mmol) est additionnée à -80°C. Le mélange est laissé sous agitation pendant une nuit à température ambiante. Le solvant est évaporé et le solide jaune obtenu est extrait par 30 ml d'éther. L'évaporation à sec de l'éther conduit à Mes*PCl₂ sous forme d'une poudre jaune.

Rdt: 86%.

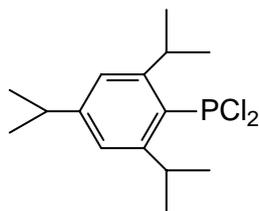
PF = 80°C.

RMN ³¹P {1H} (C₆D₆) (121.49 MHz): δ (ppm) = 151.21.

RMN ¹H (C₆D₆) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.19 (s, 9H, C_p-C(CH₃)₃); 1.63 (s, 18H, C_o-C(CH₃)₃); 7.51 (d, ⁴J_{PH} = 2.8 Hz, 2H, C_mH).

RMN ^{13}C (C_6D_6) (75.48 MHz): δ (ppm) = 30.84 ($\text{C}_p\text{-C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$); 33.44 (d, $^4\text{J}_{\text{CP}} = 9.8$ Hz, $\text{C}_o\text{-C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$); 34.98 ($\text{C}_p\text{-}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 40.08 (d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 6.0$ Hz, $\text{C}_o\text{-}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 124.69 (d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 7.6$ Hz, $\underline{\text{C}}_m$); 136.85 (d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 104.2$ Hz, $\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$); 150.21 ($\underline{\text{C}}_p$); 154.41 (d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, $\underline{\text{C}}_o$).

Synthèse de TipPCl₂ :



A une solution de TipBr (10.00 g, 35.00 mmol) dans 30 ml de THF est ajouté, goutte à goutte à -50°C , le *n*-BuLi (24.0 ml, 38.50 mmol) en solution dans l'hexane (1.6 M). Le mélange est maintenu sous agitation à cette température pendant deux heures. Ensuite cette solution est additionnée à une solution de PCl_3 (5.19 g, 37.88 mmol) dans 30 ml de THF refroidie à -50°C . Le mélange est maintenu sous agitation à cette température pendant 45 minutes puis est ramené à température ambiante. Après évaporation du THF, le résidu est dissout dans 50 ml d'éther. Après filtration la recristallisation dans l'éther conduit à 6.79 g de cristaux blancs identifiés à TipPCl₂.

Rdt: 64%.

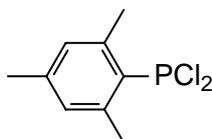
PF: 94-98°C.

RMN ^{31}P {1H} (C_6D_6) (121.49 MHz): δ (ppm) = 164.94.

RMN ^1H (C_6D_6) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.08 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6H, $\text{C}_p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 1.21 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 12H, $\text{C}_o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 2.61 (sept, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1H, $\text{C}_p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 4.19 (sept, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2H, $\text{C}_o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 7.05 (d, $^4\text{J}_{\text{PH}} = 3.5$ Hz, 2H, C_mH).

RMN ^{13}C (C_6D_6) (75.48 MHz): δ (ppm) = 22.87 ($\text{C}_p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 24.41 ($\text{C}_o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 30.65 (d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 27.2$ Hz, $\text{C}_o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$); 34.43 ($\text{C}_p\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$); 122.83 (d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 3.8$ Hz, $\underline{\text{C}}_m\text{H}$); 132.11 (d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 78.5$ Hz, $\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$); 154.17 ($\underline{\text{C}}_p$); 154.69 (d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 22.6$ Hz, $\underline{\text{C}}_o$).

Synthèse de MesPCl₂:



Le magnésium (2.50 g, 102.5 mmol) est chauffé en présence d'un petit cristal d'iode. Après refroidissement, une solution de MesBr (19.90 g, 100.00 mmol) dans 250 ml de THF est ajoutée, goutte à goutte, pendant 1h 30min. Le mélange est porté à reflux pendant 30 minutes. La solution de MesMgBr est ajoutée, goutte à goutte à -80°C, à une solution de PCl₃ (15.75 g, 114.96 mmol) dans 300 ml de pentane. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant une nuit. Après filtration et évaporation des solvants sous pression réduite, la distillation conduit à l'obtention de 12.27 g d'un liquide transparent. La RMN du ³¹P montre à côté de MesPCl₂ la présence de MesPClBr (161.86 ppm) et MesPBr₂ (153.51 ppm) qu'il est impossible d'éliminer par distillation.

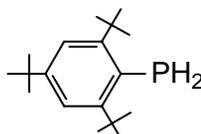
Rdt: 54%.

Eb: 90-96°C / 0.04 mmHg.

RMN ³¹P {1H} (C₆D₆) (121.49 MHz): δ (ppm) = 167.86.

RMN ¹H (C₆D₆) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.41 (d, ⁴J_{PH} = 4.0 Hz, 6H, C_o-CH₃); 1.80 (s, 3H, C_p-CH₃); 6.37 (d, ⁴J_{PH} = 3.2 Hz, 2H, C_mH).

Synthèse de Mes*PH₂:



Une solution de Mes*PCl₂ (17.50 g, 50.04 mmol) dans 180 ml de THF est ajoutée à une suspension de LiAlH₄ (3.00 g, 79.31 mmol) dans 150 ml de THF à -4°C. Le mélange est porté à reflux pendant 2.5 heures. Il est ensuite traité par une solution de HCl dilué (120 ml, 20%) puis par 30 ml d'eau distillée. Après décantation, la phase organique est extraite au pentane (3 x 60 ml), séchée sur Na₂SO₄ et filtrée sur célite. Le solvant est évaporé et le Mes*PH₂ est obtenu sous forme d'une poudre blanche après cristallisation dans le pentane.

Rdt: 72%.

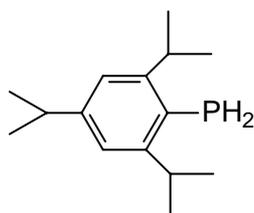
PF = 145°C.

RMN ^{31}P {1H} (CDCl₃) (121.49 MHz): δ (ppm) = -130.32.

RMN ^1H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.32 (s, 9H, C_p-C(CH₃)₃); 1.59 (s, 18H, C_o-C(CH₃)₃); 4.24 (d, $^1J_{\text{PH}} = 210.0$ Hz, PH₂); 7.44 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.4$ Hz, 2H, C_mH).

RMN ^{13}C (C₆D₆) (75.48 MHz): δ (ppm) = 30.12 (C_p-C(CH₃)₃); 31.30 (d, $^4J_{\text{CP}} = 6.8$ Hz, C_o-C(CH₃)₃); 33.56 (C_p-C(CH₃)₃); 36.71 (C_o-C(CH₃)₃); 120.87 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, C_m); 122.70 (d, $^1J_{\text{CP}} = 71.4$ Hz, C_{ipso}); 147.70 (C_p); 153.02 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.5$ Hz, C_o).

Synthèse de TipPH₂:



A une suspension de LiAlH₄ (0.63 g, 16.58 mmol) dans 10 ml d'éther est ajoutée, goutte à goutte à 10°C, une solution de TipPCl₂ (4.60 g, 15.03 mmol) dans 50 ml d'éther. Le mélange est porté ensuite à reflux pendant deux heures. Après refroidissement, le mélange est hydrolysé par 5 ml d'eau dégazée. Après décantation, la phase organique est recueillie, séchée sur Na₂SO₄. Après filtration, l'évaporation du solvant conduit à l'obtention de 2.22 g d'un liquide identifié à TipPH₂.

Rdt: 62 %.

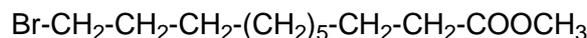
Eb: 74°C / 0.04 mmHg.

RMN ^{31}P {1H} (C₆D₆) (121.49 MHz): δ (ppm) = -158.92.

RMN ^1H (C₆D₆) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6H, C_p-CH(CH₃)₂); 1.23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 12H, C_o-CH(CH₃)₂); 2.75 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1H, C_p-CH(CH₃)₂); 3.47 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2H, C_o-CH(CH₃)₂); 3.86 (d, $^1J_{\text{PH}} = 203.5$ Hz, 2H, PH₂); 7.11 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.4$ Hz, 2H, C_mH).

RMN ^{13}C (C₆D₆) (75.48 MHz): δ (ppm) = 23.52 (C_p-CH(CH₃)₂); 23.91 (C_o-CH(CH₃)₂); 32.93 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.4$ Hz, C_o-CH(CH₃)₂); 34.45 (C_p-CH(CH₃)₂); 120.89 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, C_mH); 148.82 (C_p); 151.90 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.7$ Hz, C_o).

Synthèse du 11-bromo-undécanoate de méthyle:



A une solution d'acide 11-bromo-undécanoïque (1.00 g, 3.78 mmol) dans 4 ml de méthanol, sont ajoutées quelques gouttes d'acide sulfurique. Le mélange est chauffé à 60°C pendant une heure puis porté à reflux pour une heure. Il est ensuite neutralisé par une solution diluée de Na₂CO₃ (1 ml, 10%). La phase organique est extraite par du pentane (3 ml x 2) puis séchée sur Na₂SO₄, Après filtration, les solvants sont évaporés et la distillation conduit à l'obtention de 0.98 g d'une huile transparente identifiée à 11-bromo-undécanoate de méthyle.

Rdt = 93%.

Eb: 68°C / mmHg

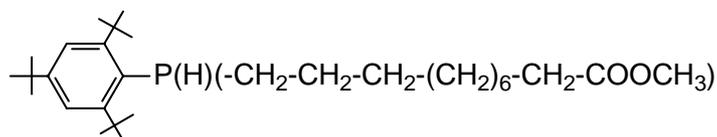
IR: $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1740 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.19 (s.l, 10H, (CH₂)₅); 1.27-1.37 (m, 2H, CH₂-CH₂-Br); 1.46-1.57 (m, 2H, CH₂-CH₂-CO); 1.69-1.81 (m, 2H, CH₂-CH₂-Br); 2.20 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, CH₂-CO); 3.30 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H, CH₂-Br); 3.57 (s, 3H, OCH₃).

RMN ¹³C (CDCl₃) (75.48 MHz): δ (ppm) = 24.84, 28.08, 28.66, 29.03, 29.13, 29.24, 29.98 ((CH₂)₇); 32.76 (CH₂-CH₂-Br); 33.78 (CH₂-CO); 33.96 (CH₂-Br); 51.28 (OCH₃); 174.01 (CO).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: [M]⁺ = 278 (4%), [M - Br]⁺ = 199 (8%); [CH₂-CH₂-COOCH₃]⁺ = 87 (40%); [CH₃-COOCH₃]⁺ = 74 (100%).

Synthèse de Mes*P(H)((CH₂)₁₀COOMe) 39:



A une solution de Mes*PH₂ (0.56 g, 2.01 mmol) dans 8 ml de THF est ajouté, goutte à goutte à -65°C, le *n*-BuLi (1.40 ml, 2.24 mmol) en solution dans l'hexane (1.6 M). Le mélange est maintenu sous agitation à cette température pendant 30 minutes, puis il est ramené à température ambiante. Après 30 minutes sous agitation, la solution rouge obtenue

est ajoutée, lentement à -78°C , à une solution de 11-bromoundécanoate de méthyle (0.50 g, 1.80 mmol) dans 4 ml de THF. Le mélange est maintenu à cette température pendant 15 minutes puis il est ramené à température ambiante. Après deux heures sous agitation, le THF est concentré et 10 ml de pentane sont ajoutés. Un précipité blanc apparaît et éliminé par filtration. L'évaporation de pentane conduit à l'obtention de 0.68 g d'un liquide visqueux identifié à **39**.

Rdt: 79%.

IR: $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1742 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(\text{P-H})} = 2394 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^{31}P {1H} (C_6D_6) (121.49 MHz): δ (ppm) = -73.08.

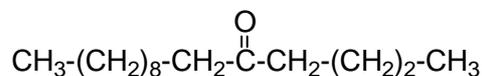
RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.20 (s.l, 27H, $(\text{CH}_2)_9$ et $\text{C}_p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 1.50 (s, 18H, $\text{C}_o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 2.22 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{-CO}$); 3.58 (s, 3H, OCH_3); 4.68 (ddd, $^1J_{\text{PH}} = 221.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.0 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 9.6 \text{ Hz}$, 1H, PH); 7.29 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.2 \text{ Hz}$, 2H, C_mH).

RMN ^{13}C (C_6D_6) (125.77 MHz): δ (ppm) = 25.03, 29.21, 29.39, 29.44, 29.53, 29.55 ($(\text{CH}_2)_6$); 27.85 (d, $^3J_{\text{CP}} = 14.3 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}$); 28.31 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.4 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}$); 30.92 (d, $^1J_{\text{CP}} = 12.7 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-P}$); 31.07 ($\text{C}_p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 33.59 (d, $^4J_{\text{CP}} = 7.5 \text{ Hz}$, $\text{C}_o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 33.87 ($\text{CH}_2\text{-CO}$); 34.93 ($\text{C}_p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 38.42 ($\text{C}_o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 51.93 (OCH_3); 122.73 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3.8 \text{ Hz}$, C_m); 134.35 (d, $^1J_{\text{CP}} = 30.7 \text{ Hz}$, C_{ipso}); 148.96 (C_p); 154.60 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.6 \text{ Hz}$, C_o); 173.48 (CO).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[\text{M} - 1]^+ = 476$ (97%); $[\text{M} - \text{OCH}_3]^+ = 445$ (5%); $[\text{M} - (\text{CH}_2)_{10}\text{-COOMe}]^+ = 277$ (100%).

Test d'alkylation de la fonction ester:

A une solution d'undécanoate de méthyle (0.41 g, 2.05 mmol) dans 6 ml de THF est ajouté, goutte à goutte à -65°C , le *n*-BuLi (1.28 ml, 2.05 mmol) en solution dans l'hexane (1.6 M). Le mélange est maintenu sous agitation trois heures à température ambiante, avant d'être traité par 0.5 ml d'eau. Après filtration, l'évaporation du solvant conduit à l'obtention d'un liquide transparent. L'analyse de ce dernier par RMN du proton montre la formation 30% d'un produit identifié à

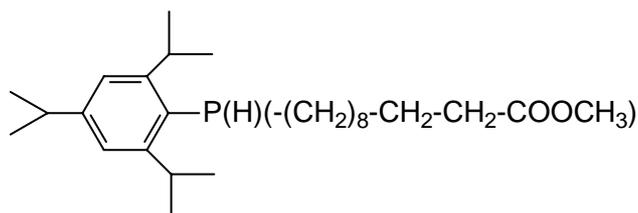


IR: $\nu_{(C=O)} = 1744 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.80 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$, 3H, CH_3); 0.84 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$, 3H, CH_3); 1.19 (s.l, 20H, $(\text{CH}_2)_8$ et $(\text{CH}_2)_2$); 2.31 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, 4H, $\text{CH}_2\text{-CO-CH}_2$).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[M + 1]^+ = 427$ (33%); $[M - (\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]^+ = 169$ (5%); $[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]^+ = 43$ (100%).

Synthèse de TipP(H)((CH₂)₁₀COOMe) 40:



A une solution de TipPH₂ (0.40 g, 1.69 mmol) dans 4 ml de THF est ajouté, goutte à goutte à -70°C, le *n*-BuLi (1.16 ml, 1.86 mmol) en solution dans l'hexane (1.6 M). Le mélange est maintenu sous agitation à cette température pendant 30 minutes, puis il ramené à -45°C doucement pendant 30 minutes. La solution obtenue est ajoutée lentement à une solution de 11-bromo-undécanoate de méthyle (0.43 g, 1.55 mmol) dans 4 ml de THF à -78°C. Le mélange est maintenu à cette température pendant 15 minutes puis il est ramené à température ambiante. Après trois heures sous agitation magnétique, le solvant est concentré et 6 ml de pentane sont ajoutés. Après filtration, l'évaporation de pentane sous pression réduite conduit à l'obtention d'un liquide visqueux. L'étude par RMN du proton montre la formation du produit attendu **40** avec un rendement de 59%.

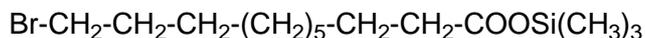
IR: $\nu_{(C=O)} = 1742 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(P-H)} = 2326 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^{31}P { ^1H } (CDCl_3) (121.49 MHz): δ (ppm) = -94.98.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.18 (s.l, 16H, $(\text{CH}_2)_8$); 1.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$, 6H, $\text{C}_p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.21 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, 12H, $\text{C}_o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.33 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{-CO}$); 2.79 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, 1H, $\text{C}_p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.81 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, 2H, $\text{C}_o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$); 3.59 (s, 3H, OCH_3); 4.17 (ddd, $^1J_{\text{PH}} = 215.2 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.1 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.5 \text{ Hz}$, 1H, PH); 6.98 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.0 \text{ Hz}$, 2H, C_mH).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[M]^+ = 434$ (2%); $[M - CH_3]^+ = 419$ (7%); $[M - CH(CH_3)_2]^+ = 391$ (7%); $[CH(CH_3)_2]^+ = 43$ (100%).

Synthèse de 11-bromo-undécanoate de triméthylsilane:



A température ambiante, la triéthylamine (0.80 g, 7.92 mmol) est ajoutée goutte à goutte à une solution d'acide 11-bromoundécanoïque (2.00 g, 7.58 mmol) dans 10 ml de toluène. Le mélange est refroidi à 0°C et le chlorotriméthylsilane (2.57 g, 23.65 mmol) est ajouté. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 50°C pendant deux heures. Après filtration, l'évaporation du solvant conduit à l'obtention de 1.94 g d'un liquide identifié à 11-bromo-undécanoate de triméthylsilane.

Rdt = 76%

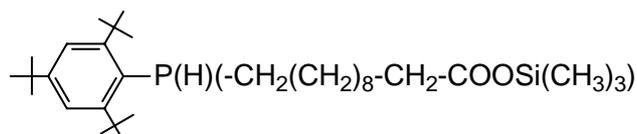
IR: $\nu_{(C=O)} = 1716 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.26 (s, 9H, Si(CH₃)₃); 1.27 (s.l, 10H, (CH₂)₅); 1.36-1.45 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-Br); 1.52-1.63 (m, 2H, CH₂-CH₂-CO); 1.77-1.88 (m, 2H, CH₂-CH₂-Br); 2.27 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H, CH₂-CO); 3.38 (t, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, CH₂-Br).

RMN ¹³C (CDCl₃) (75.48 MHz): δ (ppm) = -0.26 (Si(CH₃)₃); 24.91, 27.80, 28.70, 29.02, 29.16, 29.30, 29.33 ((CH₂)₇); 32.80 (CH₂-CH₂-Br); 33.90 (CH₂-CO); 35.86 (CH₂-Br); 174.40 (CO).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[M + 1]^+ = 339$ (1%), $[M - CH_3]^+ = 323$ (2%); $[M - Br]^+ = 257$ (7%); $[COOSiMe_3]^+ = 117$ (56%).

Synthèse de Mes*P(H)((CH₂)₁₀COOSiMe₃) 41:



A une solution de Mes*PH₂ (0.40 g, 1.45 mmol) dans 6 ml de THF est ajouté, goutte à goutte à -65°C, le *n*-BuLi (1.00 ml, 1.60 mmol) en solution dans l'hexane (1.6 M). Le

mélange est maintenu sous agitation à cette température pendant 30 minutes, puis il est ramené à température ambiante. Après 30 minutes sous agitation, la solution obtenue est ajoutée, lentement à -78°C , à une solution de $\text{Br}-(\text{CH}_2)_{10}\text{COOSiMe}_3$ (0.42 g, 1.24 mmol) dans 4 ml de THF. Le mélange est maintenu à cette température pendant 15 minutes puis il est ramené à température ambiante. Après deux heures sous agitation, le THF est concentré et 10 ml de pentane sont ajoutés. Après filtration, L'évaporation de pentane conduit à l'obtention de 0.49 g d'un solide jaune. L'analyse par RMN du proton montre la formation de 44% du produit attendu **41** à coté d'autres produits difficile à identifier.

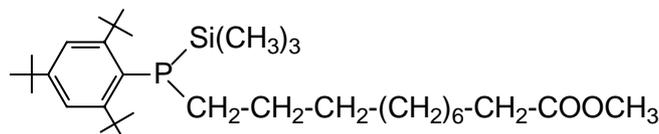
IR: $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1715 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(\text{P}-\text{H})} = 2392 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^{31}P {1H} (C_6D_6) (121.49 MHz): δ (ppm) = -73.14.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.22 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 1.23 (s, 9H, $\text{C}_p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 1.26 (s.l, 18H, $(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_8$); 1.61 (s, 18H, $\text{C}_o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 1.90-1.95 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CO}$); 4.94 (ddd, $^1J_{\text{PH}} = 218.8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.0 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 10.6 \text{ Hz}$, 1H, PH); 7.54 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.9 \text{ Hz}$, 2H, C_mH).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[\text{M} - \text{OSi}(\text{CH}_3)_3]^+ = 459$ (1%); $[\text{M} - (\text{CH}_2)_{10}\text{-COOMe}]^+ = 277$ (37%).

Synthèse de $\text{Mes}^*\text{P}(\text{Si}(\text{Me})_3)((\text{CH}_2)_{10}\text{COOMe})$ **42**:



A une solution de Mes^*PH_2 (0.50 g, 1.80 mmol) dans 8 ml de THF est ajouté, goutte à goutte à -65°C , le $n\text{-BuLi}$ (1.24 ml, 1.98 mmol) en solution dans l'hexane (1.6 M). Le mélange est maintenu sous agitation à cette température pendant 30 minutes, puis 30 minutes à température ambiante. Le mélange est refroidie à -20°C et le triméthylchlorosilane (0.39 g, 3.59 mmol) est ajouté lentement. Après une heure sous agitation à température ambiante, le mélange est concentré à sec sous pression réduite. Le résidu obtenu est dissout dans 10 ml de THF, puis le $t\text{-BuLi}$ (1.32 ml, 1.98 mmol) en solution dans le pentane (1.5 M) est additionné, goutte à goutte à -78°C , le mélange est maintenu à cette température pendant 30 min, puis 30 min à température ambiante. La solution rouge obtenue est ajoutée, lentement à -78°C , à une solution de 11-bromo-undécanoate de méthyle (0.39 g, 1.40 mmol) dans 2 ml de THF. Le

mélange est maintenu à cette température pendant 15 minutes puis il ramené lentement à température ambiante. Après deux heures sous agitation, le THF est concentré et 20 ml de pentane sont ajoutés. Après filtration, l'évaporation de pentane conduit à l'obtention de 0.57 g d'un liquide jaune visqueux identifié à **42**.

Rdt: 74%.

IR: $\nu_{(C=O)} = 1716 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^{31}P {1H} (C₆D₆) (121.49 MHz): δ (ppm) = -80.19.

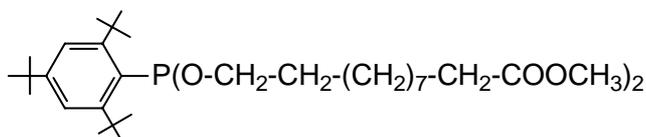
RMN ^1H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = -0.10 (d, $^3J_{\text{PH}} = 5.2 \text{ Hz}$, 9H, Si(CH₃)₃); 1.20 (s.l, 18H, (CH₂)₉); 1.26 (s, 9H, C_p-C(CH₃)₃); 1.48 (s, 18H, C_o-C(CH₃)₃); 2.26 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, 2H, CH₂-CO); 3.62 (s, 3H, OCH₃); 7.23 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.2 \text{ Hz}$, 2H, C_mH).

RMN ^{13}C (C₆D₆) (75.48 MHz): δ (ppm) = 0.76 (d, $^2J_{\text{CP}} = 16.3 \text{ Hz}$, Si(CH₃)); 25.05, 29.17, 29.30, 29.51, 29.61 ((CH₂)₆); 27.59 (d, $^3J_{\text{CP}} = 25.1 \text{ Hz}$, CH₂-CH₂-CH₂-P); 30.00 (d, $^2J_{\text{CP}} = 26.7 \text{ Hz}$, CH₂-CH₂-P); 31.36 (d, $^1J_{\text{CP}} = 15.2 \text{ Hz}$, CH₂-P); 31.11 (C_p-C(CH₃)₃); 33.80 (d, $^4J_{\text{CP}} = 7.4 \text{ Hz}$, C_o-C(CH₃)₃); 34.32 (C_p-C(CH₃)₃); 34.49 (CH₂-CO); 38.61 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.1 \text{ Hz}$, C_o-C(CH₃)₃); 51.97 (OCH₃); 121.67 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.5 \text{ Hz}$, C_m); 131.12 (d, $^1J_{\text{CP}} = 43.4 \text{ Hz}$, C_{ipso}); 148.69 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.5 \text{ Hz}$, C_p); 157.92 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.6 \text{ Hz}$, C_o); 175.56 (CO).

RMN ^{29}Si (CDCl₃) (59.62 MHz): δ (ppm) = 4.81 (d, $^1J_{\text{SiP}} = 33.4 \text{ Hz}$).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: [M - 1]⁺ = 547 (51%); [M - CH₃]⁺ = 533 (11%); [M - Si(Me)₃]⁺ = 475 (56%); [CH₂ - COOMe]⁺ = 73 (93%).

Synthèse de Mes*P(O-(CH₂)₁₀COOMe)₂ **43**:



A une solution de Mes*PCl₂ (0.50 g, 1.44 mmol) dans 1.5 ml de toluène, est ajouté un mélange de triéthylamine (0.26 g, 2.57 mmol) et de 11-hydroxyundécanoate de méthyle (0.56 g, 2.59 mmol) dans 3 ml de toluène. Le mélange est laissé sous agitation pendant une heure à température ambiante puis trois heures à 50°C. Après filtration, l'évaporation du solvant conduit à l'obtention de 0.68 g d'un liquide blanc visqueux identifié à **43**.

Rdt: 74 %.

IR: $\nu_{(C=O)} = 1741 \text{ cm}^{-1}$.

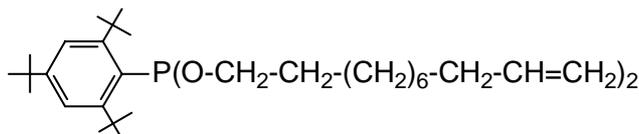
RMN ^{31}P {1H} (C_6D_6) (121.49 MHz): δ (ppm) = 172.67.

RMN ^1H (C_6D_6) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.10 (s.l, 24H, $(\text{CH}_2)_6$); 1.27 (s, 9H, $\text{C}_p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 1.71 (s.l, 22H, $\text{C}_o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ et $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OP}$); 2.05 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-CO}$); 3.55 (s, 6H, OCH_3); 3.61-3.78 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-OP}$); 7.54 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.3 \text{ Hz}$, C_mH).

RMN ^{13}C (C_6D_6) (75.48 MHz): δ (ppm) = 23.92, 25.00, 28.08, 28.29, 28.32, 28.42, 28.54 ($(\text{CH}_2)_7$); 30.05 ($\text{C}_p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 30.49 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.8 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OP}$); 32.72 ($\text{CH}_2\text{-CO}$); 32.74 ($\text{C}_o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 33.62 ($\text{C}_p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 38.16 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3.0 \text{ Hz}$, $\text{C}_o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 49.60 (OCH_3); 67.40 (d, $^2J_{\text{CP}} = 24.9 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-OP}$); 121.83 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.3 \text{ Hz}$, C_m); 137.63 (d, $^1J_{\text{CP}} = 43.8 \text{ Hz}$, C_{ipso}); 153.19 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.3 \text{ Hz}$, C_p); 155.00 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.8 \text{ Hz}$, C_o); 171.81 (CO).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[\text{M} + 2]^+ = 708$ (1%); $[\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+ = 57$ (100%).

Synthèse de Mes*P(O-(CH₂)₉-CH=CH₂)₂ 44:



A une solution de Mes*PCl₂ (0.50 g, 1.44 mmol) dans 1.5 ml de toluène, est ajouté un mélange de triéthylamine (0.28 g, 2.77 mmol), et d'undéc-10-énol (0.48 g, 2.82 mmol) dans 3 ml de toluène. Le mélange est laissé sous agitation pendant deux heures à température ambiante puis deux heures à 50°C. Après filtration, l'évaporation du solvant conduit à l'obtention de 0.69 g d'un liquide jaune visqueux identifié à 44.

Rdt: 79 %.

IR: $\nu_{(C=C)} = 1640 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^{31}P {1H} (C_6D_6) (121.49 MHz): δ (ppm) = 172.71.

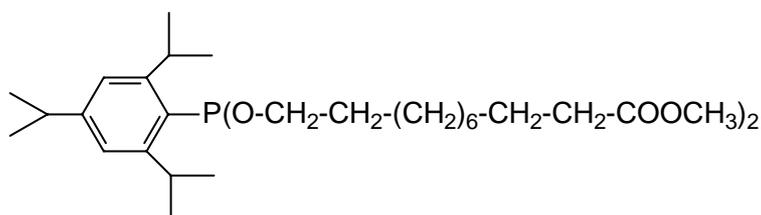
RMN ^1H (C_6D_6) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.19 (s.l, 24H, $(\text{CH}_2)_6$); 1.31 (s, 9H, $\text{C}_p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 1.66 (s.l, 22H, $\text{C}_o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ et $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OP}$); 1.89-1.93 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$); 3.69-3.75 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-OP}$); 4.90-5.00 (m, 4H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.65-5.77 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 7.53 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.0 \text{ Hz}$, 2H, C_mH).

RMN ^{13}C (C_6D_6) (75.48 MHz): δ (ppm) = 27.78, 27.96, 28.12, 28.29, 28.45, 28.56 ($(\text{CH}_2)_6$); 28.70 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.3 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OP}$); 29.75 ($\text{C}_p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 32.72 ($\text{C}_o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 32.82

($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$); 33.60 ($\text{C}_\text{p}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 38.17 (d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, $\text{C}_\text{o}\text{-}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 67.41 (d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 24.9$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-OP}$); 113.17 ($\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 121.86 (d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 6.0$ Hz, $\underline{\text{C}}_\text{m}$); 137.66 (d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 43.8$ Hz, $\underline{\text{C}}_\text{ipso}$); 137.77 ($\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$); 154.45 (d, $^4\text{J}_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, $\underline{\text{C}}_\text{p}$); 155.21 (d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 9.1$ Hz, $\underline{\text{C}}_\text{o}$).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[\text{M} + 1]^+ = 615$ (1%); $[\text{M} - \text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2]^+ = 573$ (3%); $[\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+ = 57$ (100%).

Synthèse de TipP(O-(CH₂)₁₀COOMe)₂ 45:



A une solution de TipPCl₂ (0.25 g, 0.82 mmol) dans 1.5 ml de toluène, est ajouté un mélange de triéthylamine (0.17 g, 1.68 mmol), et de 11-hydroxyundécanoate de méthyle (0.35 g, 1.62 mmol) dans 3 ml de toluène. Le mélange est laissé sous agitation pendant deux heures à température ambiante puis une heure à 40°C. Après filtration, l'évaporation du solvant conduit à l'obtention de 0.40 g d'un liquide blanc visqueux identifié à **45**.

Rdt: 72 %.

IR: $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1741$ cm⁻¹.

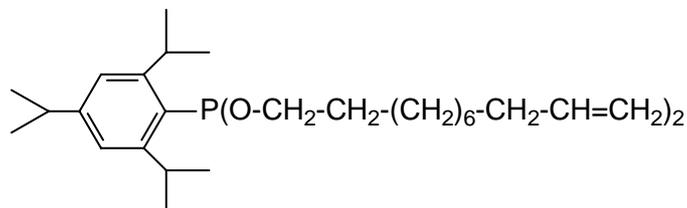
RMN ³¹P {1H} (C₆D₆) (121.49 MHz): δ (ppm) = 179.39.

RMN ¹H (C₆D₆) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.18 (s.l, 24H, ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$)₆); 1.21 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6H $\text{C}_\text{p}\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 1.42 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12H, $\text{C}_\text{o}\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 1.56-1.62 (m, 8H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-OP}$ et $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$); 2.14 (t, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 4H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CO}$); 2.78 (sept, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1H, $\text{C}_\text{p}\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 3.40 (s, 6H, OCH_3); 3.88-3.97 (m, 4H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-OP}$); 4.49 (sept, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 2H, $\text{C}_\text{o}\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 7.13 (d, $^4\text{J}_{\text{PH}} = 4.4$ Hz, 2H, $\text{C}_\text{m}\text{H}$).

RMN ¹³C (CDCl₃) (75.48 MHz): δ (ppm) = 23.93 ($\text{C}_\text{p}\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 24.73 ($\text{C}_\text{o}\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 25.31, 26.05, 29.47, 29.62, 29.72, 29.81 (($\underline{\text{C}}\text{H}_2$)₆); 30.41 (d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 25.2$ Hz, $\text{C}_\text{o}\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 31.17 (d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 7.8$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-OP}$); 34.15 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CO}$); 34.85 ($\text{C}_\text{p}\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 50.95 (OCH_3); 70.86 (d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 20.8$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-OP}$); 122.62 (d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 3.9$ Hz, $\text{C}_\text{m}\text{H}$); 133.88 (d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 42.0$ Hz, $\underline{\text{C}}_\text{ipso}$); 153.15 ($\underline{\text{C}}_\text{p}$); 154.39 (d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 19.8$ Hz, $\underline{\text{C}}_\text{o}$); 173.27 ($\underline{\text{C}}_\text{o}$).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[M + 2]^+ = 666$ (3%); $[M - \text{COOMe}]^+ = 605$ (1%); $[\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3]^+ = 43$ (100%).

Synthèse de TipP(O-(CH₂)₉-CH=CH₂)₂ 46:



A une solution de TipPCl₂ (0.40 g, 1.31 mmol) dans 1 ml de toluène, est ajouté un mélange de triéthylamine (0.24 g, 2.38 mmol) et d'undéc-10-énol (0.40 g, 2.36 mmol) dans 2 ml de toluène. Le mélange est laissé sous agitation pendant deux heures à température ambiante puis une heure à 40°C. Après filtration, l'évaporation du solvant conduit à l'obtention de 0.60 g d'un liquide jaune visqueux identifié à **46**.

Rdt: 88 %.

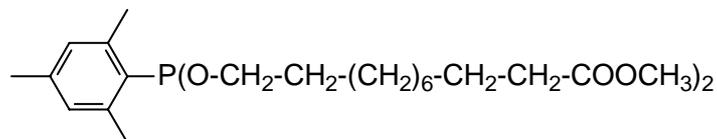
IR: $\nu_{(\text{C}=\text{C})} = 1639 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ³¹P {1H} (C₆D₆) (121.49 MHz): δ (ppm) = 179.39.

RMN ¹H (C₆D₆) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.12 (s.l, 30H, (CH₂)₆ et C_p-CH(CH₃)₂); 1.34 (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 12H, C_o-CH(CH₃)₂); 1.48-1.55 (m, 4H, CH₂-CH₂-OP); 1.87-1.94 (m, 4H, CH₂-CH=CH₂); 2.68 (sept, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, C_p-CH(CH₃)₂); 3.81-3.91 (m, 4H, CH₂-OP); 4.45 (sept, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, C_o-CH(CH₃)₂); 4.88-4.99 (m, 4H, CH=CH₂); 5.64-5.78 (m, 2H, CH=CH₂); 7.11 (d, ⁴J_{PH} = 2.5 Hz, 2H, C_mH).

RMN ¹³C (C₆D₆) (75.48 MHz): δ (ppm) = 23.73 (C_p-CH(CH₃)₂); 24.79 (C_o-CH(CH₃)₂); 25.89, 28.25, 29.11, 29.29, 29.44, 29.55 ((CH₂)₆); 30.07 (d, ³J_{CP} = 23.4 Hz, C_o-CH(CH₃)₂); 31.82 (d, ³J_{CP} = 6.8 Hz, CH₂-CH₂-OP); 33.83 (CH₂-CH=CH₂); 34.47 (C_p-CH(CH₃)₂); 69.23 (d, ²J_{CP} = 23.4 Hz, CH₂-OP); 114.14 (CH=CH₂); 121.43 (d, ³J_{CP} = 4.5 Hz, C_mH); 135.12 (d, ¹J_{CP} = 17.4 Hz, C_{ipso}); 138.75 (CH=CH₂); 150.01 (C_p); 153.01 (d, ²J_{CP} = 17.4 Hz, C_o).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[M + 1]^+ = 573$ (3%); $[M - \text{CH}(\text{CH}_3)_2]^+ = 529$ (6%); $[M - \text{O}-(\text{CH}_2)_9\text{-CH=CH}_2]^+ = 403$ (2%); $[\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2]^+ = 41$ (100%).

Synthèse de MesP(O-(CH₂)₁₀COOMe)₂ 47:

A une solution de MesPCl₂ (0.60 g, 2.70 mmol) dans 2 ml de toluène, est ajouté un mélange de triéthylamine (0.52 g, 5.15 mmol) et de 11-hydroxyundécanoate de méthyle (1.10 g, 5.09 mmol) dans 3 ml de toluène. Le mélange est laissé sous agitation pendant deux heures et demi à température ambiante. Après filtration, l'évaporation du solvant conduit à l'obtention de 1.35 g d'un liquide jaune visqueux identifié à 47.

Rdt: 91 %.

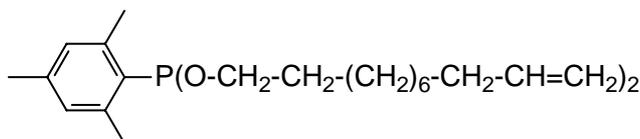
IR: $\nu_{(C=O)} = 1742 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ³¹P {¹H} (C₆D₆) (121.49 MHz): δ (ppm) = 178.92.

RMN ¹H (C₆D₆) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.16 (s.l, 24H, (CH₂)₆); 1.45-1.54 (m, 8H, CH₂-CH₂-OP et CH₂-CH₂-CO); 1.98 (s, 3H, C_p-CH₃); 1.99-2.06 (m, 4H, CH₂-CO); 2.76 (d, ⁴J_{PH} = 3.0 Hz, 6H, C_o-CH₃); 3.29 (s, 6 H, OCH₃); 3.80-3.88 (m, 4H, CH₂-OP); 6.66 (d, ⁴J_{PH} = 3.0 Hz, 2H, C_mH).

RMN ¹³C (C₆D₆) (75.48 MHz): δ (ppm) = 20.68 (C_p-CH₃); 21.42 (d, ³J_{CP} = 19.6 Hz, C_o-CH₃); 24.85, 25.87, 29.06, 29.22, 29.36, 29.49 ((CH₂)₆); 31.67 (d, ³J_{CP} = 6.8 Hz, CH₂-CH₂-OP); 33.64 (CH₂-CO); 50.51 (OCH₃); 68.44 (d, ²J_{CP} = 20.4 Hz, CH₂-OP); 129.49 (d, ³J_{CP} = 3.8 Hz, C_m); 135.20 (d, ¹J_{CP} = 19.6 Hz, C_{ipso}); 139.23 (C_p); 141.47 (d, ²J_{CP} = 19.7 Hz, C_o); 172.75 (CO).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: [M + 1]⁺ = 581 (7%); [M - OCH₃]⁺ = 549 (3%); [M - COOCH₃ + 2]⁺ = 523 (11%).

Synthèse de MesP(O-(CH₂)₉-CH=CH₂)₂ 48:

A une solution de MesPCl_2 (0.86 g, 3.87 mmol) dans 2 ml de toluène, est ajouté un mélange de triéthylamine (0.78 g, 7.72 mmol) et d'undéc-10-énol (1.31 g, 7.71 mmol) dans 3 ml de toluène. Le mélange est laissé sous agitation pendant deux heures à température ambiante. Après filtration, l'évaporation du solvant conduit à l'obtention de 1.80 g d'un liquide jaune visqueux identifié à **48**.

Rdt: 96%.

IR: $\nu_{(\text{C}=\text{C})} = 1640 \text{ cm}^{-1}$.

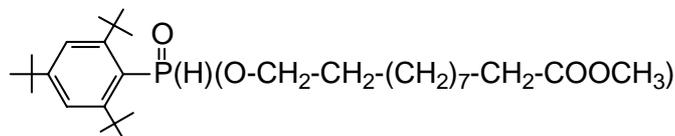
RMN ^{31}P {1H} (C_6D_6) (121.49 MHz): δ (ppm) = 178.99.

RMN ^1H (C_6D_6) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.17 (s.l, 24H, $(\text{CH}_2)_6$); 1.47-1.54 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OP}$); 1.86-1.94 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$); 1.98 (s, 3H, $\text{C}_p\text{-CH}_3$); 2.76 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.5 \text{ Hz}$, 6H, $\text{C}_o\text{-CH}_3$); 3.80-3.87 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-OP}$); 4.89-4.99 (m, 4H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.64-5.78 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 6.66 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.1 \text{ Hz}$, 2H, C_mH).

RMN ^{13}C (C_6D_6) (75.48 MHz): δ (ppm) = 20.72 ($\text{C}_p\text{-CH}_3$); 21.64 (d, $^3J_{\text{CP}} = 19.7 \text{ Hz}$, $\text{C}_o\text{-CH}_3$); 25.92, 28.96, 29.12, 29.28, 29.44, 29.55 ($(\text{CH}_2)_6$); 31.81 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.0 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OP}$); 33.83 ($\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$); 68.51 (d, $^2J_{\text{CP}} = 20.4 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-OP}$); 114.10 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 129.61 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3.8 \text{ Hz}$, C_m); 135.00 (d, $^1J_{\text{CP}} = 20.4 \text{ Hz}$, C_{ipso}); 138.81 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 139.32 (C_p); 141.60 (d, $^2J_{\text{CP}} = 19.7 \text{ Hz}$, C_o).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[\text{M} + 1]^+ = 489$ (17%); $[\text{M} - \text{CH}_3]^+ = 473$ (16%); $[\text{M} - \text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2]^+ = 447$ (4%); $[\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2]^+ = 41$ (100%).

Synthèse de $\text{Mes}^*\text{P}(\text{H})(\text{O})(\text{O}-(\text{CH}_2)_{10}\text{COOMe})$ **49**:



Le composé $\text{Mes}^*\text{P}(\text{-O}-(\text{CH}_2)_{10}\text{COOMe})_2$ **43** est instable en solution et s'hydrolyse rapidement en donnant $\text{Mes}^*\text{P}(\text{H})(\text{O})(\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOMe})$ **49**.

IR: $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1741 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(\text{P-H})} = 2471 \text{ cm}^{-1}$.

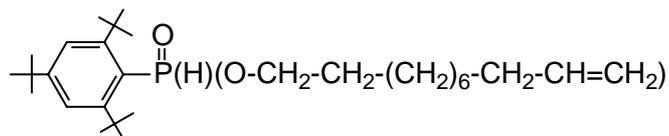
RMN ^{31}P {1H} (C_6D_6) (121.49 MHz): δ (ppm) = 25.57.

RMN ^1H (C_6D_6) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.22 (s.l, 12H, $(\text{CH}_2)_6$); 1.35 (s, 9H, $\text{C}_p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 1.65 (s.l, 20H, $\text{C}_o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ et $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OP}$); 2.14 (t, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-CO}$); 3.30 (s, 3H, OCH_3); 3.75 (dtd, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 10.1$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 8.1$ Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{-OP}$); 4.04 (dtd, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 10.1$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 8.1$ Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{-OP}$); 7.56 (d, $^4\text{J}_{\text{PH}} = 4.5$ Hz, 2H, C_mH); 8.25 (d, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 555.4$ Hz, PH).

RMN ^{13}C (C_6D_6) (75.48 MHz): δ (ppm) = 25.67, 28.76, 29.02, 29.18, 29.28, 29.34, 29.43 ($(\text{CH}_2)_7$); 30.05 (d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OP}$); 30.74 ($\text{C}_p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 33.65 ($\text{CH}_2\text{-CO}$); 33.67 ($\text{C}_o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 34.72 ($\text{C}_p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 38.48 (d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 4.5$ Hz, $\text{C}_o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 50.57 (OCH_3); 65.96 (d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}_2\text{-OP}$); 123.47 (d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 13.6$ Hz, C_m); 126.84 (d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 126.0$ Hz, C_{ipso}); 152.52 (d, $^4\text{J}_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, C_p); 155.89 (d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, C_o); 172.75 (CO).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[\text{M} + 1]^+ = 509$ (5%); $[\text{M} - \text{OMe}]^+ = 477$ (3%); $[\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+ = 57$ (100%).

Synthèse de Mes*P(H)(O)(O-(CH₂)₉-CH=CH₂) 50:



Le composé Mes*P(-O-(CH₂)₉-CH=CH₂)₂ 44 est instable en solution et s'hydrolyse rapidement en donnant Mes*P(H)(O)(O-(CH₂)₉-CH=CH₂) 50.

IR: $\nu_{\text{C=C}} = 1640$ cm^{-1} ; $\nu_{\text{PH}} = 2375$ cm^{-1} .

RMN ^{31}P {1H} (C_6D_6) (121.49 MHz): δ (ppm) = 25.42.

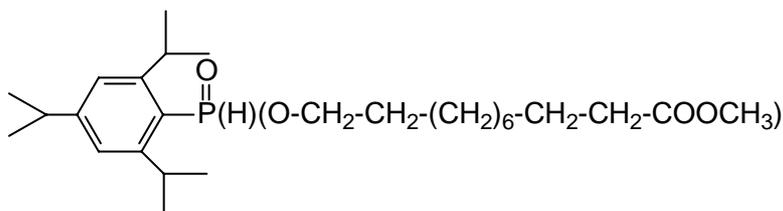
RMN ^1H (C_6D_6) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.21 (s.l, 12H, $(\text{CH}_2)_6$); 1.36 (s, 9H, $\text{C}_p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 1.66 (s.l, 20H, $\text{C}_o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ et $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OP}$); 1.98-2.03 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$); 3.74 (dtd, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 10.1$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 1H, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 8.2$ Hz, $\text{CH}_2\text{-OP}$); 4.02 (dtd, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 10.1$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 1H, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 8.1$ Hz, $\text{CH}_2\text{-OP}$); 4.99-5.09 (m, 2H, CH=CH_2); 5.77-5.86 (m, 1H, CH=CH_2); 7.56 (d, $^4\text{J}_{\text{PH}} = 4.5$ Hz, 2H, C_mH); 8.25 (d, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 555.2$ Hz, PH).

RMN ^{13}C (C_6D_6) (75.48 MHz): δ (ppm) = 25.63, 28.77, 28.92, 29.05, 29.35, 29.40 ($(\text{CH}_2)_6$); 30.08 (d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OP}$); 30.73 ($\text{C}_p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 33.72 ($\text{C}_o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 33.81 ($\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$); 34.72 ($\text{C}_p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 37.54 (d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 4.5$ Hz, $\text{C}_o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$); 66.04 (d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 6.0$ Hz, $\text{CH}_2\text{-OP}$); 114.16 (CH=CH_2); 123.55 (d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 12.8$ Hz, C_m); 127.01 (d,

$^1J_{CP} = 126.8$ Hz, C_{ipso}) 137.77 ($\underline{C}H=CH_2$); 152.61 (d, $^4J_{CP} = 3.0$ Hz, \underline{C}_p); 156.06 (d, $^2J_{CP} = 9.8$ Hz, \underline{C}_o).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[M + 1]^+ = 463$ (29%); $[M - CH_2-CH=CH_2]^+ = 421$ (3%); $[C(CH_3)_3]^+ = 57$ (100%).

Synthèse de TipP(H)(O)(O-(CH₂)₁₀COOMe) 51:



Le diester phosphoré TipP(-O-(CH₂)₁₀COOMe)₂ **45** n'est pas très stable en solution et s'hydrolyse en donnant TipP(H)(O)(O(CH₂)₁₀COOMe) **51**.

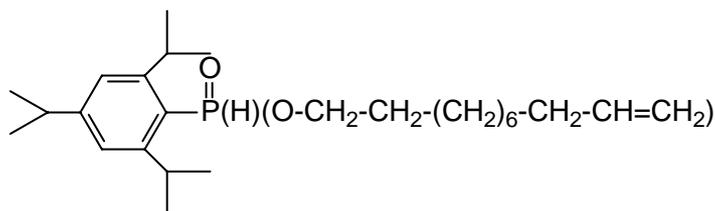
IR: $\nu_{(C=O)} = 1740$ cm⁻¹; $\nu_{(P-H)} = 2470$ cm⁻¹.

RMN ³¹P {1H} (C₆D₆) (121.49 MHz): δ (ppm) = 21.70.

RMN ¹H (C₆D₆) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.17 (s.l, 12H, ($\underline{C}H_2$)₆); 1.27 (d, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 6H, $C_p-CH(\underline{C}H_3)_2$); 1.33 (d, 12H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, $C_o-CH(\underline{C}H_3)_2$); 1.54-1.61 (m, 4H, $\underline{C}H_2-CH_2-OP$ et $\underline{C}H_2-CH_2-CO$); 2.14 (t, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 4H, $\underline{C}H_2-CO$); 2.71 (sept, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 1H, $C_p-CH(\underline{C}H_3)_2$); 3.40 (s, 3H, OCH_3); 3.89 (dtd, $^2J_{HH} = 10.1$ Hz, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz, $^3J_{PH} = 8.1$ Hz, 1H, $\underline{C}H_2-OP$); 4.03 (sept, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 2H, $C_o-CH(\underline{C}H_3)_2$); 4.16 (dtd, $^2J_{HH} = 10.0$ Hz, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz, $^3J_{PH} = 8.1$ Hz, 1H, $\underline{C}H_2-OP$); 7.15 (d, $^4J_{PH} = 4.6$ Hz, 2H, C_mH); 8.15 (d, $^1J_{PH} = 545.3$ Hz, 1H, PH).

RMN ¹³C (C₆D₆) (75.48 MHz): δ (ppm) = 23.43 ($C_p-CH(\underline{C}H_3)_2$); 24.27 ($C_o-CH(\underline{C}H_3)_2$); 24.91; 26.00; 29.07; 29.30; 29.40; 29.57; 29.64; (($\underline{C}H_2$)₇); 29.88 (d, $^3J_{CP} = 8.3$ Hz, $C_o-CH(\underline{C}H_3)_2$); 30.46 (d, $^3J_{CP} = 6.8$ Hz, $\underline{C}H_2-CH_2-OP$); 33.72 ($\underline{C}H_2-CO$); 34.42 ($C_p-CH(\underline{C}H_3)_2$); 50.57 (OCH_3); 66.13 (d, $^2J_{CP} = 6.8$ Hz, $\underline{C}H_2-OP$); 121.92 (d, $^3J_{CP} = 12.1$ Hz, \underline{C}_mH); 123.32 (d, $^1J_{CP} = 135.9$ Hz, \underline{C}_{ipso}); 153.12 (d, $^4J_{CP} = 2.3$ Hz, \underline{C}_p); 153.21 (d, $^2J_{CP} = 11.3$ Hz, \underline{C}_o); 172.98 ($\underline{C}O$).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[M + 1]^+ = 467$ (93%); $[M - OMe + 1]^+ = 435$ (21%); $[M - COOMe]^+ = 407$ (7%); $[CH_3-CH-CH_3]^+ = 43$ (100%).

Synthèse de TipP(H)(O)(O-(CH₂)₉-CH=CH₂) 52:

Le TipP(-O-(CH₂)₉-CH=CH₂)₂ **46** n'est pas très stable en solution et s'hydrolyse rapidement en donnant TipP(H)(O)(O-(CH₂)₉-CH=CH₂) **52**.

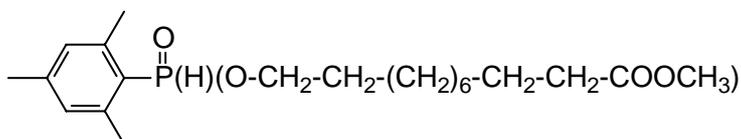
IR: $\nu_{(C=C)} = 1640 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{PH} = 2390 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ³¹P {1H} (C₆D₆) (121.49 MHz): δ (ppm) = 21.70.

RMN ¹H(C₆D₆) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.21 (s.l, 12H, (CH₂)₆); 1.27 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, C_p-CH(CH₃)₂); 1.33 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 12H, C_o-CH(CH₃)₂); 1.52-1.59 (m, 4H, CH₂-CH₂-OP); 1.98-2.06 (m, 2H, CH₂-CH=CH₂); 2.71 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 1H, C_p-CH(CH₃)₂); 3.88 (dtd, ²J_{HH} = 10.0 Hz, ³J_{HH} = 6.5 Hz, ³J_{PH} = 8.1 Hz, 1H, CH₂-OP); 4.03 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, C_o-CH(CH₃)₂); 4.13 (dtd, ²J_{HH} = 10.0 Hz, ³J_{HH} = 6.5 Hz, ³J_{PH} = 8.3 Hz, 1H, CH₂-OP); 5.00-5.10 (m, 2H, CH=CH₂); 5.76-5.87 (m, 1H, CH=CH₂); 7.15 (d, ⁴J_{PH} = 4.5 Hz, 2H, C_mH); 8.14 (d, ¹J_{PH} = 546.2 Hz, 1H, PH).

RMN ¹³C (C₆D₆) (75.48 MHz): δ (ppm) = 23.44 (C_p-CH(CH₃)₂); 24.27 (C_o-CH(CH₃)₂); 25.63, 28.77, 29.07, 29.28, 29.42, 29.53 ((CH₂)₆); 29.85 (d, ³J_{CP} = 9.1 Hz, C_o-CH(CH₃)₂); 30.45 (d, ³J_{CP} = 6.8 Hz, CH₂-CH₂-OP); 33.83 (CH₂-CH=CH₂); 34.42 (C_p-CH(CH₃)₂); 66.11 (d, ²J_{CP} = 6.8 Hz, CH₂-OP); 114.15 (CH=CH₂); 121.85 (d, ³J_{CP} = 12.1 Hz, C_mH); 123.2 (d, ¹J_{CP} = 133.6 Hz, C_{ipso}); 138.77 (CH=CH₂); 153.13 (d, ⁴J_{CP} = 2.3 Hz, C_p); 153.13 (d, ²J_{CP} = 11.3 Hz, C_o).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: [M + 1]⁺ = 424 (6%); [M - O-(CH₂)₉-CH=CH₂] = 251 (9%); [CH₂-CH=CH₂]⁺ = 41 (100%).

Synthèse de MesP(H)(O)(O-(CH₂)₁₀COOMe) 53:

Une hydrolyse lente à l'air de MesP(-O-(CH₂)₁₀-COOMe)₂ **47** conduit à MesP(H)(O)(-O-(CH₂)₁₀-COOMe) **53** sous forme d'un liquide jaune visqueux.

Eb: 110°C / 0.05 mmHg.

IR: $\nu_{(C=O)} = 1742 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{PH} = 2375 \text{ cm}^{-1}$.

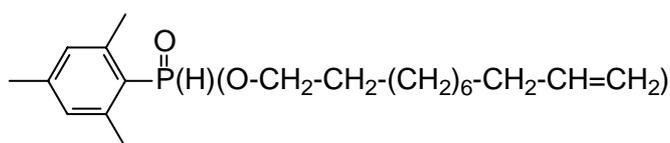
RMN ³¹P (C₆D₆) {1H} (121.49 MHz): δ (ppm) = 22.13.

RMN ¹H (C₆D₆) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.04 (s.l, 12 H, (CH₂)₆); 1.37-1.52 (m, 4H, CH₂-CH₂-OP et CH₂-CH₂-CO); 1.88 (s, 3H, C_p-CH₃); 2.03 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, CH₂-CO); 2.44 (d, ⁴J_{PH} = 3.0 Hz, 6H, C_o-CH₃); 3.28 (s, 3H, OCH₃); 3.74 (dtd, ²J_{HH} = 10.0 Hz, ³J_{HH} = 6.5 Hz, ³J_{PH} = 8.4 Hz, 1H, CH₂-OP); 3.87 (dtd, ²J_{HH} = 10.0 Hz, ³J_{HH} = 6.5 Hz, ³J_{PH} = 8.3 Hz, 1H, CH₂-OP); 6.48 (d, ⁴J_{PH} = 3.0 Hz, 2H, C_mH); 7.77 (d, ¹J_{PH} = 546.2 Hz, 1H, PH).

RMN ¹³C (C₆D₆) (75.48 MHz): δ (ppm) = 20.68 (C_p-CH₃); 20.79 (C_o-CH₃); 24.92, 25.60, 29.07, 29.17, 29.23, 29.40, 29.49 ((CH₂)₆); 30.43 (d, ³J_{CP} = 6.8 Hz, CH₂-CH₂-OP); 33.75 (CH₂-CO); 50.61 (OCH₃); 65.42 (d, ²J_{CP} = 6.8 Hz, CH₂-OP); 124.19 (d, ¹J_{CP} = 131.3 Hz, C_{ipso}); 130.03 (d, ³J_{CP} = 12.1 Hz, C_m); 141.97 (d, ²J_{CP} = 11.3 Hz, C_o); 141.98 (d, ⁴J_{CP} = 2.3 Hz, C_p); 173.02 (CO).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: [M + 1]⁺ = 383 (64%); [M - OCH₃]⁺ = 351 (13%); [M - CH₂-COOCH₃]⁺ = 309 (11%).

Synthèse de MesP(H)(O)(O-(CH₂)₉-CH=CH₂) **54:**



Une hydrolyse lente à l'air de MesP(-O-(CH₂)₉-CH=CH₂)₂ **48** conduit à MesP(H)(O)(O-(CH₂)₉-CH=CH₂) **54** sous forme d'un liquide jaune visqueux.

IR: $\nu_{PH} = 2375 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(C=C)} = 1640 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ³¹P (C₆D₆) {1H} (121.49 MHz): δ (ppm) = 22.41.

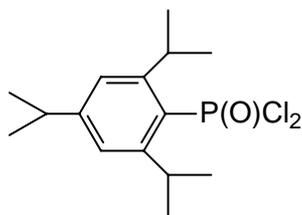
RMN ¹H (C₆D₆) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.08 (s.l, 14H, (CH₂)₇); 1.78-1.85 (m, 4H, CH₂-CH=CH₂); 1.88 (s, 3H, C_p-CH₃); 2.31 (s, 6H, C_o-CH₃); 3.68 (dtd, ²J_{HH} = 10.0 Hz, ³J_{HH} = 6.5 Hz, ³J_{PH} = 8.4 Hz, 1H, CH₂-OP); 3.78 (dtd, ²J_{HH} = 10.0 Hz, ³J_{HH} = 6.5 Hz,

$^3J_{\text{PH}} = 8.3$ Hz, 1H, $\underline{\text{CH}}_2\text{-OP}$); 4.77-4.88 (m, 2H, $\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$); 5.56-5.65 (m, 1H, $\underline{\text{CH}}=\text{CH}_2$); 6.46 (d, $^4J_{\text{PH}} = 3.0$ Hz, 2H, $\text{C}_m\underline{\text{H}}$); 7.62 (d, $^1J_{\text{PH}} = 549.2$ Hz, PH).

RMN ^{13}C (C_6D_6) (75.48 MHz): δ (ppm) = 20.64 ($\text{C}_o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 20.75 ($\text{C}_p\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 26.18, 28.94, 29.10, 29.40, 29.58, 29.78 ($(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_6$); 30.38 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.0$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-OP}$); 33.82 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$); 65.58 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.0$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-OP}$); 114.12 ($\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 123.79 (d, $^1J_{\text{CP}} = 132.8$ Hz, $\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$); 129.99 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.1$ Hz, $\underline{\text{C}}_m$); 138.77 ($\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$); 141.85 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.3$ Hz, $\underline{\text{C}}_o$); 142.06 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, $\underline{\text{C}}_p$).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[\text{M} + 1]^+ = 337$ (17%); $[\text{M} - \text{CH}_3]^+ = 321$ (11%); $[\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2]^+ = 41$ (100%).

Synthèse de TipP(O)Cl_2 :



A une solution de TipPCl_2 (2.00 g, 6.56 mmol) dans 5 ml de CCl_4 est ajouté, goutte à goutte à 0°C , SO_2Cl_2 (0.97 g, 7.19 mmol). Après l'addition, le mélange est laissé sous agitation pendant une heure à température ambiante. La concentration du solvant sous pression réduite conduit à 2.08 g d'une poudre blanche identifiée à TipP(O)Cl_2 .

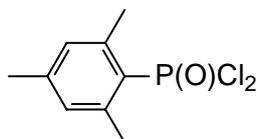
Rdt: 98 %.

PF: 110°C .

RMN ^{31}P {1H} (CDCl_3) (121.49 MHz): δ (ppm) = 32.89.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 6H, $\text{C}_p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 1.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 12H, $\text{C}_o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 2.86 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 1H, $\text{C}_p\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$); 4.20 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2H, $\text{C}_o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$); 7.13 (d, $^4J_{\text{PH}} = 7.7$ Hz, 2H, $\text{C}_m\underline{\text{H}}$).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 22.42 ($\text{C}_p\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 23.50 ($\text{C}_o\text{-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 29.28 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.5$ Hz, $\text{C}_o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$); 33.41 (d, $^5J_{\text{CP}} = 1.5$ Hz, $\text{C}_p\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$); 122.66 (d, $^3J_{\text{CP}} = 18.9$ Hz, $\underline{\text{C}}_m$); 125.39 (d, $^1J_{\text{CP}} = 143.4$ Hz, $\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$); 153.22 (d, $^2J_{\text{CP}} = 18.1$ Hz, $\underline{\text{C}}_o$); 154.45 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.8$ Hz, $\underline{\text{C}}_p$).

Synthèse de MesP(O)Cl₂:

A une solution de MesPCl₂ (1.00 g, 4.55 mmol) dans 3 ml de CCl₄ est ajouté, goutte à goutte à 0°C, le SO₂Cl₂ (0.68 g, 5.05 mmol). Le mélange est laissé sous agitation magnétique à température ambiante pendant 30 min. L'évaporation du solvant conduit à 0.99 g d'une poudre blanche identifiée à MesP(O)Cl₂.

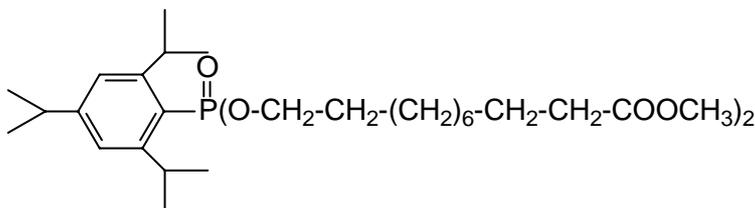
Rdt: 98%.

PF: 87°C.

RMN ³¹P {¹H} (CDCl₃) (121.49 MHz): δ (ppm) = 32.18.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 2.25 (s, 3H, C_p-CH₃); 2.64 (s, 6H, C_o-CH₃); 6.91 (d, ⁴J_{PH} = 7.06 Hz, 2H, C_mH).

RMN ¹³C (CDCl₃) (75.48 MHz): δ (ppm) = 21.24 (d, ⁵J_{CP} = 1.5 Hz, C_p-CH₃); 23.48 (d, ³J_{CP} = 3.8 Hz, C_o-CH₃); 131.73 (d, ³J_{CP} = 18.9 Hz, C_m); 142.93 (d, ²J_{CP} = 15.9 Hz, C_o); 144.88 (d, ⁴J_{CP} = 3.8 Hz, C_p).

Synthèse de TipP(O)(O-(CH₂)₁₀COOMe)₂ 55:

A une solution de TipP(O)Cl₂ (0.50 g, 1.56 mmol) dans 1 ml de toluène, est ajouté un mélange de triéthylamine (0.29 g, 2.86 mmol) et de 11-hydroxyundécanoate de méthyle (0.61 g, 2.82 mmol) dans 3 ml de toluène. Le mélange est laissé sous agitation pendant deux heures à température ambiante. Après filtration, l'évaporation du solvant conduit à l'obtention de 0.79 g d'un liquide visqueux identifié à **55**.

Rdt: 81%.

IR: $\nu_{(C=O)} = 1740 \text{ cm}^{-1}$.

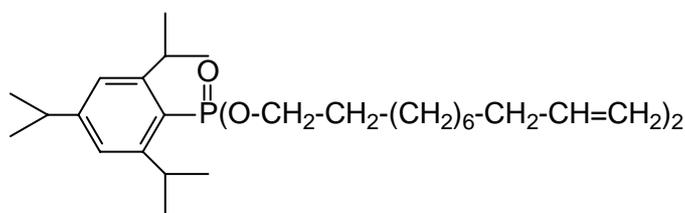
RMN ^{31}P {1H} (CDCl₃) (121.49 MHz): δ (ppm) = 21.07.

RMN ^1H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.16 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, 6H C_p-CH(CH₃)₂); 1.17 (s.l, 24H, (CH₂)₆); 1.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, 12H, C_o-CH(CH₃)₂); 1.51-1.61 (m, 8H, CH₂-CH₂-OP et CH₂-CH₂-CO); 2.23 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, 4H, CH₂-CO); 2.81 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, 1H, C_p-CH(CH₃)₂); 3.59 (s, 6H, OCH₃); 3.91 (dtd, $^2J_{\text{HH}} = 10.0 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PH}} = 6.7 \text{ Hz}$, 2H, CH₂-OP); 4.01 (dtd, $^2J_{\text{HH}} = 10.0 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PH}} = 6.8 \text{ Hz}$, 2H, CH₂-OP); 4.12 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, 2H, C_o-CH(CH₃)₂); 7.05 (d, $^4J_{\text{PH}} = 5.1 \text{ Hz}$, 2H, C_mH).

RMN ^{13}C (CDCl₃) (75.48 MHz): δ (ppm) = 23.53 (C_p-CH(CH₃)₂); 29.96 (C_o-CH(CH₃)₂); 24.89, 25.63, 29.08, 28.18, 29.29, 29.40 ((CH₂)₆-CH₂); 30.26 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.7 \text{ Hz}$, C_o-CH(CH₃)₂); 30.50 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.6 \text{ Hz}$, CH₂-CH₂-OP); 34.01 (CH₂-CO); 34.33 (C_p-CH(CH₃)₂); 51.31 (OCH₃); 65.37 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.0 \text{ Hz}$, CH₂-OP); 120.34 (d, $^1J_{\text{CP}} = 182.7 \text{ Hz}$, C_{ipso}); 122.40 (d, $^3J_{\text{CP}} = 15.1 \text{ Hz}$, C_mH); 152.35 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0 \text{ Hz}$, C_p); 154.82 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.6 \text{ Hz}$, C_o); 174.13 (CO).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: [M + 1]⁺ = 681 (26%); [M - OMe]⁺ = 649 (2%); [M - CH(CH₃)₂]⁺ = 637 (4%); [CH₃-CH-CH₃]⁺ = 43 (100%).

Synthèse de TipP(O)(O-(CH₂)₉-CH=CH₂)₂ 56:



A une solution de TipP(O)Cl₂ (0.50 g, 1.56 mmol) dans 1 ml de toluène, est ajouté un mélange de triéthylamine (0.28 g, 2.76 mmol), et d'undéc-10-énol (0.47 g, 2.76 mmol) dans 2 ml de toluène. Le mélange est laissé sous agitation pendant deux heures à température ambiante. Après filtration, l'évaporation du solvant sous pression réduite conduit à l'obtention de 0.59 g d'un liquide visqueux identifié à **56**.

Rdt: 72%.

IR: $\nu_{(C=C)} = 1640 \text{ cm}^{-1}$.

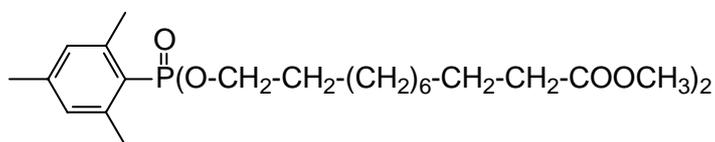
RMN ^{31}P {1H} (CDCl₃) (121.49 MHz): δ (ppm) = 21.07.

RMN ^1H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.15 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6H, C_p-CH(CH₃)₂); 1.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 12H, C_o-CH(CH₃)₂); 1.23 (s.l, 24H, (CH₂)₆); 1.54-1.61 (m, 4H, CH₂-CH₂-OP); 1.91-1.99 (m, 4H, CH₂-CH=CH₂); 2.81 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1H, C_p-CH(CH₃)₂); 3.91 (dtd, $^2J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 6.7$ Hz, 2H, CH₂-OP); 4.02 (dtd, $^2J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 6.9$ Hz, 2H, CH₂-OP); 4.11 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 2H, C_o-CH(CH₃)₂); 4.82-4.94 (m, 4H, CH=CH₂); 5.66-5.77 (m, 2H, CH=CH₂); 7.04 (d, $^4J_{\text{PH}} = 6.0$ Hz, 2H, C_mH).

RMN ^{13}C (CDCl₃) (75.48 MHz): δ (ppm) = 23.62 (C_p-CH(CH₃)₂); 25.00 (C_o-CH(CH₃)₂); 25.68, 28.92, 29.10, 29.19, 29.39, 29.48 ((CH₂)₆); 30.32 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3.02$ Hz, C_o-CH(CH₃)₂); 30.55 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.8$ Hz, CH₂-CH₂-OP); 33.80 (CH₂-CH=CH₂); 34.28 (C_p-CH(CH₃)₂); 65.49 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.0$ Hz, CH₂-OP); 114.15 (CH=CH₂); 120.29 (d, $^1J_{\text{CP}} = 182.7$ Hz, C_{ipso}); 122.46 (d, $^3J_{\text{CP}} = 15.9$ Hz, C_mH); 139.07 (CH=CH₂); 152.43 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, C_p); 154.88 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.6$ Hz, C_o).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: [M]⁺ = 588 (31%); [M - CH(CH₃)₂]⁺ = 545 (4%); [CH₂-CH=CH₂]⁺ = 41 (40%).

Synthèse de MesP(O)(O-(CH₂)₁₀COOMe)₂ 57:



A une solution de MesP(O)Cl₂ (0.50 g, 2.11 mmol) dans 2 ml de toluène, est ajouté un mélange de triéthylamine (0.38 g, 3.76 mmol) et de 11-hydroxyundécanoate de méthyle (0.81 g, 3.75 mmol) dans 2 ml de toluène, la réaction est exothermique. Le mélange est laissé sous agitation pendant deux heures. Après filtration, l'évaporation du solvant conduit à l'obtention de 1.73 g d'un liquide visqueux 57.

Rdt: 74 %.

IR: $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1740 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^{31}P {1H} (CDCl₃) (121.49 MHz): δ (ppm) = 20.72.

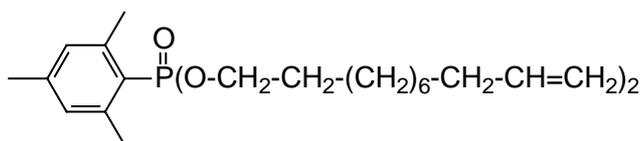
RMN ^1H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.19 (s.l, 24H, (CH₂)₆); 1.49-1.59 (m, 8H, CH₂-CH₂-OP et CH₂-CH₂-CO); 2.21 (s, 3H, C_p-CH₃); 2.20-2.25 (m, 4H, CH₂-CO); 2.58 (d,

$^4J_{PH} = 1.3$ Hz, 6H, C_o-CH₃); 3.59 (s, 6 H, OCH₃); 3.86 (dtd, $^2J_{HH} = 10.0$ Hz, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, $^3J_{PH} = 6.8$ Hz, 2H, CH₂-OP); 3.97 (dtd, $^2J_{HH} = 10.0$ Hz, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, $^3J_{PH} = 6.8$ Hz, 2H, CH₂-OP); 6.83 (d, $^4J_{PH} = 4.6$ Hz, 2H, C_mH).

RMN ^{13}C (CDCl₃) (75.48 MHz): δ (ppm) = 21.01 (d, $^5J_{CP} = 1.5$ Hz, C_p-CH₃); 23.10 (d, $^3J_{CP} = 2.8$ Hz, C_o-CH₃); 24.88, 25.58, 29.04, 29.06, 29.16, 29.27, 29.35 ((CH₂)₆-CH₂); 30.37 (d, $^3J_{CP} = 6.7$ Hz, CH₂-CH₂-OP); 33.99 (CH₂-CO); 51.30 (OCH₃); 65.19 (d, $^2J_{CP} = 5.6$ Hz, CH₂-OP); 121.99 (d, $^1J_{CP} = 181.9$ Hz, C_{ipso}); 130.29 (d, $^3J_{CP} = 15.8$ Hz, C_m); 143.11 (d, $^4J_{CP} = 3.0$ Hz, C_p); 143.65 (d, $^2J_{CP} = 12.0$ Hz, C_o); 174.11 (CO).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: [M + 1]⁺ = 597 (13%); [M - CH₃]⁺ = 581 (4%); [M - OCH₃]⁺ = 565 (11%); [M - CH₂-COOCH₃]⁺ = 523 (4%).

Synthèse de MesP(O)(O-(CH₂)₉-CH=CH₂)₂ **58**:



A une solution de MesP(O)Cl₂ (0.44 g, 1.85 mmol) dans 1 ml de toluène, est ajouté un mélange de triéthylamine (0.34 g, 3.37 mmol), et d'undéc-10-énol (0.57 g, 3.35 mmol) dans 1.5 ml de toluène, la réaction est exothermique. Le mélange est laissé sous agitation pendant deux heures à température ambiante. Après filtration, l'évaporation du solvant conduit à l'obtention de 0.52 g d'un liquide visqueux **58**.

Rdt: 62%.

IR: $\nu_{(C=C)} = 1640$ cm⁻¹.

RMN ^{31}P (C₆D₆) {1H} (161.98 MHz): δ (ppm) = 20.63.

RMN 1H (C₆D₆) (400.13 MHz): δ (ppm) = 1.28 (s.l, 20H, (CH₂)₇); 1.37-1.42 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH=CH₂); 1.59-1.66 (m, 4H, CH₂-CH₂-OP); 2.05-2.11 (m, 4H, CH₂-CH=CH₂); 2.14 (s, 3H, C_p-CH₃); 2.88 (d, $^4J_{PH} = 0.9$ Hz, 6H, C_o-CH₃); 4.03 (dtd, $^2J_{HH} = 10.1$ Hz, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, $^3J_{PH} = 6.6$ Hz, 2H, CH₂-OP); 4.20 (dtd, $^2J_{HH} = 10.1$ Hz, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, $^3J_{PH} = 6.6$ Hz, 2H, CH₂-OP); 5.05-5.15 (m, 4H, CH=CH₂); 5.84-5.91 (m, 2H, CH=CH₂); 6.85 (d, $^4J_{PH} = 4.5$ Hz, 2H, C_mH).

RMN ^{13}C (C_6D_6) (125.77 MHz): δ (ppm) = 20.77 (d, $^5\text{J}_{\text{CP}} = 1.4$ Hz, $\text{C}_p\text{-CH}_3$); 23.31 (d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 2.5$ Hz, $\text{C}_o\text{-CH}_3$); 25.76, 29.07, 29.21, 29.23, 29.52, 29.59 ($(\text{CH}_2)_6$); 30.62 (d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 6.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OP}$); 33.96 ($\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$); 65.00 (d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 5.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{-OP}$); 114.26 (CH=CH_2); 123.10 (d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 181.0$ Hz, C_{ipso}); 130.40 (d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 15.7$ Hz, C_m); 138.93 (CH=CH_2); 141.39 (d, $^4\text{J}_{\text{CP}} = 3.1$ Hz, C_p); 143.78 (d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 11.8$ Hz, C_o).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[\text{M}]^+ = 504$ (8%); $[\text{M} - \text{CH}_2\text{-CH=CH}_2]^+ = 463$ (2%); $[\text{CH}_2\text{=CH-CH}_2]^+ = 41$ (26%).

Bibliographie

- [1] R. Sasin, W. F. Olszewski, J. R. Russell, D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 6275.
- [2] D. Swern, W. E. Palm, R. Sasin, L. P. Witnauer, *J. Chem. Eng. Data*, **1960**, *5*, 484.
- [3] D. Semenzin, G. E. Moghadam, D. Albouy, O. Diallo, M. Koenig, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 2414.
- [4] M. C. Jessop, A. F. Parsons, A. Routledge, D. J. Irvine, *J. Eur. Org. Chem.*, **2006**, 1547.
- [5] A. Gautier, G. Garipova, O. Dubert, H. Oulyadi, S. R. Piettre, *Tetrahedron lett.*, **2001**, *42*, 5673.
- [6] S. Freeman, M. J. P. Harger, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 1*, **1987**, 1399.
- [7] V. Chandrasekhar, P. Sasilkumar, R. Boomishankar, G. Anantharaman, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 3344.
- [8] A. El Kadib, A. Feddouli, P. Rivière, F. Delpech, M. Rivière-Baudet, A. Castel, M. Ahra, A. Hasnaoui, F. Burgos, J. M. Manriquez, I. Chavez, *Organometallics*, **2005**, *24*, 446.
- [9] D. J. H. Smith, Phosphines, Phosphonium Salts, and Halogenophosphines, dans *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press Oxford, **1979** vol. 2, p.1128.
- [10] W. H. Rastetter, D. P. Phillion, *J. Org. Chem.*, **1981**, *46*, 3209.
- [11] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, 3^{ème} Ed., Plenum Press: London, **1990**, Chapitre 8, p 439.
- [12] Y. V. Winkel, H. M. M. Bastiaans, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem*, **1991**, *405*, 183.
- [13] T. W. Greene, *Protective Groups in Organic Chemistry*, Wiley-Interscience: New York, **1981**.
- [14] G. W. Kabalka, D. E. Bierer, *Organometallics*, **1989**, *8*, 655.
- [15] B. A. Arbusov, E. N. Dianova, *Phosphorus Sulfur*, **1986**, *26*, 203.
- [16] L. N. Markovski, V. D. Romanenko, A. V. Kirsanov, *Phosphorus Sulfur*, **1983**, *18*, 31.
- [17] R. Appel, dans *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Ed: M. Regitz, O. Scherer, Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New-York, **1990**, p. 157.
- [18] S. Chaudhury, S. Blaurock, E. Hey-Hawkins, *J. Eur. Inorg. Chem.*, **2001**, 2587.
- [19] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *Carbon 13 NMR Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New-York, **1988**, Chapitre 4, p. 468.

- [20] L. D. Quin, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, Ed: J. G. Verkade, L. D. Quin, VCH, **1987**, Chapitre 12, p. 391.
- [21] J. Emsley, D. Hall, *The Chemistry of Phosphorus: Environmental, organic, inorganic, biochemical and spectroscopic aspects*, 1^{ère} Ed.: Harper & Row London, **1976**, Chapitre 3, p. 77.
- [22] M. Yoshifuji, K. Shimura, K. Toyota, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1994**, *67*, 1980.
- [23] G. Lligadas, J. C. Ronda, M. Galia, V. Cadiz, *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.*, **2006**, *44*, 6332.
- [24] M. Schuman, X. Lopez, M. Karplus, V. Gouverneur, *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 10299.
- [25] F. Simeon, P. A. Jaffres, D. Villemin, *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 10111.
- [26] G. Keglevich, M. Treckska, Z. Nagy, L. Toke, *Heter. Chem.*, **2001**, *12*, 6.
- [27] D. W. Allen, B. G. Hutley, M. T. J. Mellor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1977**, 789
- [28] J. C. Tebby, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, Ed: J. G. Verkade, L. D. Quin, VCH, **1987**, Chapitre 1, p. 1.

Chapitre IV

**Polyesters et copolymères métallés (Si, Ge) à motif
EMAG**

Introduction

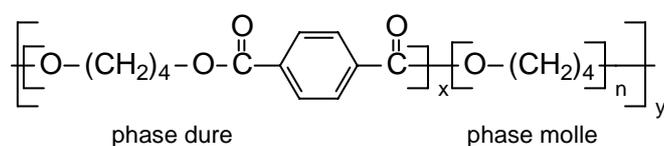
Les polymères sont utilisés dans des domaines très différents et présentent des propriétés intrinsèques très spécifiques, telles que la stabilité thermique, la flexibilité, la résistance chimique, la biocompatibilité, la biodégradabilité, la conductivité électrique et "l'inflammabilité".

Parmi eux, les polymères à base de matières premières naturelles ont attiré une grande attention ces dernières années. Ils sont biodégradables, non toxiques et aisément accessibles et "renouvelables". Ces propriétés les rendent très attractifs pour remplacer ceux issus de la pétrochimie traditionnelle. Les huiles naturelles sont une de ces matières premières "renouvelables" les plus importantes qui présentent des avantages énormes comme leur coût peu élevé et la possibilité de les obtenir en grande quantité ^[1, 2]. Ce sont en général des triglycérides d'ester d'acide gras qui présentent plusieurs sites réactionnels: les insaturations éthyléniques et les carbonyles de la fonction ester. Récemment, plusieurs polymères ont été synthétisés à partir de ces triglycérides ^[3, 4]. Ces travaux ont porté essentiellement, sur la fonctionnalisation des insaturations carbone-carbone, par exemple la copolymérisation avec des composés éthyléniques comme le divinylbenzène et le styrène qui conduit à des copolymères thermoplastiques ^[5], ou une polymérisation directe des dérivés de l'huile avec l'acrylate ^[6], l'éther glycidyle ^[7] et le norbonyle ^[8]. Des dérivés issus de l'hydrosilylation des acides gras insaturés ont été également utilisés pour préparer des matériaux organique-inorganique ^[9]. Par contre, à notre connaissance, il existe peu de travaux concernant la polymérisation par transestérification de la fonction ester. Un seul exemple a été décrit dans la littérature sur l'utilisation d'un dimère d'acide gras pour la préparation d'un nouvel élastomère thermoplastique multi-block par réaction de polycondensation des polyesters (préparés à partir d'un dimère acide et de butane-1,4-diol) et l'oligoamide PA12 (HO[OC(CH₂)₁₁NH]₁₀OC(CH₂)₈COOH) ^[10]. Les polyesters représentent également une classe très importante de polymères organiques grâce à leurs nombreuses applications, en particulier, dans le domaine des élastomères thermoplastiques ^[11, 12].

Les polymères thermoplastiques sont issus de monomères linéaires ou légèrement ramifiés qui forment le motif de base de la chaîne. Sous l'action de la chaleur, le polymère

thermoplastique se ramollit conduisant à l'apparition de mouvements à longue portée dans les chaînes moléculaires. Il peut ensuite être solidifié par refroidissement en prenant la forme souhaitée. Ce processus de ramollissement par excitation thermique et de durcissement par refroidissement peut être répété indéfiniment car aucune modification chimique ne vient altérer les thermoplastiques. Il s'agit plutôt d'une modification de l'agencement intermoléculaire (le volume libre).

Il existe également des copolymères thermoplastiques possédant une structure de type $[A-B]_n$, ce sont des polymères semi-cristallins, constitués d'un polyester aromatique, représentant la phase cristalline (ou phase "dure"), et d'un polyéther représentant la phase amorphe (ou phase "molle"). Grâce à la combinaison des deux phases, cristallines et amorphes, ces copolymères thermoplastiques présentent de bonnes propriétés d'élasticité et de flexibilité. Le domaine d'application de ces polymères est très vaste, allant de l'industrie textile jusqu'à celle de l'automobile. De plus, contrairement aux caoutchoucs, ces copolymères peuvent être recyclés. Nous donnons dans le schéma ci-dessous un exemple de copolymère.



Il a été également démontré que l'introduction d'un élément, comme le phosphore ou le silicium pouvait améliorer certaines propriétés des polymères, comme la biostabilité, l'augmentation de la température de transition vitreuse, l'amélioration de la stabilité thermique, "l'inflammabilité" [13, 14].

Dans ce chapitre, nous avons envisagé l'utilisation des esters méthyliques d'acides gras et de leurs alcools correspondant renfermant des éléments des groupes 13, 14 et 15, comme précurseurs pour l'élaboration de nouveaux matériaux (polyesters et copolymères) thermoplastiques.

L'introduction de nos motifs dans ces copolymères devrait non seulement modifier leurs propriétés en particulier la flexibilité et l'élasticité mais également permettre de mieux définir leur composition. En effet les blocs organométalliques pourraient servir de sonde pour

l'étude spectroscopique grâce à la présence de substituants très caractéristiques comme le phényle ou le méthyle.

Nous avons tenté de préparer ces copolymères en deux étapes: une réaction de transestérification conduisant aux polyesters puis une réaction de polycondensation.

IV.1. Polyesters:

IV.1.1. Synthèse:

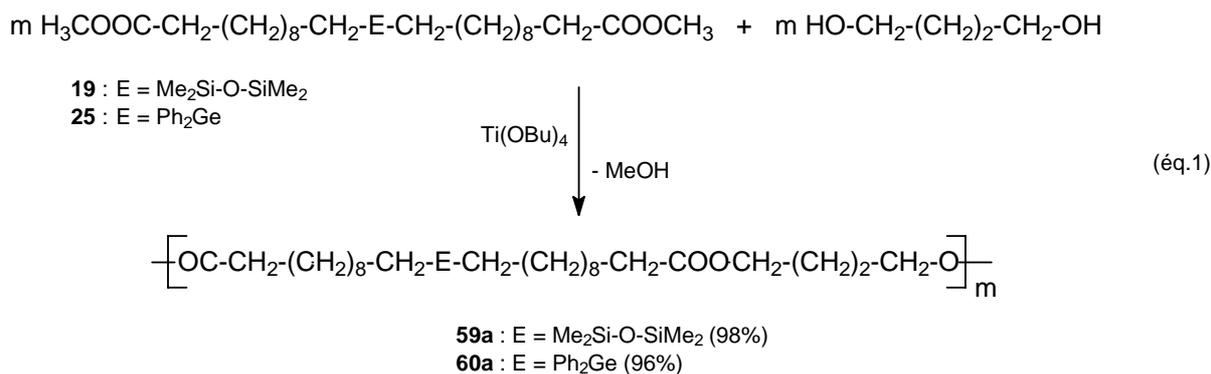
Les polyesters ont été préparés en utilisant la réaction classique de polytransestérification entre des diols et des diesters catalysée par des complexes de titane ^[11].

Nous avons suivi le protocole réactionnel généralement utilisé ^[11]: un mélange équimolaire de diol et de diester est chauffé lentement jusqu'à 140°C en présence de Ti(OBu)₄. L'appareillage est ensuite placé sous pression réduite ($5 \cdot 10^{-2}$ mm Hg) et le mélange est chauffé jusqu'à 200°C puis maintenu une heure à cette température. Cette procédure permet d'éliminer le méthanol au fur et à mesure de sa formation.

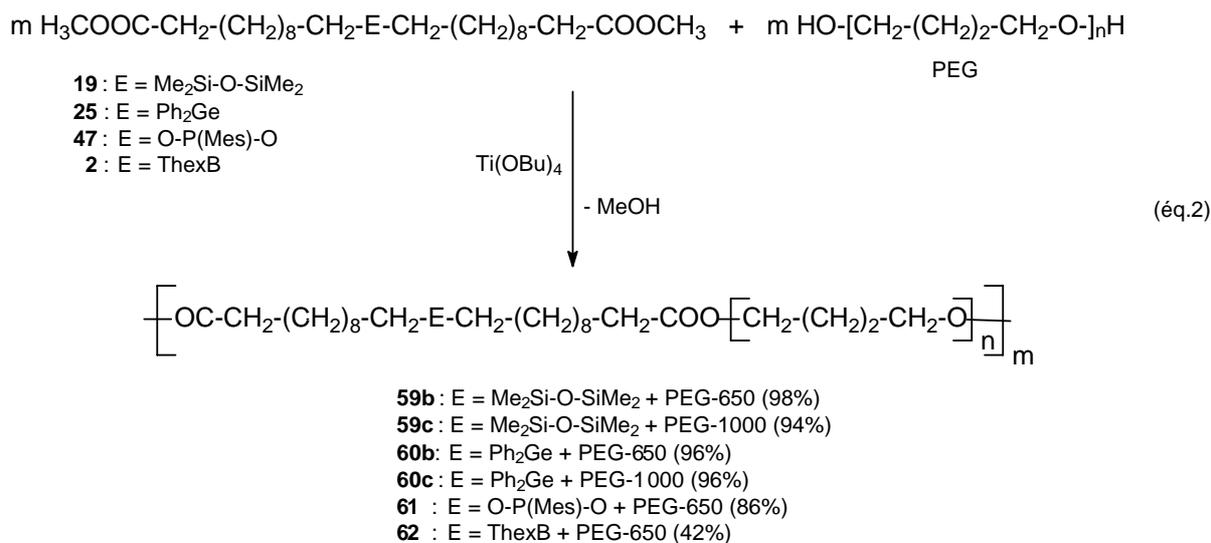
Nous avons pu ainsi préparer une série de polyesters en associant des diols commerciaux et des esters contenant des hétéroéléments (B, Si, Ge, P) ou inversement des diols contenant des hétéroéléments (Si, Ge) et des esters commerciaux.

- à partir des diesters métallés:

Suivant le protocole décrit ci-dessus, un mélange stoechiométrique de butane-1,4-diol et de diester métallé (Si, Ge) conduit à une huile visqueuse. L'analyse du mélange réactionnel par RMN du proton montre la présence du diester de départ à côté du produit désiré, ce qui peut s'expliquer par l'évaporation partielle du butane-1,4-diol au cours de la réaction. Pour améliorer le taux de condensation nous avons modifié légèrement le mode opératoire: les réactifs sont chauffés deux heures à 140°C en présence du catalyseur, avant de placer l'appareillage sous pression réduite à 180°C pendant une heure. Dans ces conditions opératoires, la réaction est totale et conduit aux polyesters **59a** et **60a** de façon quantitative (éq. 1).



Ces deux premières réactions ont montré la faisabilité et même les très bons rendements de cette réaction de transestérification. Nous avons testé ensuite deux polyéthers glycols (PEG) de masse moléculaire 650 (PEG-650) et 1000 g/mol (PEG-1000). En suivant le premier mode opératoire décrit précédemment, nous avons pu accéder à une série de polyesters renfermant des hétéroéléments des groupes 13 (B), 14 (Si, Ge) et 15 (P) (éq. 2).

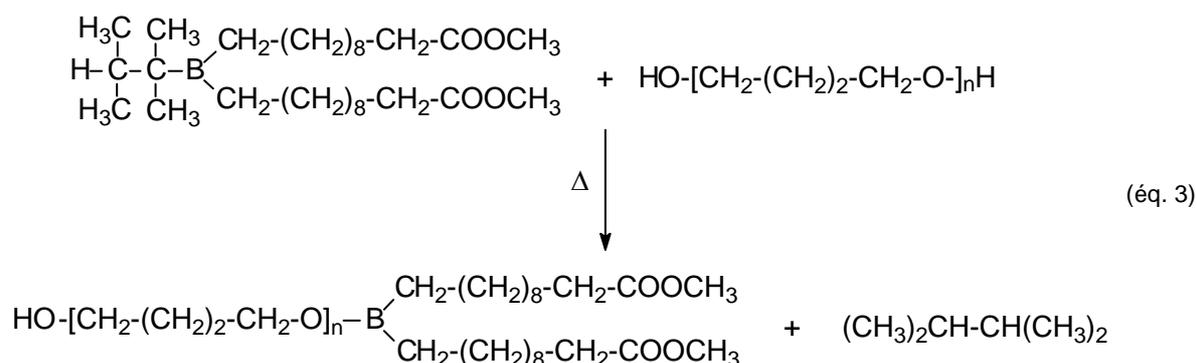


Les polyesters métallés (Si, Ge) ont été obtenus avec de bons rendements allant de 79% à 96%. Ce sont des solides très visqueux de couleur jaune à orange pâle, solubles dans le THF et les solvants chlorés. Ils sont également stables à l'air et à l'hydrolyse.

Par contre, dans le cas des composés phosphorés, la réaction paraît plus complexe. En effet, l'étude du mélange réactionnel en RMN du phosphore montre, à côté du signal du produit attendu à 178.92 ppm, la présence de produits secondaires dont l'un à 22.31 ppm correspondant au produit d'hydrolyse du diester phosphoré MesP(H)(O)(OR).

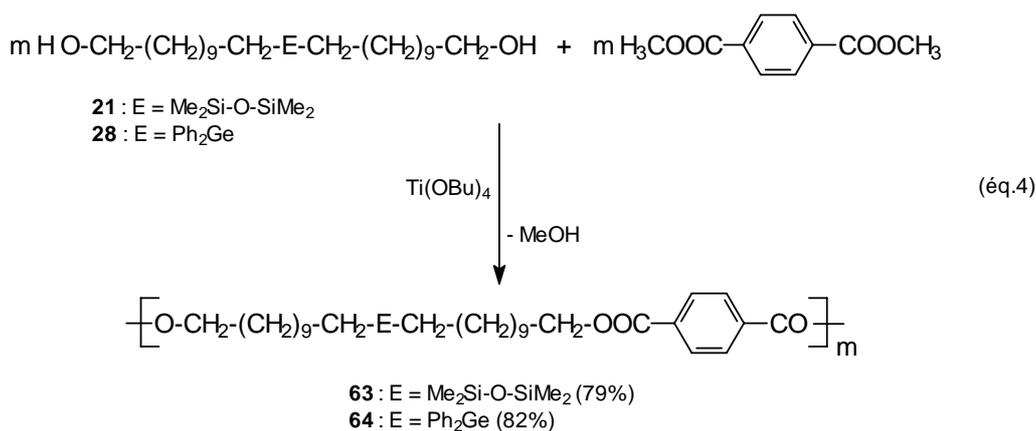
Une légère modification des conditions opératoires nous a permis de limiter la formation des produits secondaires. En effet, lorsque cette synthèse est réalisée dès le départ sous pression réduite, ce qui permet l'élimination du méthanol dès sa formation, nous obtenons presque exclusivement le polyester phosphoré attendu.

Dans le cas du bore, cette réaction de trans-estérification semble plus difficile et ne conduit qu'à la formation d'environ 42% de polyester **62**. Lorsqu'on augmente la durée de la réaction ($t = 4h$), nous observons en RMN du proton la disparition des signaux caractéristiques du groupement hexyle. Cela est probablement dû à la plus grande réactivité des liaisons carbone-bore. Bien que cette réaction ait été faite sous pression réduite dès le départ pour éliminer le méthanol et limiter la réaction de clivage, il semble que dans ce cas ce sont les diols qui réagissent également avec l'organoborane avec élimination de 2,3-diméthylbutane (éq. 3).



- à partir des diols métallés :

Pour les diols métallés (Si, Ge) nous avons réalisé des réactions de condensation avec le téréphtalate de diméthyle (DMT) qui est largement utilisé dans l'industrie pour la préparation de polymères. Cette condensation a été réalisée en suivant le même protocole général de polymérisation décrit au début du chapitre et a conduit à deux nouveaux polymères **63** et **64** (éq. 4).

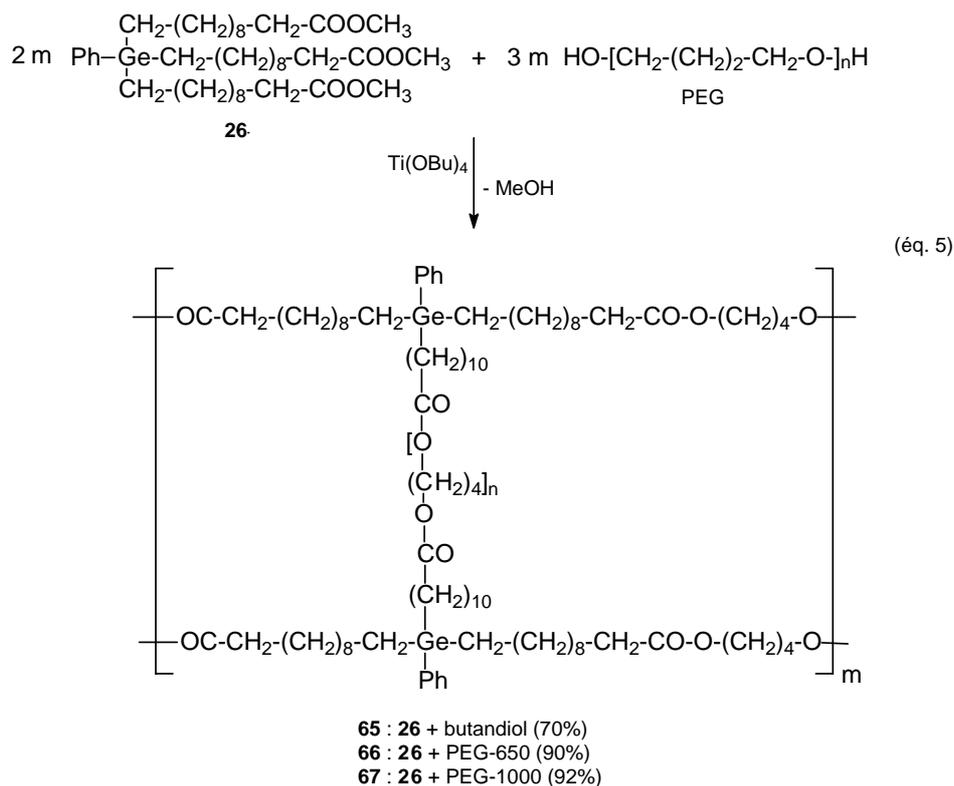


Ces nouveaux polyesters sont également stables à l'air et à l'hydrolyse et parfaitement manipulables.

Nous avons ensuite étendu ces réactions à des tri-esters et des triols germaniés. Ces réactions de transestérifications ont été conduites dans les mêmes conditions opératoires que pour les diesters métallés.

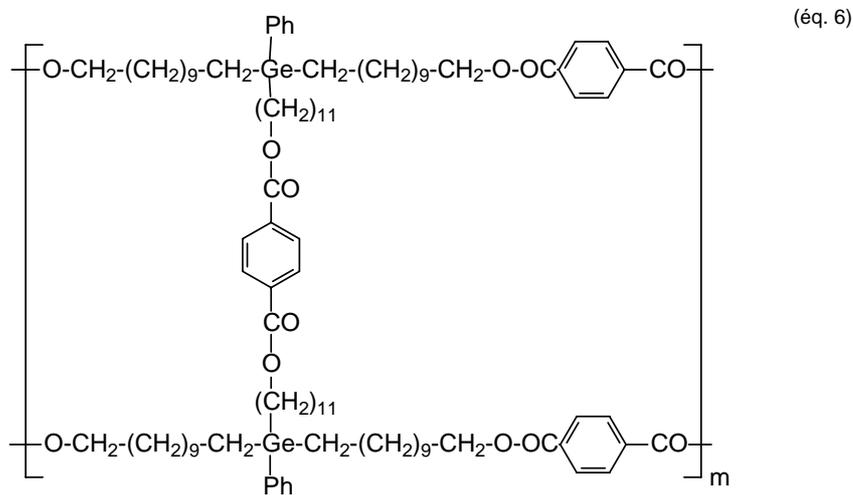
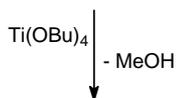
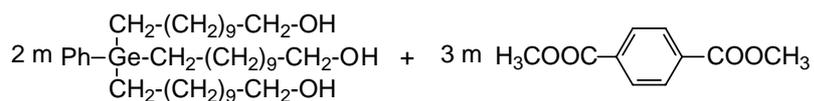
- à partir de triester germanié:

Nous avons testé le butane-1,4-diol ainsi que les deux PEG-650 et PEG-1000. La condensation de deux équivalents de tri (10-méthoxycarbonyldécyl) phénylgermane **26** avec trois équivalents du diol conduit à des solides insolubles dans les solvants usuels (éq. 5).



- à partir de triol germanié:

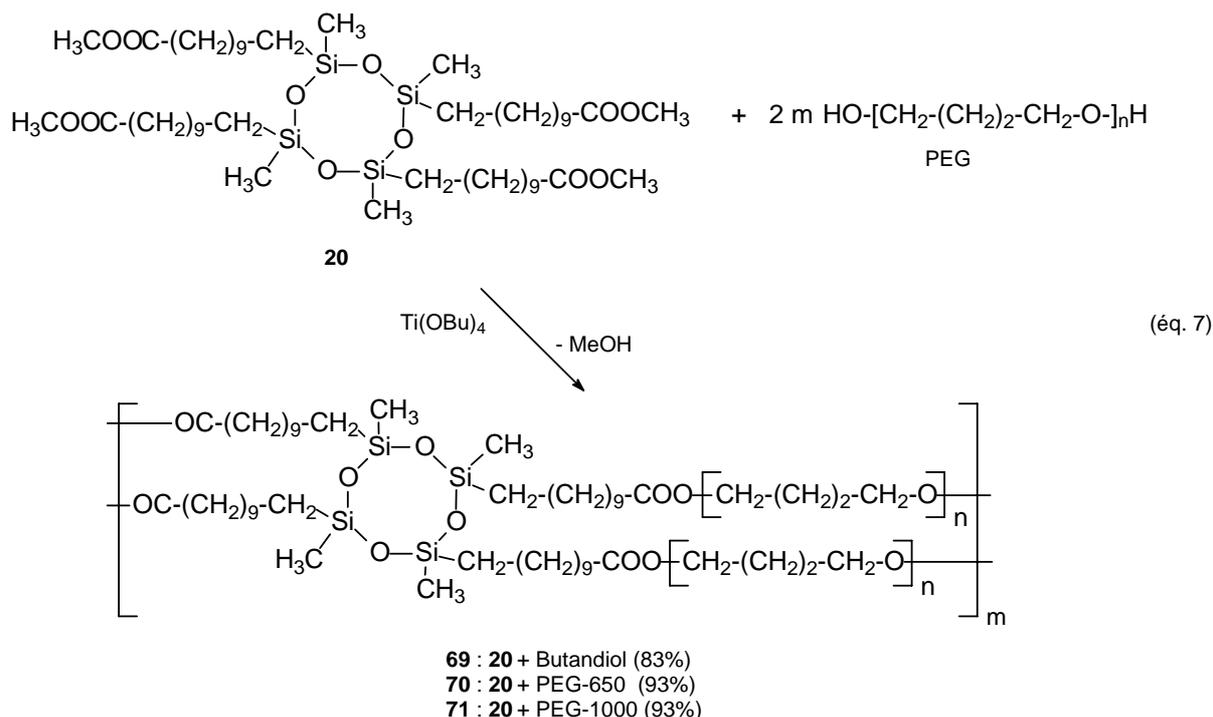
La réaction de transestérification entre trois équivalents de DMT et deux équivalents de tri (11-hydroxyundécyl) phénylgermane **29** conduit à un solide jaune insoluble dans les solvants usuels. En se basant sur le même genre de réaction entre le diol germanié et DMT nous avons pu envisager la structure du polyester **68** (éq.6).



68 (98%)

- à partir de polyester silicié cyclique:

Pour terminer, nous avons envisagé comme précurseur un polyester silicié cyclique. Suivant le même protocole de transestérification, un mélange de deux équivalents de butane-1,4-diol, PEG-650 ou PEG-1000 et un équivalent de 1,3,5,7-tetra (10-méthoxycarbonyldécyl) tétraméthylcyclotétrasiloxane **20** conduit à des solides insolubles dans les solvants usuels (éq. 7).



IV.1.2. Caractéristiques physico-chimiques:

Ces nouveaux polyesters bidimensionnels sont solubles dans les solvants usuels et ont été parfaitement caractérisés par voie physico-chimique. Par contre, les polyesters tridimensionnels ne sont pas solubles dans les solvants usuels, il a fallu les analyser par RMN du solide.

a/ RMN multinoyaux:

- RMN du proton:

En RMN du proton, on observe d'une part, la disparition des signaux caractéristiques des groupements terminaux de différents réactifs à savoir le groupe méthoxyle des diesters et le groupement CH₂-OH du butane-1,4-diol ou des deux polyéthers glycols dans le cas des polyesters **59-62**, et dans le cas des polyesters **63** et **64** les signaux de CH₂-OH des diols organométalliques et le groupe méthoxyle du DMT. D'autre part, on note l'apparition d'un signal sous forme d'un triplet entre 3.99 et 4.09 ppm correspondant au groupement COOCH₂ pour les polyesters **59-62**. Dans le cas des polyesters **63** et **64** nous observons un triplet déplacé légèrement vers les champs faibles respectivement à 4.24 et 4.36 ppm.

Les groupements CH₂-E donnent des déplacements chimiques tout à fait comparables à ceux des précurseurs métallés de départ: un signal sous forme d'un triplet entre 0.41 et 0.52

ppm pour CH₂-Si, un signal entre 1.25 et 1.33 ppm pour CH₂-Ge et un multiplet à 3.81-3.89 ppm dans le cas du groupement CH₂-OP (Tableau 1).

- RMN du carbone:

En RMN du carbone, nous avons pu vérifier également la disparition des signaux caractéristiques des précurseurs de départ: le méthoxyle et le groupement CH₂-OH. La même analyse a révélé dans tous les cas l'existence d'un signal entre 63.68 et 64.09 ppm pour les polyesters **59-62** correspondant au groupement COOCH₂. Ce même groupement donne des signaux légèrement plus déblindés à 65.62 et 65.64 ppm respectivement pour **63** et **64** dus à la présence du groupement phényle. Ceci indique que les réactions de condensation ont bien eu lieu et sont quantitatives. En plus, nous avons remarqué que les signaux caractéristiques des fragments organométalliques (Me₂Si et Ph₂Ge) ne subissent aucune variation par rapport aux produits de départ ce qui signifie l'absence d'interaction entre les groupements esters et le métal dans ce genre de polyesters.

Le carbonyle de la fonction ester de ces polyesters résonne entre 172.67 et 173.93 ppm dans le cas des polyesters **59-62** et à 165.93 ppm pour **63** et **64** (PhCO) (Tableau 1).

- RMN du carbone en phase solide:

La spectroscopie de RMN en phase solide a été utilisée pour caractériser les polyesters tridimensionnels insolubles dans les solvants usuels. Deux méthodes ont été utilisées:

- la méthode CPMAS (Cross-Polarisation Magic Angle Spinning) où l'aimantation du proton est transféré au carbone dans les conditions dites de Harthmann et Hahn. Cette polarisation croisée permet d'une part de réduire les temps d'acquisition et d'augmenter la sensibilité d'autre part.
- la méthode HPDEC (découplage dipolaire (à travers l'espace) et découplage scalaire (à travers les liaisons) à haute puissance du proton), qui consiste en une polarisation directe des noyaux ¹³C, sans passer par le proton.

En fait, au niveau des spectres, ces deux méthodes donnent la même résolution et des valeurs de déplacements chimiques du même ordre. Nous donnons uniquement dans le tableau 1 les valeurs des déplacements chimiques obtenus par la méthode HPDEC.

Nous avons analysé dans un premier temps les trois polyesters **65**, **68** et **69**. Cette analyse montre des signaux tout à fait comparables à leurs analogues bidimensionnels. En effet, le groupement $\text{COO}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ donne des signaux à 63.56, 65.29 et 63.49 ppm respectivement pour **65**, **68** et **69**. Nous observons également un seul signal correspondant au groupement $\text{CH}_2\text{-M}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$) à 13.22 et 13.16 ppm respectivement pour les polyesters germaniés **65** et **68** et à 17.36 ppm dans le cas du polyester silicié **69** (Tableau 1).

Les carbonyles des fonctions esters donnent des signaux très proches de ceux enregistrés précédemment ce qui montre l'absence d'interaction avec les centres métallés dans ce cas également.

Les analyses de RMN en phase solide montrent également que ces réactions de polytransestérification à partir de triols, tri- et tetra-esters sont quasiment quantitatives. L'analyse des autres polyesters insolubles est en cours.

- RMN du silicium:

Les spectres de RMN ^{29}Si des polyesters siliciés **59** et **63** montrent la présence des signaux entre 7.23 et 7.28 ppm qui sont très proches de ceux enregistrés pour les diesters et les diols siliciés de départ. Ceci prouve l'absence d'interaction entre le silicium et les oxygènes des chaînes voisines.

- RMN du phosphore:

Le spectre de RMN du phosphore non découplé du proton du polyester phosphoré **61** montre la présence d'un signal à 179.01 ppm sous forme d'un quintuplet avec une constante $^3J_{\text{PH}} = 8.1$ Hz correspondant au couplage du phosphore avec les deux groupements CH_2 voisins.

b/ Infrarouge:

L'absence d'interaction entre les métaux et le groupement carbonyle a été également vérifiée par IR. En effet, on note une faible variation de la bande du carbonyle $\Delta\nu$ entre 5 et 10 cm^{-1} par rapport aux monomères de départ (diesters métallés et DMT).

	RMN ¹ H			RMN ¹³ C			RMN ²⁹ Si	IR
	CH ₂ -E	CH ₂ -CO	COOCH ₂	CH ₂ -E	COOCH ₂	CO	δ (Si)	ν (CO)
59a*	0.47	2.26	4.07	18.42	63.68	173.82	7.23	1738
59b*	0.42	2.22	4.02	18.44	64.09	173.96	7.24	1734
59c*	0.41	2.20	4.00	18.42	64.08	173.93	7.23	1729
60a*	1.34	2.20	4.01	13.33	63.73	173.89	-	1735
60b*	1.26	2.29	4.09	13.29	64.09	173.93	-	1729
60c*	1.25	2.29	4.09	13.28	63.97	173.92	-	1733
61**	3.81-3.89	2.10	3.99	68.61	63.76	172.67	-	1735
62*	1.19	2.22	4.01				-	1741
63*	0.52	-	4.36	18.44	65.62	165.93	7.28	1724
64*	1.33	-	4.24	13.35	65.64	165.93	-	1722
65***				13.22	63.56	172.49	-	1737
68***				13.16	65.29	164.82	-	1722
69***				17.36	63.49	172.75		1743

* analysé dans CDCl₃

** analysé dans C₆D₆

*** analysé en phase solide

Tableau 1: Caractéristiques spectrales des polyesters organométalliques.

c/ Chromatographie d'exclusion stérique

- Description de la méthode:

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) est une technique privilégiée pour l'analyse des polymères en solution. Elle permet de séparer les macromolécules en fonction de leur taille en solution et de déterminer la distribution des masses molaires. Cette séparation s'appuie sur la différence de volume hydrodynamique en solution. La phase stationnaire d'une colonne de SEC est un gel microporeux, pour lequel le volume poreux représente 35 % du volume total et le volume interstitiel 30 à 40 %. Pour un type donné de macromolécules, il s'établit un équilibre entre les espèces présentes dans les pores et celles présentes dans le volume interstitiel. Les plus petites molécules diffusent dans la phase stationnaire poreuse tandis que les molécules les plus grosses sont exclues si leur rayon hydrodynamique est plus

grand que celui des pores. L'éluant entraîne rapidement les plus grosses molécules alors que les molécules de petite taille, diffusées dans la phase stationnaire, sont ralenties. Les molécules sont éluées dans l'ordre décroissant des masses moléculaires.

La mesure par (SEC) permet de déterminer:

- *la masse molaire moyenne en nombre* qui est définie comme la somme de toutes les masses molaires M_i des i familles d'espèces présentes dans le système, chacune affectée de sa propre

proportion en nombre, soit $\frac{N_i}{\sum_i N_i}$:

$$\overline{M}_n = \sum_{i=1}^i M_i \frac{N_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Comme $M_i N_i$ présente la masse de chacune des familles d'espèces, leur somme désigne la masse $\sum_i N_i M_i$ totale de l'échantillon. Ainsi \overline{M}_n est égale à la masse totale de l'échantillon divisé par le nombre total de moles d'espèces polymères présentes.

- *la masse molaire moyenne en poids* qui est définie comme la somme de toutes les masses molaires des i familles d'espèces présentes dans le système, chacune affectée de sa proportion

en masse soit $\frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i}$.

$$\overline{M}_w = \sum_i M_i \frac{M_i N_i}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

A partir d'une telle définition, il est clair que les chaînes les plus longues possèdent un poids statistique plus élevé que celui des chaînes courtes. La mesure fait appel aux phénomènes dont l'intensité est proportionnelle à la taille des particules à mesurer.

- *l'indice de polydispersité du polymère I:*

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

Cet indice donne une idée de la distribution des masses molaires des différentes molécules au sein du polymère.

- Résultats:

Les masses moyennes en poids M_w et en nombre M_n ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique, en utilisant le polystyrène comme référence et le THF comme éluant. Les valeurs obtenues ainsi que l'indice de polydispersité mesurés sont regroupés dans le tableau 2.

Ces résultats montrent que les dérivés siliciés présentent de plus hauts poids moléculaires que leurs correspondants germaniés. De plus, dans la même série (**59b** et **59c**), le plus haut poids moléculaire est obtenu dans le cas du polyester **59b**, qui résulte de la condensation du diester silicié et de PEG-650. La seule différence entre ces deux polymères est la taille de la chaîne hydrophile du PEG de départ. Récemment, Corma. a montré que le degré de polycondensation des réactions de transestérification entre l'oléate de méthyle et différents PEG dépendait de la longueur de la chaîne des ces derniers. La diminution du caractère hydrophile des PEG, conséquence du raccourcissement de la chaîne (cas du PEG-650), augmentait la solubilité avec l'oléate de méthyle à caractère hydrophobe, cette meilleure homogénéisation du milieu permettrait ensuite un plus haut taux de transestérification [15]. Dans notre cas, cette différence de réactivité entre le PEG-650 et le PEG-1000 pourrait s'expliquer également par la miscibilité des réactifs. Le PEG-650, moins hydrophile, serait plus miscible avec le diester silicié à caractère hydrophobe ce qui favoriserait un plus haut degré de polymérisation.

Dans le cas des polyesters germaniés, cette règle ne semble pas être respectée. Nous observons le plus haut poids moléculaire pour **60b** (condensation avec le PEG-1000). Cela ne peut pas s'expliquer uniquement par le plus haut poids moléculaire du PEG-1000. Si l'on considère le degré de polymérisation $x_w = M_w/M_0$ (M_w et M_0 correspondent respectivement au poids moléculaire de l'oligomère et de PEG) les valeurs obtenus pour x_w varient de 5.5 pour **60a** à 7.2 pour **60c** montrant que l'augmentation du poids moléculaire n'est pas due uniquement à la différence des poids des deux PEG (650 et 1000).

Il semble que la présence de groupements phényles joue également un rôle sur la polycondensation. Le PEG-1000 doit permettre une meilleure séparation des phényles dans la

macromolécule et le plus faible encombrement stérique peut expliquer le plus haut poids moléculaire obtenu dans ce cas.

Pour les polyesters obtenus à partir des diols métallés, le polyester germanié **64** donne le plus haut poids moléculaire par rapport à son analogue silicié **63**. Ceci peut également s'expliquer par la miscibilité des réactifs. Le téréphtalate de diméthyle, qui présente un caractère hydrophile, sera dans ce cas, plus miscible avec le diol germanié à caractère hydrophile plus marqué que le diol silicié. De plus, en série germaniée, la présence de groupement aromatique aussi bien dans le diol métallé que dans le téréphtalate de diméthyle peut favoriser leur miscibilité par effet "stacking".

L'indice de polydispersité est compris entre 1.88 et 3.36 pour les polyesters siliciés et germaniés ce qui est acceptable pour une polymérisation par condensation. En plus, ces polyesters sont analysés sans aucune purification supplémentaire qui pourrait éliminer les hautes et faibles masses formées. Dans le cas du polyester phosphoré **61**, on trouve un indice plus important d'ordre 6.85, ceci est dû probablement à la plus faible stabilité en solution de ce polyester.

	59a	59b	59c	60a	60b	60c	61	63	64
M_w	13 489	63 380	34 188	2 952	6 731	11 346	35 238	10 951	25 029
M_n	4 705	29 644	17 944	880	3 568	4 812	5 144	5 467	11 116
I	2.87	2.13	1.90	3.36	1.88	2.35	6.85	2.00	2.25

Tableau 2: Masse moléculaires moyennes en poids et en nombre ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et indice de polydispersité des polyesters déterminés par SEC.

IV.1.3 Caractéristiques physiques et thermiques:

a/ Viscosité:

- Description de la méthode:

La viscosité intrinsèque d'une molécule est par définition la valeur limite de l'indice de viscosité pour une dilution infinie. Les mesures de viscosité intrinsèque, exprimées en

dl.g⁻¹, sont réalisées en faisant circuler des solutions à différentes concentrations dans des viscosimètres à tube capillaire, de type Ubbelohde, thermostatés à 25°C. La viscosité intrinsèque d'une molécule dépend de sa masse moléculaire, de sa structure (linéaire, ramifiée), des interactions polymère-solvant et de la température.

Le protocole suivi pour mesurer la viscosité intrinsèque est le suivant: une solution mère est d'abord préparée avec 0.8-0.9 g de polymère dans 10 ml de solvant, sous agitation magnétique pendant quatre heures. Cette solution permet la préparation de quatre solutions de dilutions différentes. Pour chaque concentration, on détermine la viscosité η . Le viscosimètre utilisé est un viscosimètre de type Ubbelohde. Il est constitué principalement de trois parties tubulaires: le tube avec capillaire (1), le tube de ventilation (2) et le tube de remplissage (3). Le tube capillaire (6) avec sphère de mesure (5) est suivi d'une sphère des avant-coulants (4), et d'un vase à niveau (8). Au-dessus et au-dessous de la sphère de mesure, les marques annulaires M₁ et M₂ sont imprimées sur le tube. Ces marques définissent le débit de l'échantillon. Le tube capillaire se termine par la calotte sphérique (7) du vase à niveau. Par la surface intérieure de cette calotte sphérique, l'échantillon s'écoule du tube capillaire sous forme d'un film mince. Le viscosimètre est placé dans un bain marie thermostaté à 25°C.

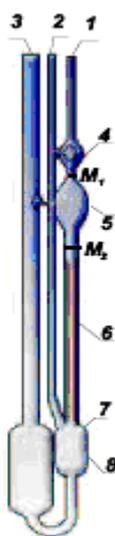


Figure 1: Viscosimètre de type Ubbelohde.

D'après la loi de Poiseuille, le temps d'écoulement t d'une solution dans un capillaire est proportionnel à la viscosité de cette solution :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\rho t - \rho_0 t_0}{\rho_0 t_0}$$

Avec:

ρ : masse volumique de la solution.

ρ_0 : masse volumique du solvant.

t : temps d'écoulement de la solution.

t_0 : temps d'écoulement du solvant.

Si on se place en solution diluée, $\rho \approx \rho_0$, l'équation précédente se simplifie en:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

On définit la viscosité relatif η_{rel} d'une solution comme étant le rapport de la viscosité de la solution η sur celle du solvant η_0 .

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

On définit également la viscosité spécifique η_{sp} comme:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{rel} - 1$$

Et la viscosité réduite η_{red} comme:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C}$$

Huggins propose une relation entre la viscosité réduite et la concentration C ($\eta_{rel} < 2$):

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K_H [\eta]^2 C \quad (\text{Loi de Huggins})$$

Et on définit la viscosité intrinsèque $[\eta]$ de la solution comme la limite lorsque la concentration du polymère tend vers zéro, du rapport de la viscosité spécifique de la solution sur la concentration C :

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right)$$

En étendant le logarithme dans l'équation de la loi de Huggins on obtient une autre équation équivalente:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C} = [\eta] - K_K [\eta]^2 C \quad (\text{Loi de Kraemer})$$

Où η_{inh} est la viscosité inhérente.

Et à partir de cette équation on définit la viscosité intrinsèque de la solution la limite lorsque la concentration du polymère tend vers zéro de la viscosité inhérente:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{inh}$$

Les valeurs de la viscosité intrinsèque données par la suite ont été obtenues en utilisant le THF comme solvant et représentent la moyenne des deux valeurs calculées par ces deux lois: Huggins et Kraemer.

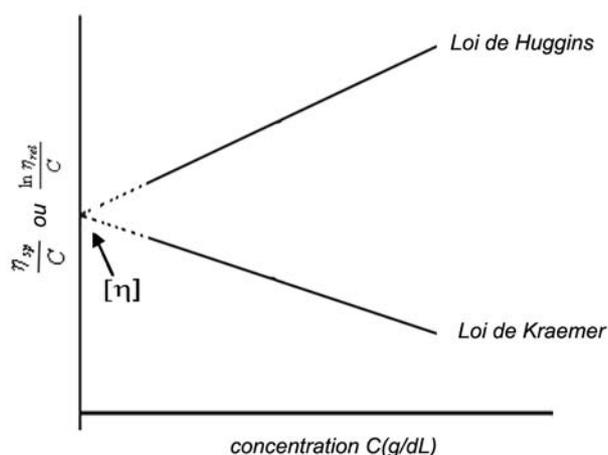


Figure 2: Diagramme illustratif des deux lois de la viscosité inhérente $[\eta]$.

- Résultats:

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ est un paramètre qui varie proportionnellement avec la masse moléculaire.

Nous avons obtenu des valeurs $[\eta]$ de 0.13 et 0.44 dl.g⁻¹ respectivement pour **59b** et **59c** (Tableau 3). Ce résultat est assez surprenant car la plus grande valeur de $[\eta]$ était attendu pour **59b**. Cependant, il faut noter que la viscosité est une propriété qui dépend également des interactions soluté-solvant ainsi que de la conformation des macromolécules en solution.

Pour expliquer cette faible viscosité de **59b**, on peut envisager une auto-organisation des molécules en solution ce qui diminuerait les interactions avec les molécules de solvants. De tels phénomènes ont déjà été décrits dans la littérature ^[16] et dans ces cas là, la viscosité intrinsèque devient indépendante des masses moléculaires.

Les polyesters germaniés **60b** et **60c** ont des viscosités $[\eta]$ de même ordre respectivement 0.31 et 0.26 dl.g⁻¹ qui sont inférieures à celle du polyester silicié **59c** ce qui est en accord avec les différents poids moléculaires obtenus.

Pour les polyesters obtenus à partir des diols métallés, **63** et **64**, nous obtenons des valeurs de viscosité de 0.30 et 0.52 dl.g⁻¹, qui sont des valeurs moyennes en accord également avec les résultats donnés par l'analyse chromatographique (SEC).

	59b	59c	60b	60c	63	64
$[\eta]$	0.13	0.44	0.31	0.26	0.52	0.30

Tableau 3: Viscosité intrinsèque $[\eta]$ des polyesters siliciés et germaniés.

b/ Analyse thermogravimétrique (TGA):

- Description de la méthode:

L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer in situ les variations de masse subie par un composé en fonction de la température sous atmosphère contrôlée. Les mesures servent principalement à déterminer la composition des produits et à prévoir leur stabilité thermique.

- Résultats:

L'ensemble des résultats se rapportant aux polyesters obtenus à partir des diesters métallés (Si, Ge) est représenté sur le schéma 1.

Les polyesters obtenus à partir des diesters métallés sont stables thermiquement jusqu'à environ 300°C. Au-dessus de cette température, tous ces polyesters se dégradent de la même façon. Nous observons, également, que les polyesters obtenus par condensation avec le PEG-650 sont légèrement plus stables et se dégradent moins rapidement que leurs analogues contenant le motif de type PEG-1000.

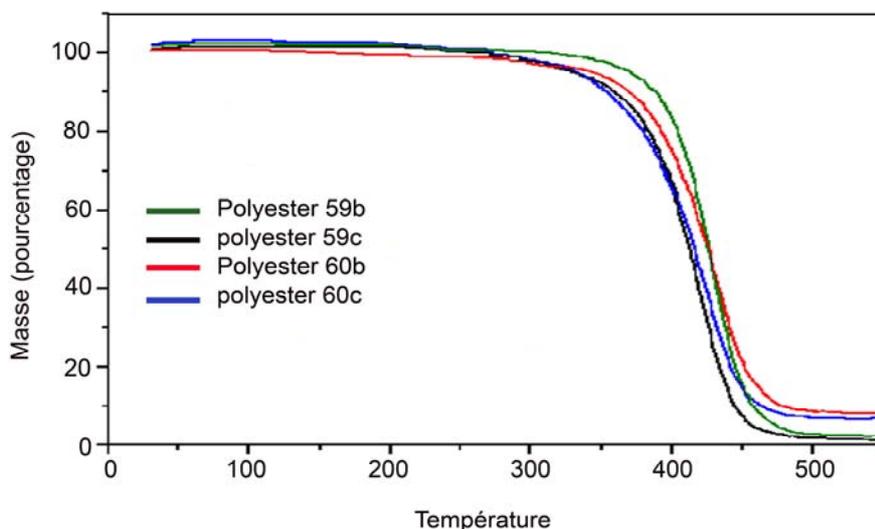


Schéma 1: Analyse thermogravimétrique des polyesters obtenus à partir des diesters Si et Ge.

A partir de ces graphiques nous avons pu déterminer les valeurs de T_{50} , qui correspond à la température à laquelle un polymère perd 50% de sa masse molaire. Tous ces polyesters ont des T_{50} entre 412 et 428°C supérieures à celles des monomères (Tableau 4).

		Monomères					
Composé		1,4-Butandiol	PEG-650	PEG-1000	DMT		
T_{50} (°C)		175	298	312	208		
Composé		19	21	25	28		
T_{50} (°C)		320	325	380	400		
		Polyesters					
Composé		59b	59c	60b	60c	63	64
T_{50} (°C)		428	412	425	415	393	447

Tableau 4: Les valeurs T_{50} des monomères et des polyesters siliciés et germaniés.

Les polyesters germaniés à base de téréphtalate de diméthyle **64** et **68** sont stables thermiquement jusqu'à 387°C et 360°C respectivement, par contre, l'analogue silicié **63** perd environ 10% de sa masse moléculaire entre 183 et 328°C, avant de se dégrader rapidement. L'analyse thermogravimétrique montre des T_{50} respectivement à 447°C, 455°C et 393°C, qui

sont plus élevées que celles des monomères de départ. En plus, le schéma 2 montre que le polyester **64** se dégrade plus rapidement que le polyester **68**.

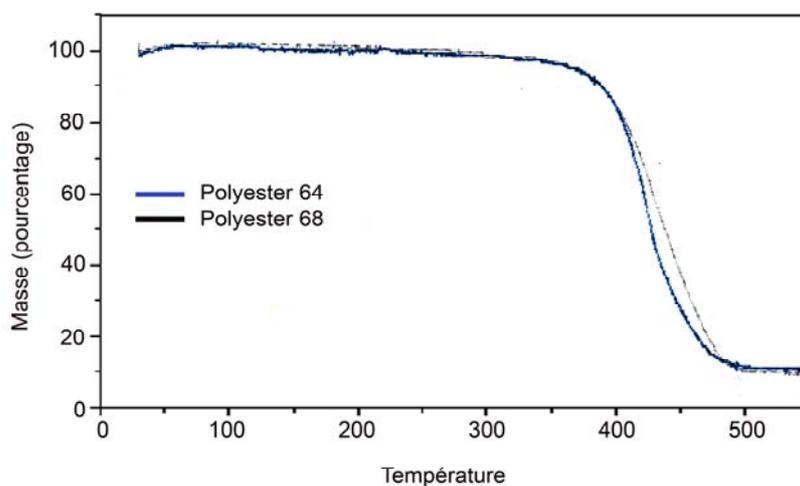


Schéma 2: Analyse thermogravimétrique des polyesters germaniés **64** et **68**.

Concernant les polyesters germaniés **65**, **66** et **67**, l'analyse thermogravimétrique montre une stabilité thermique jusqu'à environ 300°C, après cette température, ils se dégradent rapidement comme leurs analogues précédent.

L'analyse thermogravimétrique montre une stabilité thermique comparable pour les trois polyesters cycliques siliciés et on note des T_{50} entre 422 et 463°C. Le schéma 3 montre en plus une stabilité légèrement supérieure pour le polyester **69** par rapport aux **70** et **71**.

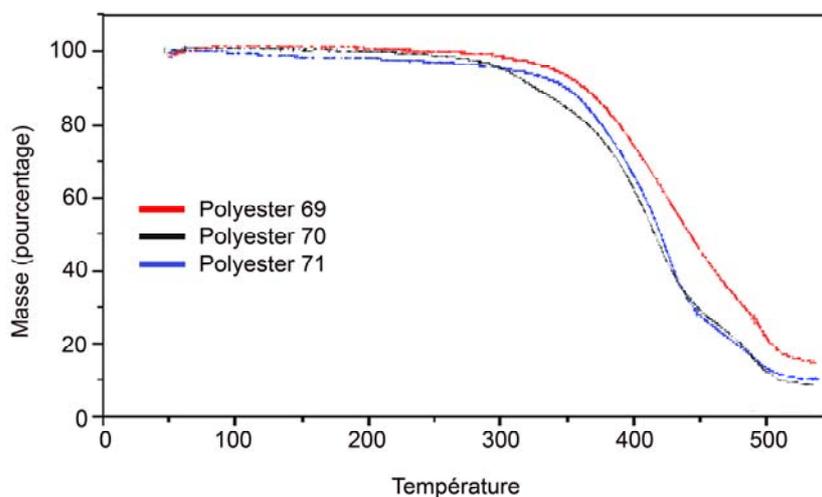
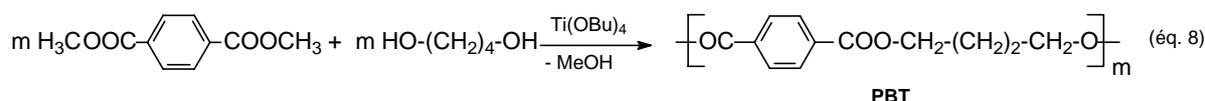


Schéma 3: Analyse thermogravimétrique des polyesters à partir du tétraester silicié cyclique.

IV.2 Copolymères:

Après avoir étudié les propriétés des différents polyesters organométalliques, nous avons tenté d'utiliser ces derniers comme phase molle dans des copolymères. Pour la phase dure nous avons choisi le poly(butylène téréphtalate) (PBT) obtenu à partir d'un mélange équimolaire de butane-1,4-diol et de téréphtalate de diméthyle (éq. 8). Cette phase a été largement utilisée dans la synthèse des copolymères thermoplastiques industriels et étudiée par plusieurs auteurs [11, 17].



Nous nous sommes limités aux polyesters précédents du groupe 14 (Si, Ge) qui sont les plus stables de la série précédemment étudiée:

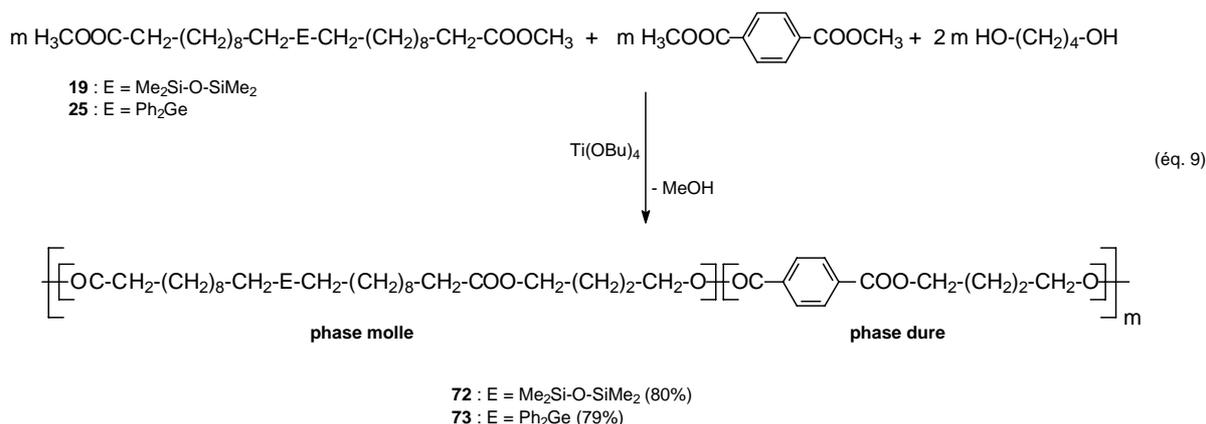
- les polyesters obtenus par condensation des diesters métallés (Si, Ge) avec le butane-1,4-diol (**59a** et **60a**) pour la synthèse de copolymères à partir des diesters.
- les polyesters issus de la condensation des diols métallés (Si, Ge) avec le téréphtalate de diméthyle (**63** et **64**) dans le cas de la préparation des copolymères à partir des diols.

IV.2.1. Synthèse:

Nous avons pu synthétiser deux séries de copolymères en suivant ce protocole réactionnel: un mélange des trois réactifs (avec des proportions variables) est chauffé lentement jusqu'à 180-190°C, le mélange est maintenu à cette température pendant une heure afin d'avoir un mélange homogène et de laisser le butane-1,4-diol se condenser au maximum. L'appareillage est placé ensuite sous pression réduite ($5 \cdot 10^{-2}$ mm Hg) et le mélange est chauffé jusqu'à 200°C puis maintenu une heure dans ces conditions.

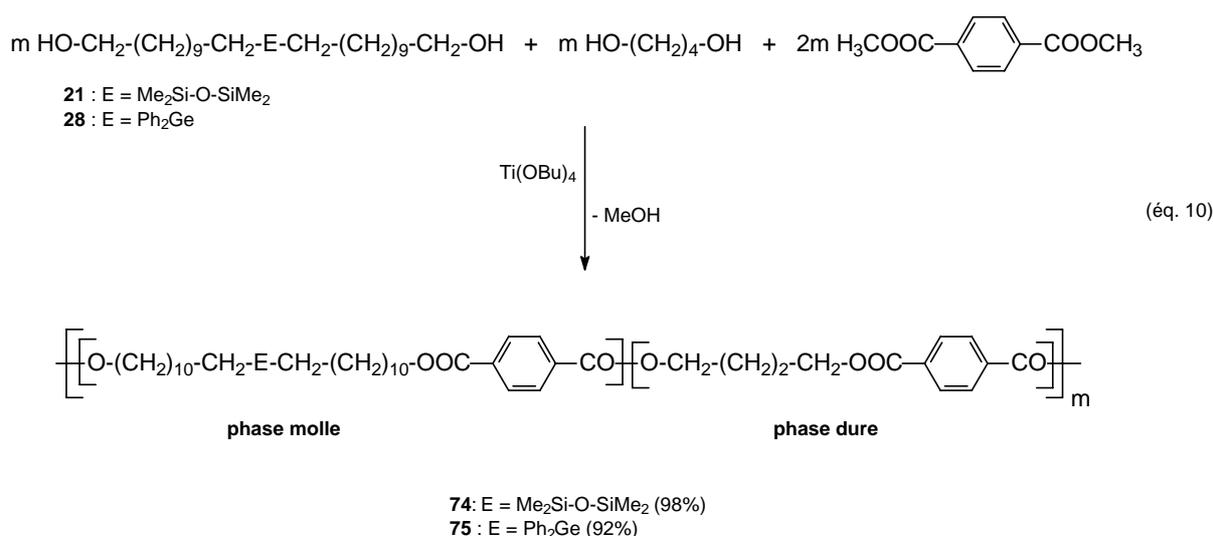
- à partir des diesters métallés:

Suivant le protocole décrit ci-dessus, un mélange de téréphtalate de diméthyle, de diester (Si ou Ge) et de butane-1,4-diol dans les proportions (1/1/2) conduit à la formation de deux copolymères **72** et **73** avec de bons rendements (éq. 9).



- à partir des diols métallés:

Deux autres copolymères ont été synthétisés, suivant le même protocole au-dessus, à partir d'un mélange de diol (Si ou Ge), de butane-1,4-diol et de téréphtalate de diméthyle, dans les proportions (1/1/2) (éq. 10).



Ces copolymères (Si, Ge) ont été obtenus avec de bons rendements. Ils se présentent sous forme de solides de couleur jaune à orange pâle, solubles dans les solvants usuels. Ils sont également stables à l'air et à l'hydrolyse.

IV.2.2 Caractéristiques physico-chimiques:

Ces copolyesters ont été également caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques.

a/ RMN multinoyaux:

- RMN du proton:

Les spectres de RMN du proton des ces copolymères ont montré d'une part, la disparition des méthoxyles et des groupements CH₂OH des différents précurseurs de départ et l'apparition des signaux caractéristiques des groupements COOCH₂ des deux blocs mou et dur. La distinction des deux blocs a été faite en se basant sur la littérature ^[18] et par comparaison avec différents copolymères de la même série.

Dans le cas des copolymères **72** et **73**, nous observons quatre signaux correspondant aux groupements COOCH₂. En fait, on note deux pics très proches entre 4.04 et 4.09 ppm attribués aux COOCH₂ de la phase molle. Ce même groupement de la phase dure donne deux signaux à champ légèrement plus faible entre 4.30 et 4.38 ppm. L'environnement des deux groupements COOCH₂ des deux phases (molle et dure) n'est pas tout à fait équivalent d'où deux déplacements chimiques très proches pour chacun des blocs.

Le groupement CH₂-E résonne entre 0.40 et 0.47 ppm dans le cas du CH₂-Si et entre 1.30 et 1.35 ppm pour CH₂-Ge. Ces déplacements chimiques sont très proches de ceux enregistrés pour les précurseurs organométalliques de départ (Tableau 5).

- RMN du carbone:

Malgré la complexité des spectres de RMN du carbone de ces copolymères par rapport à leurs analogues polyesters, nous avons pu en tirer plusieurs informations. La disparition des groupements méthoxyles et CH₂OH nous a permis de bien confirmer la polycondensation complète des différents réactifs dans la plupart des cas. En outre, on note la présence des signaux caractéristiques des groupes COOCH₂ des deux blocs. Pour les copolymères préparés à partir des diesters organométalliques, nous avons deux pics à 63.60 ppm pour **72** et 63.72 ppm pour **73**, correspondant à la partie molle de ces copolymères, et le second entre 64.81 et 64.94 ppm pour la partie dure. Par contre, les copolymères préparés à partir des diols métallés (**74**, **75**) présentent plusieurs signaux dans la même zone. En fait, nous observons deux pics correspondant à la phase dure (PBT) entre 64.84 et 64.90 ppm et deux autres légèrement plus déblindés entre 65.60 et 65.65 ppm pour le bloc mou (Tableau 5). Ceci est dû probablement à la présence de plusieurs types de polycondensation.

Nous observons également en RMN du carbone les signaux correspondant aux groupements carbonyles des deux phases. On note des signaux à 165.64 et 165.75 ppm respectivement pour **72** et **73** correspondant à la phase dure et à 173.80 et 173.89 ppm pour la phase molle. Par contre, dans le cas des copolymères **74** et **75**, on note trois signaux très proches entre 165.73 et 165.92 ppm plus difficiles à attribuer.

- RMN du silicium:

Comme dans le cas des polyesters, la RMN du silicium des copolymères siliciés montre la présence d'un seul signal à 7.27 ppm. Ce déplacement chimique est comparable à celui enregistré pour les précurseurs de départ. Ceci montre l'absence d'interaction entre le centre métallé et les chaînes alkyles oxygénées.

	RMN ¹ H			RMN ¹³ C				RMN ²⁹ Si	IR
	<u>CH</u> ₂ -E	COO <u>CH</u> ₂ (M)	COO <u>CH</u> ₂ (PBT)	<u>CH</u> ₂ -E	COO <u>CH</u> ₂ (M)	COO <u>CH</u> ₂ (PBT)	<u>CO</u>	δ (Si)	ν (CO)
72	0.40- 0.45	4.03 4.09	4.32 4.38	18.35	63.60	64.81	165.64 173.81	7.27	1726
73	1.30- 1.35	4.01 4.07	4.30 4.36	13.33	63.72	64.94	165.75 173.89	-	1731
74	0.47	4.31	4.41	18.44	65.60 65.64	64.84 64.88	165.73 165.80 165.84	7.27	1726
75	1.33- 1.35	4.25	4.35	13.33	65.62 65.65	64.86 64.90	165.81 165.86 165.92	-	1721

Tableau 5: Caractéristiques RMN des copolymères siliciés et germaniés.

b/ Chromatographie d'exclusion stérique:

L'analyse par chromatographie de ces copolymères montre un faible poids moléculaire pour le copolymère silicié **72**. Ceci peut s'expliquer comme précédemment par une faible miscibilité entre le butane-1,4-diol hydrophile et le diester silicié hydrophobe qui constituent le bloc mou de ce copolymère.

Par contre, la meilleure affinité des diols silicié et germanié, à caractère hydrophile, avec le téréphtalate de diméthyle (hydrophile), qui maintenant constituent le bloc mou, a

permis l'obtention de poids moléculaires plus élevés pour les copolymères **74** et **75** (Tableau 6). Comme précédemment, la plus grande valeur obtenue pour le composé **75** est probablement due à l'effet "stacking" des phényles.

	72	74	75
M_w	8 824	13 625	17 437
M_n	3 792	8 430	8 716
I	2.327	1.616	2.000

Tableau 6: Masses moléculaires moyennes en poids et en nombre, avec indice de polydispersité des copolymères siliciés et germaniés.

IV.2.3 Caractéristiques physiques et thermiques:

a / Viscosité:

Le copolymère **72** a une viscosité de 0.27 dl.g⁻¹ qui est inférieure à celle des copolymères **74** et **75** (Tableau 7). Ceci est en accord avec les résultats obtenus par la chromatographie d'exclusion stérique.

	72	74	75
[η]	0.27	0.41	0.37

Tableau 7: Viscosité intrinsèque [η] des copolymères siliciés et germaniés.

b/ Analyse thermogravimétrique (TGA):

Les copolymères germaniés (**73**, **75**) sont stables thermiquement jusqu'à environ 350°C. Ils sont plus stables que leurs analogues siliciés (**72**, **74**) (300°C). Au-dessus de ces températures, ils se décomposent tous de la même façon (Schéma 4). Cette stabilité est supérieure à celle des différents monomères de départ.

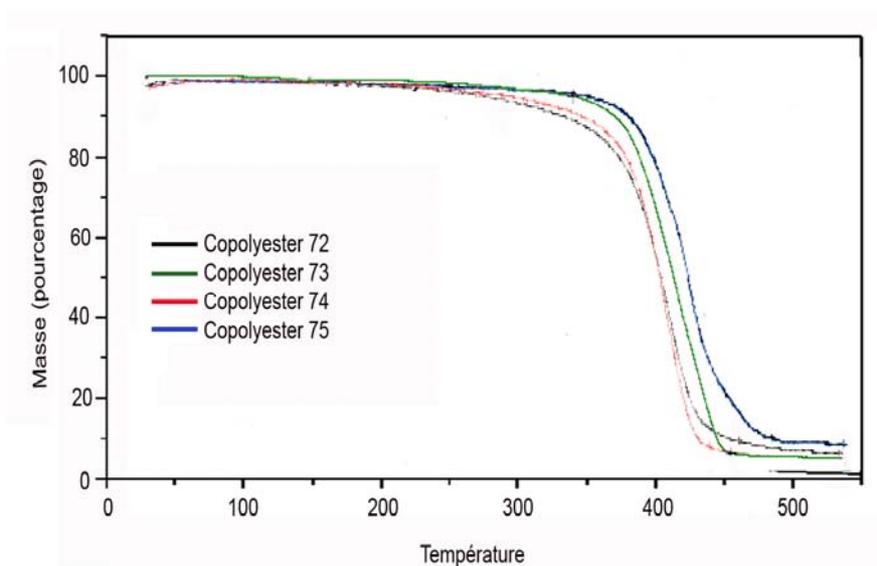


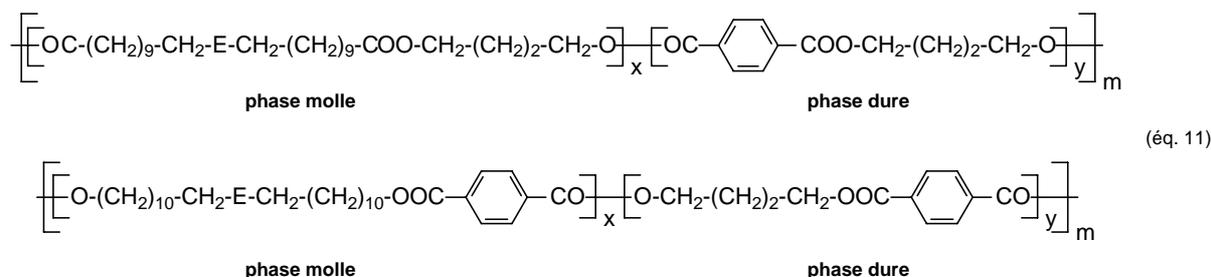
Schéma 4: Analyse thermogravimétrique des copolymères siliciés et germaniés.

Ces copolymères présentent des T_{50} entre 413 et 439°C, qui sont dans ce cas également supérieurs aux différents réactifs de départ (Tableau 8).

composé	72	73	74	75
T_{50} (°C)	413	425	416	439

Tableau 8: Les valeurs T_{50} des copolymères siliciés et germaniés.

Après ces premiers tests, nous avons préparé une série de chaque genre de copolymères en faisant varier les proportions des différents réactifs afin d'étudier les propriétés apportées par chacune des phases molle et dure, et par la suite d'optimiser les propriétés thermoplastiques de ces copolymères (éq. 11).



Cette série a été parfaitement caractérisée par RMN multinoyaux. L'analyse thermogravimétrique a montré une stabilité thermique comparable à celle des copolymères 72-74. Une analyse calorimétrique différentielle de ces copolymères est en cours. Cette analyse permettra d'accéder aux différentes propriétés thermiques telles que la capacité calorifique, l'enthalpie et les températures caractéristiques comme la température de cristallisation et de fusion.

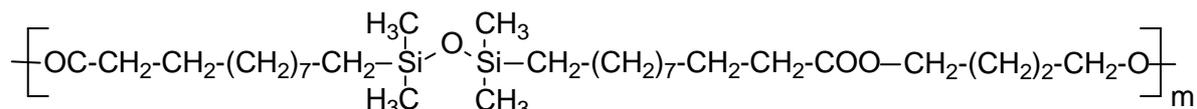
Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons pu préparer une série de polyesters bi- et tridimensionnels comportant des hétéroéléments (B, Si, Ge, P) et des motifs de type EMAG par réaction de transestérification. Tous ces polyesters ont été parfaitement caractérisés par voie physico-chimique et physique. En fonction de la miscibilité des monomères de départ, nous avons obtenu des polyesters ayant des masses moléculaires importantes et présentant une bonne stabilité thermique. Les polyesters du groupe 14 sont les plus stables à l'air et seront testés comme précurseurs de copolymères.

Dans la deuxième partie, nous avons utilisé les polyesters du groupe 14 comme phase molle. Leur condensation avec le PBT (phase dure) a permis l'accès à une série de nouveaux copolymères siliciés et germaniés. Les premières analyses montrent une bonne stabilité thermique supérieure à 300°C. Tous ces composés ont été également caractérisés par voie physico-chimique et physique.

Partie expérimentale

Synthèse de 59a:



Un mélange de 1,3-Bis (10-méthoxycarbonyldécyl) tétraméthylsiloxane (0.50 g, 0.94 mmol) et de butane-1,4-diol (0.10 g, 1.11 mmol) est chauffé, en présence de Ti(OBu)₄ à 140°C pendant deux heures, puis sous pression réduite à 180°C pendant 1.5 heures. Après refroidissement, 0.51 g d'un liquide très visqueux a été obtenu identifié à **59a**.

Rdt = 98%

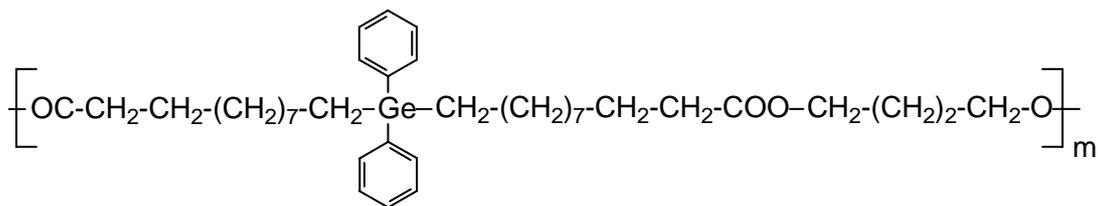
IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1738 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.01 (s, 12H, CH₃-Si); 0.47 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 4H, CH₂-Si); 1.24 (s.l, 28H, (CH₂)₇); 1.56-1.61 (m, 4H, CH₂-CH₂-CO); 1.65-1.69 (m, 4H, (CH₂)₂); 2.26 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 4H, CH₂-CO); 4.07 (t, ³J_{HH} = 6.1 Hz, 4H, COOCH₂).

RMN ¹³C (CDCl₃) (75.48 MHz): δ (ppm) = 0.39 (CH₃-Si); 18.42 (CH₂-Si); 23.29, 24.99, 25.36, 29.19, 29.30, 29.39, 29.53, 29.56, 33.44 ((CH₂)₇-CH₂ et ((CH₂)₂); 34.31 (CH₂-CO); 63.68 (COOCH₂); 173.82 (CO).

RMN ²⁹Si (CDCl₃) (59.62): δ (ppm) = 7.23.

Synthèse de 60a:



Un mélange de Bis (10-méthoxycarbonyldécyl) diphénylgermane (0.50 g, 0.80 mmol) et de butane-1,4-diol (0.12 g, 1.33 mmol) est chauffé, en présence de Ti(OBu)₄ à 140°C pendant deux heures, puis sous pression réduite à 180°C pendant une heure. Après refroidissement, 0.50 g d'un liquide visqueux a été obtenu identifié à **60a**.

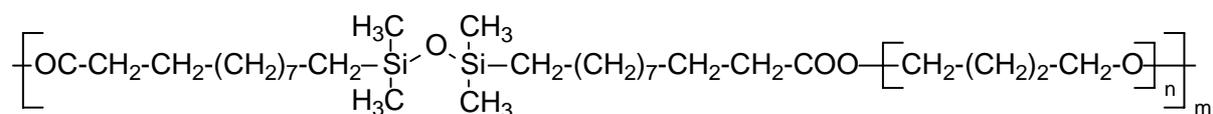
Rdt = 96%.

IR: $\nu_{(C=O)} = 1735 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.17 (s.l, 28H, (CH₂)₇); 1.30-37 (m, 4H, CH₂-Ge); 1.50-1.57 (m, 4H, CH₂-CH₂-CO); 1.60-1.63 (m, 4H, (CH₂)₂); 2.20 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 4H, CH₂-CO); 4.01 (t, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 4H, COOCH₂); 7.24-7.38 (m, 10H, C₆H₅).

RMN ¹³C (CDCl₃) (75.48 MHz): δ (ppm) = 13.33 (CH₂-Ge); 25.00, 25.38, 29.19, 29.20, 29.30, 29.49, 29.57, 33.50 ((CH₂)₇-CH₂ et (CH₂)₂); 34.35 (CH₂-CO); 63.73 (COOCH₂); 127.98 (C_m); 128.43 (C_p); 134.46 (C_o); 138.90 (C_{ipso}); 173.89 (C_O).

Synthèse de **59b**:



Un mélange stoechiométrique de 1,3-Bis (10-méthoxycarbonyldécyl) tétraméthylsiloxane (0.50 g, 0.94 mmol) et de polyéther glycol PEG-650 (0.61 g, 0.94 mmol) est chauffé, en présence de Ti(OBu)₄ jusqu'à 140°C, puis sous pression réduite jusqu'à 190°C. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique dans ces conditions pendant une heure. Après refroidissement, 1.06 g d'un liquide visqueux orange ont été obtenus identifiés à **59b**.

Rdt = 98%

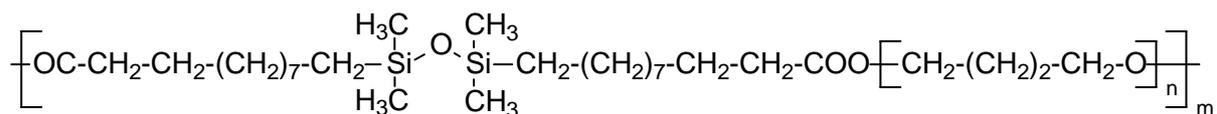
IR: $\nu_{(C=O)} = 1734 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = -0.06 (s, 12H, CH₃-Si); 0.42 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4H, CH₂-Si); 1.20 (s.l, 28H, (CH₂)₇); 1.55 (s.l, (CH₂)₂) et CH₂-CH₂-CO); 2.22 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 4H, CH₂-CO); 3.35 (s.l, CH₂-O-CH₂); 4.02 (t, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 4H, COOCH₂).

RMN¹³C (CDCl₃) (75.48 MHz): δ (ppm) = 0.41 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-Si}$); 18.44 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Si}$); 23.31, 25.02, 25.56, 26.29, 29.22, 29.32, 29.40, 29.55, 29.58, 33.47 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{)}_7\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 26.53 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{)}_2$ 34.38 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CO}$); 64.09 ($\text{COO}\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 70.63 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 173.96 ($\underline{\text{C}}\text{O}$).

RMN²⁹Si (CDCl₃) (79.49 MHz): δ (ppm) = 7.24.

Synthèse de 59c:



Selon le même protocole, un mélange stoechiométrique de 1,3-Bis (10-méthoxycarbonyldécyl) tétraméthylidisiloxane (0.50 g, 0.94 mmol) et de polyéther glycol PEG-1000 (0.94 g, 0.94 mmol) est chauffé, en présence de Ti(OBu)₄ jusqu'à 140°C, puis sous pression réduite jusqu'à 190°C. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique dans ces conditions pendant une heure. Après refroidissement, 1.33 g de **59c** sous forme d'un liquide visqueux jaune ont été obtenus.

Rdt = 94%

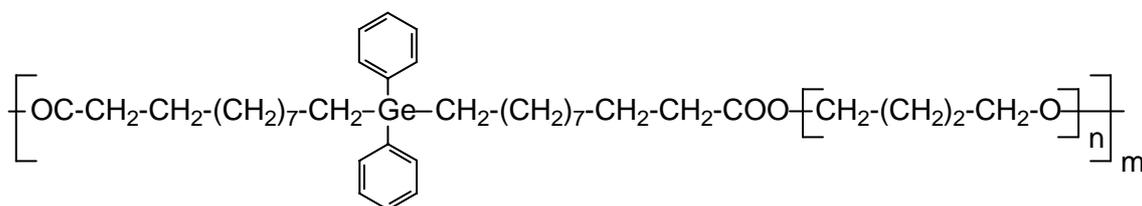
IR: $\nu_{\text{C=O}}$ = 1729 cm⁻¹.

RMN¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = -0.05 (s, 12H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-Si}$); 0.41 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 4H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Si}$); 1.19 (s.l, 28H, ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$)₇); 1.54 (s.l, ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$)₂) et $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$); 2.20 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 4H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CO}$); 3.34 (s.l, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 4.00 (t, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 4H, $\text{COO}\underline{\text{C}}\text{H}_2$).

RMN¹³C (CDCl₃) (75.48 MHz): δ (ppm) = 0.40 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-Si}$); 18.42 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Si}$); 23.30, 25.01, 25.55, 26.28, 29.20, 29.30, 29.39, 29.53, 29.56, 33.45 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{)}_7\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 26.52 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{)}_2$); 34.37 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CO}$); 64.08 ($\text{COO}\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 70.61 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 173.93 ($\underline{\text{C}}\text{O}$).

RMN²⁹Si (CDCl₃) (79.49 MHz): δ (ppm) = 7.23.

Synthèse de 60b:



Un mélange de Bis (10-méthoxycarbonyldécyl) diphenylgermane (0.50 g, 0.80 mmol) et de polyéther glycol PEG-650 (0.52 g, 0.88 mmol) est chauffé, en présence de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ jusqu'à 140°C, puis sous pression réduite jusqu'à 190°C. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique dans ces conditions pendant une heure. Après refroidissement 0.93 g d'un liquide visqueux orange a été obtenu identifié à **60b**.

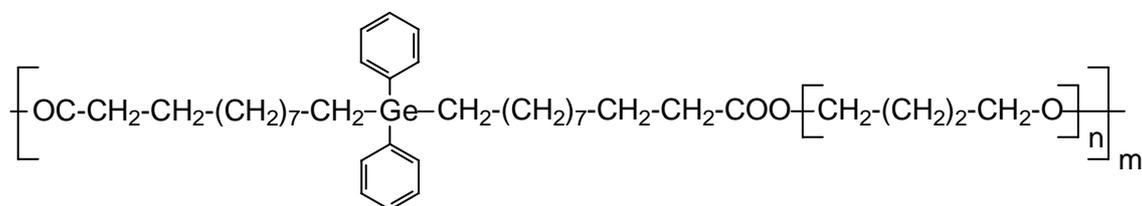
Rdt = 96%.

IR: $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1729 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.26 (s.l, 32H, $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_7$); 1.64 (s.l, $(\text{CH}_2)_2$ et $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$); 2.29 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, 4H, $\text{CH}_2\text{-CO}$); 3.45 (s.l, $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$); 4.09 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.3 \text{ Hz}$, 4H, COOCH_2); 7.30-7.47 (m, 10H, C_6H_5).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 13.29 ($\text{CH}_2\text{-Ge}$); 25.00, 25.56, 26.28, 26.89, 29.15, 29.17, 29.27, 29.45, 29.52, 30.31 ($(\text{CH}_2)_7\text{-CH}_2$); 26.52 ($(\text{CH}_2)_2$); 34.36 ($\text{CH}_2\text{-CO}$); 64.09 (COOCH_2); 70.61 ($\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$); 127.91 (C_m); 128.02 (C_p); 134.42 (C_o); 138.86 (C_{ipso}), 173.93 (CO).

Synthèse de 60c:



Un mélange stoechiométrique de Bis (10-méthoxycarbonyldécyl) diphenylgermane (0.50 g, 0.80 mmol) et de polyéther glycol PEG-1000 (0.80 g, 0.80 mmol) est chauffé, en présence de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, jusqu'à 140°C, puis sous pression réduite jusqu'à 190°C. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique dans ces conditions pendant une heure. Après refroidissement, 1.20 g de **60c** sous forme d'un liquide visqueux orange ont été obtenus.

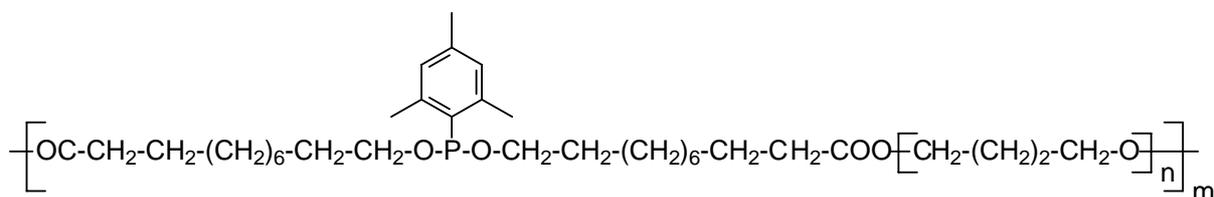
Rdt = 96%

IR: $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1733 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.25 (s.l, 32H, $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_7$); 1.63 (s.l, $(\text{CH}_2)_2$ et $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$); 2.29 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{-CO}$); 3.42 (s.l, $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$); 4.09 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 4H, COOCH_2); 7.30-7.49 (m, 10H, C_6H_5).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 13.28 ($\text{CH}_2\text{-Ge}$); 24.99, 25.55, 26.28, 26.89, 29.14, 29.17, 29.26, 29.45, 29.52, 30.31 ($(\text{CH}_2)_7\text{-CH}_2$); 26.52 ($(\text{CH}_2)_2$); 34.36 ($\text{CH}_2\text{-CO}$); 63.97 (COOCH_2); 70.49 ($\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$); 127.95 (C_m); 128.27 (C_p); 134.42 (C_o); 138.86 (C_{ipso}); 173.92 (CO).

Synthèse de 61:



Un mélange stoechiométrique de MesP(-O-(CH_2) $_{10}$ COOMe) $_2$ (0.26 g, 0.46 mmol) et de polyéther glycol PEG-650 (0.30 g, 0.46 mmol) est chauffé, en présence de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ jusqu'à 190°C sous pression réduite. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique dans ces conditions pendant une heure. Après refroidissement, 0.46 g d'un liquide visqueux orange identifié à **61** a été obtenu.

Rdt: 86 %.

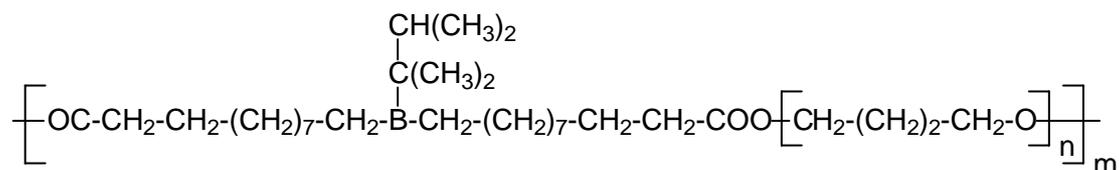
IR: $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1735 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) (121.49 MHz): δ (ppm) = 179.01.

RMN ^1H (C_6D_6) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.10 (s.l, 24H, $(\text{CH}_2)_6$); 1.43-1.48 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OP}$ et $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$); 1.60 (s.l, $(\text{CH}_2)_2$); 2.00 (s, 3H, $\text{C}_p\text{-CH}_3$); 2.07-2.13 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CO}$); 2.77 (s, 6H, $\text{C}_o\text{-CH}_3$); 3.23 (s.l, $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$); 3.81-3.89 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O-P}$); 3.99 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 4H, COOCH_2); 6.67 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.4$ Hz, 2H, C_mH).

RMN ^{13}C (C_6D_6) (75.48 MHz): δ (ppm) = 20.75 ($\text{C}_p\text{-CH}_3$); 21.70 (d, $^3J_{\text{CP}} = 20.4$ Hz, $\text{C}_o\text{-CH}_3$); 25.02, 25.79, 26.37, 29.16, 29.25, 29.30, 29.41, 29.55 ($(\text{CH}_2)_6$); 26.83 ($(\text{CH}_2)_2$); 31.77 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.0$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OP}$); 34.06 ($\text{CH}_2\text{-CO}$); 63.76 (COOCH_2); 68.61 (d, $^2J_{\text{CP}} = 22.0$ Hz, $\text{CH}_2\text{-OP}$); 70.50 ($\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$); 129.68 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.1$ Hz, C_m); 135.38 (d, $^1J_{\text{CP}} = 21.2$ Hz, C_{ipso}); 139.45 (C_p); 141.66 (d, $^2J_{\text{CP}} = 21.2$ Hz, C_o); 172.67 (CO).

Synthèse de 62:

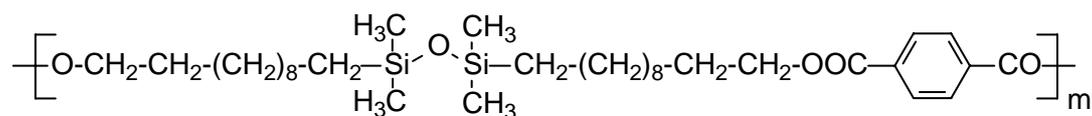


Un mélange stoechiométrique de ThexB((CH₂)₁₀COOMe)₂ (0.50 g, 1.01 mmol) et de polyéther glycol PEG-650 (0.0.65 g, 1.00 mmol) est chauffé, en présence de Ti(OBu)₄ jusqu'à 190°C sous pression réduite. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique dans ces conditions pendant deux heures. L'analyse du mélange réactionnelle par RMN du proton montre un pourcentage de 46% de réaction de condensation. Le chauffage, dans les mêmes conditions, pendant trois heures supplémentaires n'a pas pu améliorer le pourcentage de la réaction, par contre on observe une dégradation du précurseur hydroboré de départ.

IR: $\nu_{\text{(C=O)}} = 1741 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.70-0.81 (m, 12H, CH(CH₃)₂, C(CH₃)₂); 1.19 (s.l, 32H, (CH₂)₇-CH₂-B); 1.54 (s.l, (CH₂)₂ et CH₂-CH₂-CO); 2.22 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz., 4H, CH₂-CO); 3.34 (s.l, CH₂-O-CH₂); 4.01 (t, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 4H, COOCH₂).

Synthèse de 63:



Un mélange de 1,3-Bis (11-hydroxyundécyl) tétraméthylsiloxane (0.50 g, 1.05 mmol) et de téréphtalate de diméthyle (0.22 g, 1.13 mmol) est chauffé, en présence de Ti(OBu)₄, jusqu'à 190°C. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique à cette température pendant une heure, puis une heure supplémentaire à 200°C sous pression réduite. Après refroidissement, 0.53 g de **63** sous d'un liquide visqueux jaune a été obtenu.

Rdt = 79%

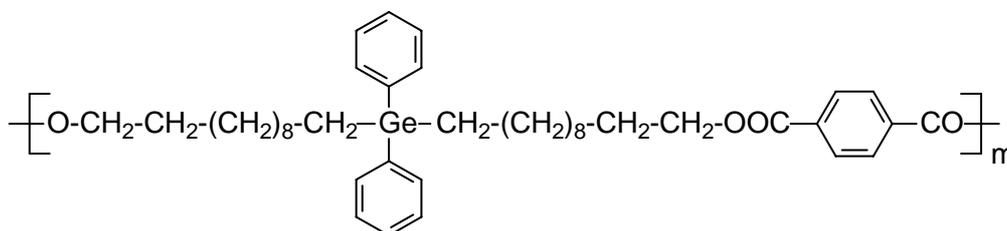
IR: $\nu_{\text{(C=O)}} = 1724 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.06 (s, 12H, (CH_3 -Si); 0.52 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 4H, CH_2 -Si); 1.39 (s.l, 32H, (CH_2) $_7$); 1.78-1.83 (m, 4H, COOCH_2 - CH_2); 4.36 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 4H, COOCH_2); 8.12 (s, 4H, C_6H_4).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 0.42 (CH_3 -Si); 18.44 (CH_2 -Si); 23.32, 26.05, 28.70, 29.34, 29.43, 29.58, 29.62, 29.67 ((CH_2) $_8$); 33.42 (COOCH_2 - CH_2); 65.62 (COOCH_2); 129.50 (C_o , C_m); 134.21 (C_{ipso}), 165.93 (CO).

RMN ^{29}Si (CDCl_3) (79.49): δ (ppm) = 7.28.

Synthèse de 64:



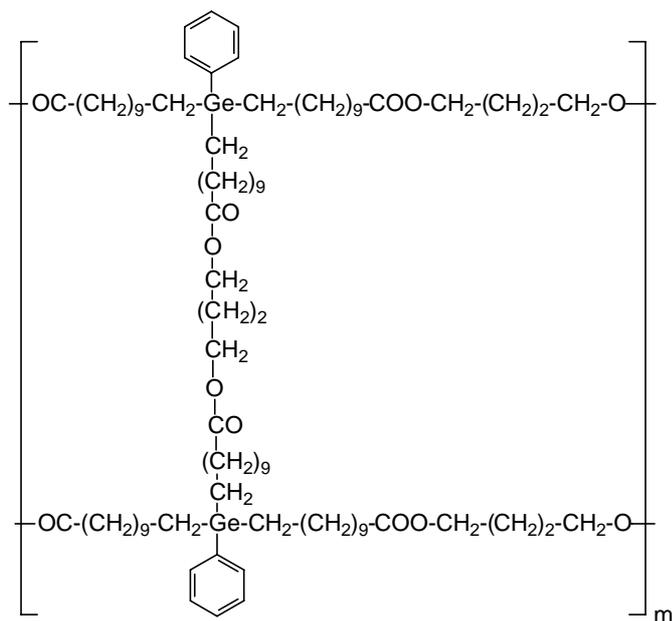
En utilisant le même protocole, un mélange de Bis (11-hydroxyundécyl) diphenylgermane (0.50 g, 0.88 mmol) et de téréphtalate de diméthyle (0.18 g, 0.93 mmol) conduit à 0.53 g d'un liquide visqueux identifié à **64**.

Rdt = 82%

IR: $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1722 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.15 (s.l, 32H, (CH_2) $_8$); 1.32-1.35 (m, 4H, CH_2 -Ge); 1.65-1.70 (m, 4H, COOCH_2 - CH_2); 4.24 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 4H, COOCH_2); 7.23-7.36 (m, 10H, C_6H_5); 8.01 (s, 4H, C_6H_4).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 13.35 (CH_2 -Ge); 25.02, 26.08, 28.73, 29.22, 29.35, 29.58, 29.61, 29.63 (CH_2) $_8$ - CH_2); 33.51 (COOCH_2 - CH_2); 65.64 (COOCH_2); 128.01 (C_m); 128.47 (C_p); 129.54 (C_o , C , (C_6H_5)); 134.25 (C_{ipso} , (C_6H_5)), 134.49 (C_o); 138.93 (C_{ipso}), 165.93 (CO).

Synthèse de **65**:

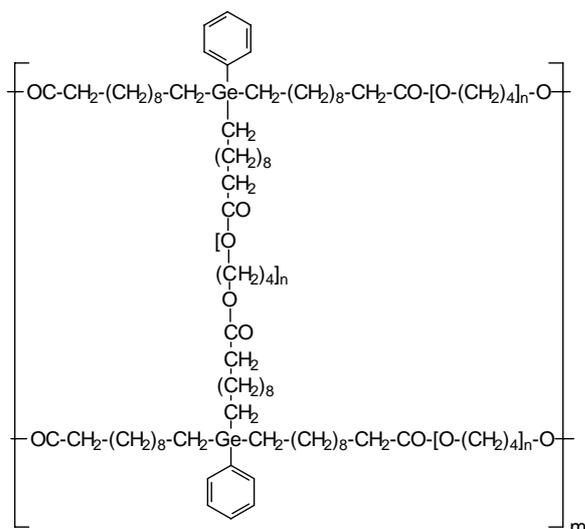
Un mélange stoechiométrique de tri (10-méthoxycarbonyldécyl) phénylgermane (0.50 g, 0.67 mmol) et de butane-1,4-diol (0.09 g, 1.00 mmol) est chauffé, en présence de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$, jusqu'à 140°C , puis sous pression réduite jusqu'à 190°C . Le mélange est maintenu sous agitation magnétique dans ces conditions pendant une heure. Après refroidissement 0.49 g d'un liquide visqueux identifié à **65** a été obtenu.

Rdt = 70%

IR: $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1737 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^{13}C (solide) (100.49 MHz): δ (ppm) = 13.22 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Ge}$); 25.25, 25.71, 29.57, 34.12 ($(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_9$ et $(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_2$); 63.56 ($\text{COO}\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 128.09 ($\underline{\text{C}}_m$ et $\underline{\text{C}}_p$); 133.87 ($\underline{\text{C}}_o$); 140.27 ($\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$); 172.49 ($\underline{\text{C}}\text{O}$).

Synthèse de 66:

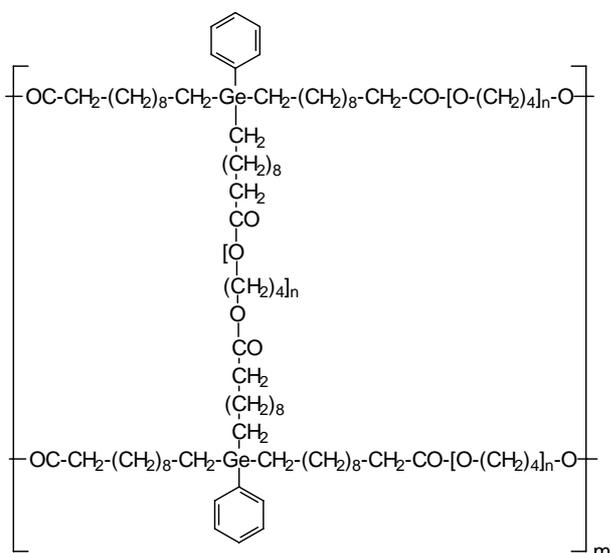


Un mélange stoechiométrique de tri (10-méthoxycarbonyldécyl) phénylgermane (0.50 g, 0.67 mmol) et de polyéther glycol PEG-650 (0.65 g, 1.00 mmol) est chauffé, en présence de $Ti(OBu)_4$ jusqu'à $140^\circ C$, puis sous pression réduite jusqu'à $190^\circ C$. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique dans ces conditions pendant une heure. Après refroidissement, 1.00 g d'un solide visqueux orange a été obtenu.

Rdt = 90%

IR: $\nu_{(C=O)} = 1738 \text{ cm}^{-1}$.

Synthèse de 67:

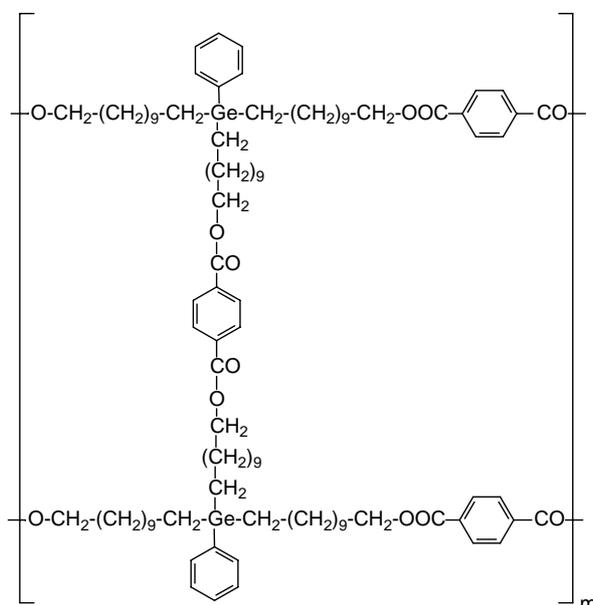


Un mélange de tri (10-méthoxycarbonyldécyl) phénylgermane (0.50 g, 0.67 mmol) et de polyéther glycol PEG-1000 (1.00 g, 1.00 mmol) est chauffé, en présence de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ jusqu'à 140°C , puis sous pression réduite jusqu'à 190°C . Le mélange est maintenu sous agitation magnétique dans ces conditions pendant une heure. Après refroidissement, 1.33 g d'un liquide visqueux orange ont été obtenus.

Rdt = 92%

IR: $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1740 \text{ cm}^{-1}$.

Synthèse de 68:



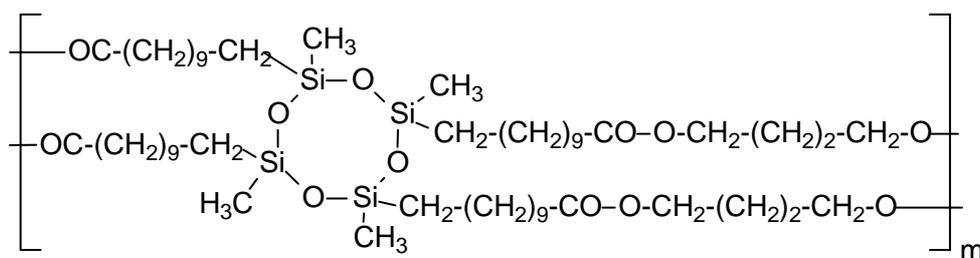
Un mélange de tri (11-hydroxyundécyl) phénylgermane (0.50 g, 0.75 mmol) et de téréphtalate de diméthyle (0.22 g, 1.13 mmol) est chauffé, en présence de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ jusqu'à 170°C . Le mélange est maintenu sous agitation magnétique à cette température pendant 30 minutes, puis une heure supplémentaire à $180\text{-}190^\circ\text{C}$ sous pression réduite. Après refroidissement 0.67 g d'un solide blanc identifié à **68** a été obtenu.

Rdt = 98%

IR: $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1722 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^{13}C (solide) (100.49 MHz): δ (ppm) = 13.16 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Ge}$); 26.25, 29.72, 33.48 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$)₉ et ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$)₂; 65.29 ($\text{COO}\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 128.24 ($\underline{\text{C}}\text{m}$); 129.39 ($\underline{\text{C}}\text{p}$); 133.82 ($\underline{\text{C}}\text{o}$); 140.18 ($\underline{\text{C}}\text{ipso}$); 164.82 ($\underline{\text{C}}\text{O}$).

Synthèse de 69:



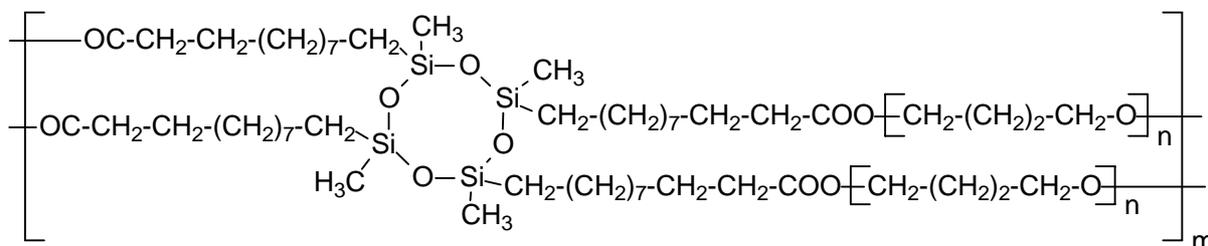
Un mélange de 1,3,5,7-tetra (10-méthoxycarbonyldécyl) tétraméthylcyclotétrasiloxane (0.50 g, 0.48 mmol) et de butane-1,4-diol (0.09 g, 0.97 mmol) est chauffé, en présence de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ jusqu'à 140°C, puis sous pression réduite jusqu'à 190°C. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique dans ces conditions pendant une heure. Après refroidissement, 0.46 g d'un solide identifié à **69** a été obtenu.

Rdt = 83%

IR: $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ = 1743 cm^{-1} .

RMN ^{13}C (solide) (100.49 MHz): δ (ppm) = -0.46, -0.12 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-Si}$); 17.36 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Si}$); 22.30, 25.17, 29.81, 33.47, 33.86 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$)₉ et ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$)₂; 63.49 ($\text{COO}\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 172.75 ($\underline{\text{C}}\text{O}$).

Synthèse de 70:



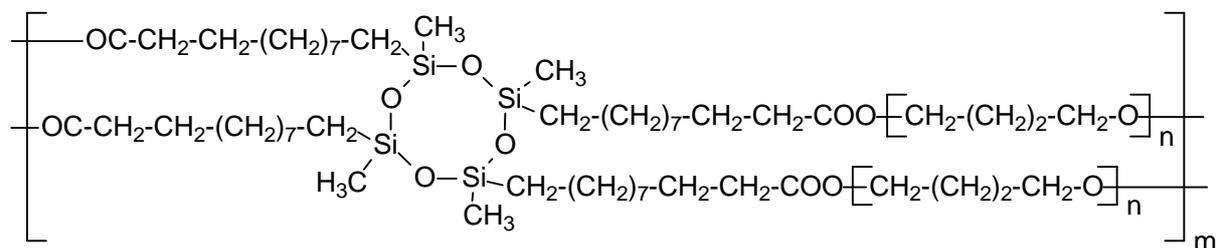
Un mélange de 1,3,5,7-tetra (10-méthoxycarbonyldécyl) tétraméthylcyclotétrasiloxane (0.50 g, 0.48 mmol) et de polyéther glycol PEG-650 (0.63 g, 0.97 mmol) est chauffé, en

présence de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ jusqu'à 140°C , puis sous pression réduite jusqu'à 190°C . Le mélange est maintenu sous agitation magnétique dans ces conditions pendant une heure. Après refroidissement, 1.01 g d'un solide ont été obtenus.

Rdt = 93%

IR: $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1737 \text{ cm}^{-1}$.

Synthèse de 71:

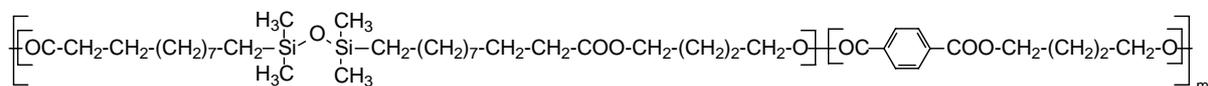


En utilisant les même conditions opératoires que précédemment, un mélange de 1,3,5,7-tetra (10-méthoxycarbonyldécyl) tétraméthylcyclotétrasiloxane (0.50 g, 0.48 mmol) et de polyéther glycol PEG-1000 (0.97 g, 0.97 mmol) a conduit à 1.33 g d'un solide insoluble dans les solvants usuels.

Rdt = 93%

IR: $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1738 \text{ cm}^{-1}$.

Synthèse de 72:



Un mélange de 1,3-Bis (10-méthoxycarbonyldécyl) tétraméthylidisiloxane (0.50 g, 0.94 mmol), de téréphtalate de diméthyle (0.18 g, 0.94 mmol) et de butane-1,4-diol (0.17 g, 1.88 mmol) est chauffé, en présence de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ jusqu'à 190°C . Le mélange est maintenu sous agitation magnétique à cette température pendant deux heures, puis une heure

supplémentaire à 190°C sous pression réduite. Après refroidissement, 0.59 g d'un solide légèrement visqueux identifié à **72** a été obtenu.

Rdt = 80%

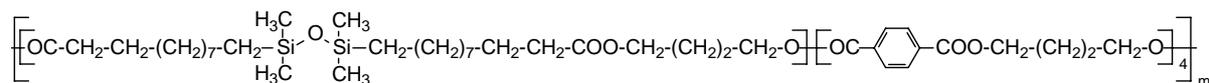
IR: $\nu_{(C=O)} = 1726 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = -0.03 (s, 12H, $\text{CH}_3\text{-Si}$); 0.40-0.45 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-Si}$); 1.21 (s.l, 28H, $(\text{CH}_2)_7$); 1.53-1.58 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$); 1.72-1.81 (m, 8H, $(\text{CH}_2)_2$); 2.23 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, 4H, $\text{CH}_2\text{-CO}$); 4.03 et 4.09 (2t, $^3J_{\text{HH}} = 5.9 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.2 \text{ Hz}$, 4H, COOCH_2 (Si)); 4.32 et 4.38 (2t, $^3J_{\text{HH}} = 6.2 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 5.7 \text{ Hz}$, 4H, COOCH_2 (PBT)); 8.05 (s, 4H, C_6H_4).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (62.89 MHz): δ (ppm) = 0.33 ($\text{CH}_3\text{-Si}$); 18.35 ($\text{CH}_2\text{-Si}$); 23.23, 24.92, 25.36, 25.65, 29.13, 29.24, 29.32, 29.47, 33.38 ($(\text{CH}_2)_7\text{-CH}_2$ et $(\text{CH}_2)_2$); 34.26 ($\text{CH}_2\text{-CO}$); 63.60 (COOCH_2 (Si)); 64.81 (COOCH_2 (PBT)); 129.47 (C_o , C_m (PBT)); 133.95 (C_{ipso} (PBT)); 165.64 (CO (PBT)); 173.81 (CO (Si)).

RMN ^{29}Si (CDCl_3) (59.62 MHz): δ (ppm) = 7.27.

En utilisant les mêmes conditions opératoires que celles décrites précédemment, mais en modifiant les proportions de différents réactifs, un mélange de 1,3-Bis (10-méthoxycarbonyldécyl) tétraméthylidisiloxane (0.18 g, 0.34 mmol), de téréphtalate de diméthyle (0.27 g, 1.36 mmol) et de butane-1,4-diol (0.16 g, 1.77 mmol) conduit à 0.43 g d'un solide blanc identifié à :



Rdt = 88%

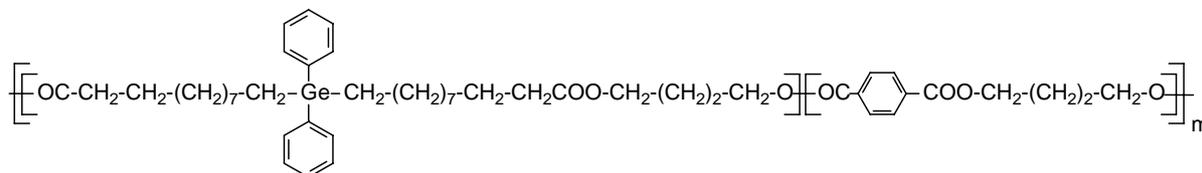
IR: $\nu_{(C=O)} = 1716 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.00 (s, 12H, $\text{CH}_3\text{-Si}$); 0.46 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$, 4H, $\text{CH}_2\text{-Si}$); 1.24 (s.l, 28H, $(\text{CH}_2)_7$); 1.61 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$); 1.80 (s.l, 20H, $(\text{CH}_2)_2$); 2.27 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, 4H, $\text{CH}_2\text{-CO}$); 4.12 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.7 \text{ Hz}$, 4H, COOCH_2 (Si)); 4.36, 4.41 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.4 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 5.4 \text{ Hz}$, 16H, COOCH_2 (PBT)); 8.08 (s, 16H, C_6H_4).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (62.89 MHz): δ (ppm) = 0.00 ($\text{CH}_3\text{-Si}$); 18.03 ($\text{CH}_2\text{-Si}$); 22.89, 24.59, 25.10, 28.80, 28.88, 28.97, 29.12, 29.32 ($(\text{CH}_2)_7\text{-CH}_2$ et $(\text{CH}_2)_2$); 33.72, 33.93 ($\text{CH}_2\text{-CO}$);

63.24 (COOCH₂ (Si)); 64.45 (COOCH₂ (PBT)); 129.14 (C_o, C_m); 133.66 (C_{ipso}); 165.31 (CO (PBT)); 173.44 (CO (Si)).

Synthèse de 73:



Un mélange de Bis (10-méthoxycarbonyldécyl) diphenylgermane (0.50 g, 0.80 mmol), de téréphtalate de diméthyle (0.16 g, 0.82 mmol) et de butane-1,4-diol (0.15 g, 1.67 mmol) est chauffé, en présence de Ti(OBu)₄, jusqu'à 160°C. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique à cette température pendant une heure, puis une heure supplémentaire à 190-200°C sous pression réduite. Après refroidissement, 0.55 g d'un liquide visqueux orange identifié à **73** a été obtenu.

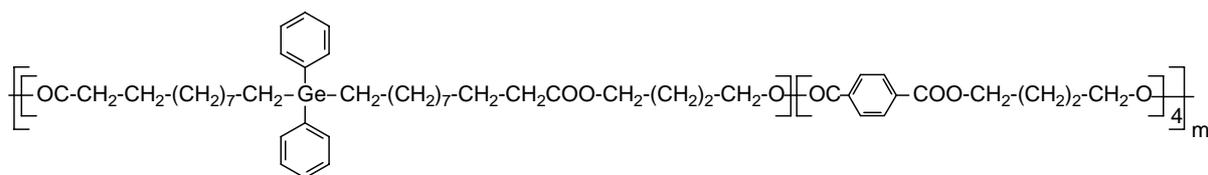
Rdt = 79 %

IR: $\nu_{(C=O)} = 1729 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.17 (s.l, 28H, (CH₂)₇); 1.30-1.35 (m, 4H, CH₂-Ge); 1.51-1.54 (m, 4H, CH₂-CH₂-CO); 1.70-1.78 (m, 8H, (CH₂)₂); 2.22 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 4H, CH₂-CO); 4.01 et 4.07 (s.l et t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 4H, COOCH₂, (Ge)); 4.30 et 4.36 (t et s.l, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 4H, COOCH₂, (PBT)); 7.26-7.36 (m, 10H, C₆H₅); 8.02 (s, 4H, C₆H₄).

RMN ¹³C (CDCl₃) (75.48 MHz): δ (ppm) = 13.33 (CH₂-Ge); 25.00, 25.37, 25.44, 29.20, 29.30, 29.49, 29.57 ((CH₂)₇ et (CH₂)₂); 33.50 (CH₂-CH₂-CO); 34.36 (CH₂-CO); 63.72 (COOCH₂ (Ge)), 64.94 (COOCH₂ (PBT)); 127.97 (C_m (Ge)); 128.43 (C_p (Ge)); 129.57 (C_o, C_m (PBT)); 134.08 (C_{ipso} (PBT)); 134.46 (C_o (Ge)); 138.90 (C_{ipso} (Ge)); 165.75 (CO (PBT)); 173.89 (CO (Ge)).

En utilisant les mêmes conditions opératoires, en modifiant les proportions de différents réactifs, un mélange de Bis (10-méthoxycarbonyldécyl) diphenylgermane (0.50 g, 0.80 mmol), de téréphtalate de diméthyle (0.36 g, 1.86 mmol) et de butane-1,4-diol (0.24 g, 2.66 mmol) conduit à 0.89 g d'un solide jaune identifié à



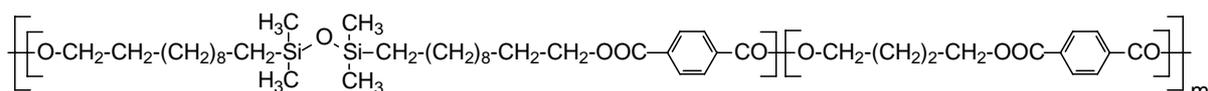
Rdt = 73%

IR: $\nu_{(C=O)} = 1721 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.17 (s.l, 28H, $(\text{CH}_2)_7$); 1.34-1.37 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-Ge}$); 1.53-1.56 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$); 1.75-1.91 (m, 20H, $(\text{CH}_2)_2$); 2.23 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, 4H, $\text{CH}_2\text{-CO}$); 4.03 et 4.08 (s.l et t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$, 4H, COOCH_2 , (Ge)); 4.32 et 4.38 (t et s.l, $^3J_{\text{HH}} = 6.4 \text{ Hz}$, 16H, COOCH_2 , (PBT)); 7.27-7.38 (m, 10H, C_6H_5); 8.04 (s, 16H, C_6H_4).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 13.32 ($\text{CH}_2\text{-Ge}$); 25.00, 25.44, 25.51, 29.18, 29.20, 29.29, 29.48, 29.56, ($(\text{CH}_2)_7$ et $(\text{CH}_2)_2$); 33.49 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$); 34.34 ($\text{CH}_2\text{-CO}$); 63.67 (COOCH_2 (Ge)), 64.88, 64.95 (COOCH_2 (PBT)); 127.97 (C_m (Ge)); 128.43 (C_p (Ge)); 129.58 (C_o , C_m (PBT)); 134.05 (C_{ipso} (PBT)); 134.46 (C_o (Ge)); 138.90 (C_{ipso} (Ge)); 165.74 (CO (PBT)); 173.90 (CO (Ge)).

Synthèse de 74:



Un mélange de 1,3-Bis (11-hydroxyundécyl) tétraméthylidisiloxane (0.50 g, 1.05 mmol), de butane-1,4-diol (0.10 g, 1.11 mmol) et de téréphtalate de diméthyle (0.42 g, 2.16 mmol) est chauffé, en présence de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$, jusqu'à 190°C . Le mélange est maintenu sous agitation magnétique à cette température pendant une heure, puis une heure supplémentaire à 200°C sous pression réduite. Après refroidissement, 0.86 g d'un solide blanc identifié à **74** a été obtenu.

Rdt = 98%

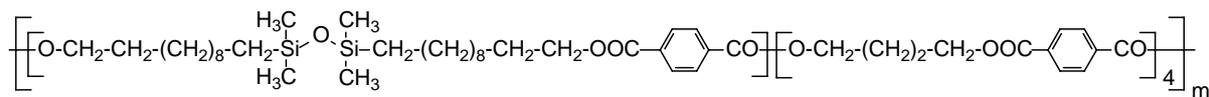
IR: (nujol) $\nu_{(C=O)} = 1726 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.00 (s, 12H, $\text{CH}_3\text{-Si}$); 0.47 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{-Si}$); 1.33 (s.l, 32H, $(\text{CH}_2)_8$); 1.70-80 (m, 4H, $\text{COOCH}_2\text{-CH}_2$); 1.95 (s.l, 4H, $(\text{CH}_2)_2$), 4.31 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 4H, COOCH_2 (Si)); 4.41 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, 4H, COOCH_2 (PBT)); 8.07 (s, 8H, C_6H_4).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 0.42 ($\text{CH}_3\text{-Si}$); 18.44 ($\text{CH}_2\text{-Si}$); 23.31, 25.50, 26.04, 28.70, 29.33, 29.43, 29.58, 29.61, 29.67 ($(\text{CH}_2)_8$ et $(\text{CH}_2)_2$); 33.42 ($\text{COOCH}_2\text{-CH}_2$); 64.84, 64.88 (COOCH_2 (PBT)); 65.60, 65.64 (COOCH_2 (Si)); 129.49, 129.52, 129.55, 129.57 (C_o , C_m (PBT)); 133.87, 134.04, 134.21, 134.39 (C_{ipso} (PBT)), 165.73, 165.80, 165.84 (CO).

RMN ^{29}Si (CDCl_3) (59.62 MHz): δ (ppm) = 7.27.

En utilisant le même opératoire décrit précédemment, en modifiant les proportions de différents réactifs, un mélange de 1,3-Bis (11-hydroxyundécyl) tétraméthylsiloxane (0.50 g, 1.05 mmol), de butane-1,4-diol (0.38 g, 4.22 mmol) et de téréphtalate de diméthyle (1.03 g, 5.31 mmol) conduit à 1.39 g d'un solide blanc identifié à:



Rdt = 89%

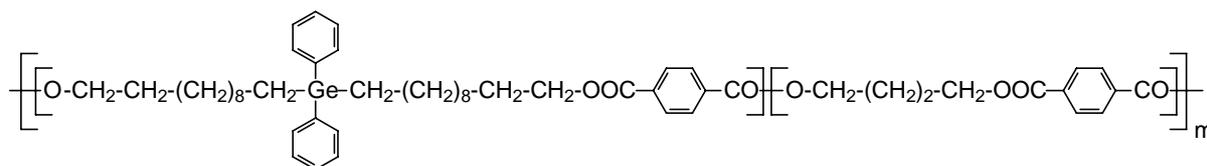
IR: $\nu_{(\text{O-H})} = 3417 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(\text{C=O})} = 1717 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.00 (s, 12H, $\text{CH}_3\text{-Si}$); 0.42 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Si}$); 1.19 (s.l, 32H, $(\text{CH}_2)_8$); 1.66-1.73 (m, 4H, $\text{COOCH}_2\text{-CH}_2$); 1.90 (s.l, 16H, $(\text{CH}_2)_2$), 4.26 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 4H, COOCH_2 (Si)); 4.36 (s.l, 16H, COOCH_2 (PBT)); 8.02 (s, 20H, C_6H_4).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 0.42 ($\text{CH}_3\text{-Si}$); 18.44 ($\text{CH}_2\text{-Si}$); 23.31, 25.50, 26.04, 28.69, 29.33, 29.42, 29.58, 29.61, 29.66 ($(\text{CH}_2)_8$ et $(\text{CH}_2)_2$); 33.46 ($\text{COOCH}_2\text{-CH}_2$); 64.88 (COOCH_2 (PBT)); 65.64 (COOCH_2 (Si)); 129.52, 129.55, 129.57 (C_o , C_m (PBT)); 133.86, 134.04, 134.38 (C_{ipso} (PBT)), 165.74, 165.80, 165.85 (CO).

RMN ^{29}Si (CDCl_3) (59.62 MHz): δ (ppm) = 7.27.

Synthèse de 75:



Un mélange de Bis (11-hydroxyundécyl) diphenylgermane (0.50 g, 0.88 mmol), de butane-1,4-diol (0.09 g, 1.00 mmol) et de téréphtalate de diméthyle (0.35 g, 1.80 mmol), en présence de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$, jusqu'à 190°C . Le mélange est maintenu sous agitation magnétique à cette température pendant une heure, puis une heure supplémentaire à 200°C sous pression réduite. Après refroidissement, 0.75 g d'un solide blanc identifié à **75** a été obtenu.

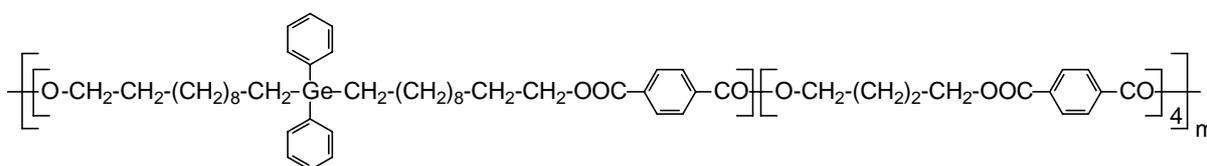
Rdt = 92%

IR: $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1721 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.18 (s.l, 32H, $(\text{CH}_2)_8$); 1.33-1.35 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-Ge}$); 1.64-1.71 (m, 4H, $\text{COOCH}_2\text{-CH}_2$); 1.89 (s.l, 4H, $(\text{CH}_2)_2$); 4.25 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, COOCH_2 (Ge)); 4.35 (s.l, 4H, COOCH_2 (PBT)); 7.24-7.38 (m, 10H, C_6H_5); 8.01 (s, 8H, C_6H_4).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 13.33 ($\text{CH}_2\text{-Ge}$); 25.00, 25.52, 26.05, 28.71, 29.20, 29.33, 29.56, 29.59, 29.61 ($(\text{CH}_2)_8\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Ge}$ et $(\text{CH}_2)_2$); 33.49 ($\text{COOCH}_2\text{-CH}_2$); 64.86 et 64.90 (COOCH_2 (PBT)); 65.62, 65.65 (COOCH_2 (Ge)); 127.99 (C_m (Ge)); 128.44 (C_p (Ge)); 129.52, 129.54, 129.57, 129.59 (C_o et C_m (PBT)); 133.89, 134.06, 134.23, 134.40 (C_{ipso} (PBT)), 134.47 (C_o (Ge)); 138.92 (C_{ipso} (Ge)); 165.81, 165.86, 165.92 (CO).

En utilisant les même conditions opératoires que celles décrite précédemment, mais en modifiant les proportions des réactifs, un mélange de Bis (11-hydroxyundécyl) diphenylgermane (0.50 g, 0.88 mmol), de butane-1,4-diol (0.32 g, 3.56 mmol) et de téréphtalate de diméthyle (0.86 g, 4.43 mmol) conduit à 1.24 g d'un solide blanc identifié à :



Rdt = 89%

IR: $\nu_{(C=O)} = 1721 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.19 (s.l, 32H, $(\text{CH}_2)_8$); 1.33-1.36 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-Ge}$); 1.68-1.73 (m, 4H, $\text{COOCH}_2\text{-CH}_2$); 1.91 (s.l, 16H, $(\text{CH}_2)_2$); 4.26 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, 4H, COOCH_2 (Ge)); 4.37 (s.l, 16H, COOCH_2 (PBT)); 7.25-7.39 (m, 10H, C_6H_5); 8.03 (s, 20H, C_6H_4).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 13.31 ($\text{CH}_2\text{-Ge}$); 24.99, 25.51, 26.04, 28.69, 29.19, 29.31, 29.55, 29.58, 29.60 ($(\text{CH}_2)_8\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Ge}$ et $(\text{CH}_2)_2$); 33.48 ($\text{COOCH}_2\text{-CH}_2$); 64.89 (COOCH_2 (PBT)); 65.65 (COOCH_2 (Ge)); 127.97 (C_m (Ge)); 128.43 (C_p (Ge)); 129.53, 129.56, 129.58, (C_o et C_m (PBT)); 134.05, (C_{ipso} (PBT)), 134.45 (C_o (Ge)); 138.91 (C_{ipso} (Ge)); 165.74, 165.80, 165.85 (CO).

Bibliographie

- [1] H. Baumann, M. Bühler, H. Fochem, F. Hirsinger, H. Zobelein, J. Falbe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 41.
- [2] U. Biermann, W. Friedt, S. Lang, W. Lühs, G. Machmüller, J. O. Metzger, M. Rüschen, H. J. Schâfer, M. P. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 2206.
- [3] F. S. Guner, Y. Yagci, A. T. Erciyas, *Prog. Polym. Sci.*, **2006**, 31, 633.
- [4] V. Sharma, P.P. Kundu, *Prog. Polym. Sci.*, **2006**, 31, 983.
- [5] F. Li, R. C. Larock, *Biomacromolecules*, **2003**, 4, 1018.
- [6] S. H. Bunker, R. P. Wool, *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.*, **2002**, 40, 451.
- [7] S. F. Thames, H. Yu, R. Subramanian, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 77, 8.
- [8] J. Chen, M. D. Soucek, W. J. Simonsick, R. W. Celikay, *Polymer*, **2002**, 43, 5379.
- [9] G. Lligadas, L. Callau, J. C. Ronda, M. Galia, V. Cadiz, *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.*, **2005**, 43, 6295.
- [10] A. Kozłowska, R. Ukielski, *J. Eur. Polym.*, **2004**, 40, 2767.
- [11] R. K. Adams, G. K. Hoeschel, W. K. Witsiepe. Dans *Thermoplastics Elastomers*; G. Holden, N.R. Legge, R. Quirk, H.E. Shroeder, Eds; New York: Hanser Publishers, **1996**; Chapitre 8, p 192.
- [12] R. W. Van Berkel, R. J. M. Borggreve, C. L. Van der Sluis, G. H. W. Buning, dans *Handbook of Thermoplastics*; O. Olabisi, Ed; Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong, **1997**, Chapitre 15, p 397.
- [13] S. V. Levchik, E. D. Weil, *Polym. Int.*, **2004**, 53, 1585.
- [14] R. Adhikari, P. A. Gunatillake, S. J. Mc Carthy, G. F. Meijs, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 83, 736.
- [15] M. J. Climent, A. Corma, S. B. A. Hamid, S. Iborra, M. Misfud, *Green. Chem.*, **2006**, 8, 524.
- [16] J. M. G. Cowie, *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*, 2^{ème} Edition, **1991**, Glasgow, UK. Blackie Academic & Professional, chapter 9: Polymer Characterization-Molar Masses, p. 207.

- [17] W. Gabrielse, M. Soliman, K. Dijkstra, *Macromolecules*, **2001**, 34, 1685.
- [18] Y. Zhang, Z. G. Feng, A. Y. Zhang, *Polym. Int.*, **2003**, 52, 1351.

Chapitre V

Synthèse contrôlée de nanoparticules de germanium

Introduction

La chimie des nanoparticules métalliques connaît un essor considérable ces dernières années en raison des domaines variés dans lesquels ces espèces peuvent trouver des applications. Dans ce contexte, les matériaux monostructurés à base de silicium et germanium occupent une position particulière car outre des propriétés optiques et électriques originales, ils sont compatibles avec la technologie des circuits intégrés existant et permettent donc d'envisager une intégration directe dans les dispositifs de microélectronique ^[1].

Plusieurs voies d'accès aux nanocristaux de germanium ont déjà été décrites dans la littérature et sont de deux types physiques ou chimiques. Les méthodes physiques sont essentiellement basées sur le principe d'excitation d'une source métallique pour donner des espèces atomiques que l'on condense ensuite en agrégats (ablation laser, évaporation thermique sous pression réduite).

En vue de développement ultérieurs de ces objets, les méthodes chimiques de production de nanoparticules en phase liquide sont bien mieux adaptées que les méthodes physiques car elles sont potentiellement transposables pour une production à une large échelle et à faible coût. Parmi ces méthodes chimiques, on peut citer la réduction d'halogénures de germanium comme le tétrachlorogermane GeCl_4 par du sodium ^[2], ou par LiAlH_4 ^[3, 4] et la décomposition des organogermanes à de très hautes températures dans différents solvants ^[5]. Ces préparations nécessitent un apport d'énergie important étant donné la différence de potentiel entre l'état Ge(IV) et Ge(0) . De plus, la nécessité d'utiliser de forts agents réducteurs et la formation de sous-produits polluants sont les inconvénients majeurs de ces réactions.

Plus récemment, la thermolyse d'espèces divalentes du germanium: $\text{Ge}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ ^[6], et $\text{Ge}(2,6\text{-OC}_6\text{H}_3(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2)_2$ ^[7] a permis d'obtenir des nanocristaux de germanium. Cependant, aucune de ces techniques n'a permis à la fois le contrôle de la taille et l'obtention d'une faible dispersion.

D'autre part, des travaux décrits dans la littérature montrent que les longues chaînes alkyles similaires à celles des EMAG, comportant des fonctions acide ou amine, sont de bons

stabilisants des nanoparticules. La coexistence d'une fonction polaire (par exemple l'acide) et d'une longue chaîne apolaire permet une synthèse contrôlée des nanocristaux ^[8]. Ces stabilisants, comme par exemple l'acide oléique, permettent de contrôler l'étape de croissance pour conduire à des nanoparticules monodispersées de formes variées.

Dans ce chapitre, nous tenterons d'accéder à des nanoparticules de germanium à partir d'amino-germylènes diversement substitués (OR, NR₂). Nous essayerons également d'évaluer l'apport d'un substituant de type EMAG dans la stabilisation de ces particules.

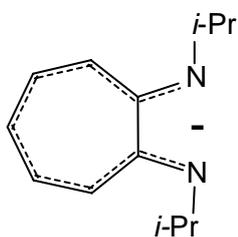
Nous avons choisi les groupements aminotroponate et aminotroponimate pouvant stabiliser les germylènes par délocalisation électronique et encombrement stérique tout en restant suffisamment labiles par leurs liaisons germanium-azote.

V.1. Synthèse des germylènes à ligand aminotroponate et aminotroponimate:

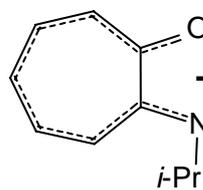
Cette étude a nécessité la synthèse préalable de ces deux ligands.

V.1.1. Préparation des ligands:

Rappelons que les aminotroponimates sont des ligands monoanioniques bidentés présentant un système π -délocalisé à 10 électrons ^[9].



aminotroponimate

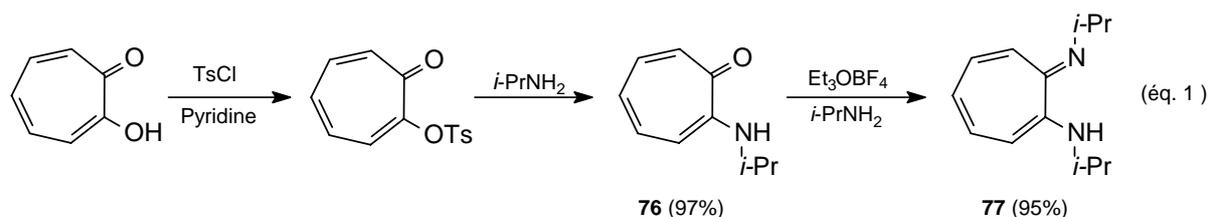


aminotroponate

Depuis quelques années, ces ligands sont utilisés en remplacement des cyclopentadiényles dans la sphère de coordination de nombreux métaux de transition de complexes métalliques à activité catalytique ^[10]. En série du groupe 14, ils ont également

permis la stabilisation de nouveaux germylènes et stannylènes [11]. Par contre, les aminotroponates dans lesquels un groupement amino a été remplacé par un carbonyle, ont été beaucoup moins étudiés. Seuls des complexes d'yttrium et du samarium ont été décrits [12] et notre groupe a pu montrer récemment que ces ligands présentaient les mêmes propriétés de chélation et de stabilisation que les aminotroponimines vis-à-vis des espèces divalentes du groupe 14 [13].

L'aminotroponone **76** a été préparée en deux étapes à partir de la tropolone [14]. Dans une première étape, l'action du chlorure de tosylate en présence de pyridine conduit au tosylate correspondant [15]. La substitution nucléophile du groupement tosylate par un large excès d'isopropylamine conduit à la formation de la N-isopropyltropolone **76**. Cette dernière est ensuite alkylée par Et_3OBF_4 puis traitée par un excès d'isopropylamine donnant la N-isopropyl-2-(isopropylamino) troponimine **77** (éq. 1).



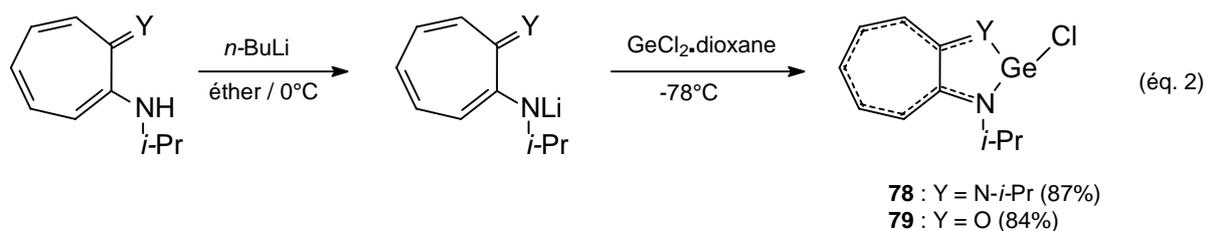
L'aminotroponone **76** et l'aminotroponimine **77** ont été obtenus sous forme de poudre respectivement orange et jaune avec de bons rendements.

V.1.2. Synthèse des germylènes fonctionnalisés:

L'accès aux germylènes fonctionnels a été réalisé en deux étapes: préparation des chlorgermylènes puis substitution des chlores par des groupements alcoyles et amino.

Le chlorgermylène à ligand aminotroponiminate a été préparé selon la méthode décrite dans la littérature [16]. Après déprotonation de l'aminoligand **77** par le *n*-butyllithium, l'action du dichlorgermylène ($\text{GeCl}_2 \cdot (1,4\text{-dioxane})$) dans l'éther et à basse température conduit à la formation du germylène **78** sous forme de cristaux oranges.

En utilisant la même méthode, nous avons obtenu le germylène à ligand aminotroponate **79**, à partir de la N-isopropyltropolone, sous forme de cristaux jaunes avec un bon rendement (éq. 2).



Le germylène dissymétrique **79** est plus sensible à l'hydrolyse et à l'oxydation que son analogue azoté **78**. La stabilisation de ces espèces divalentes peut provenir d'une part de la complexation intramoléculaire de l'hétéroatome (N ou O) sur le germanium (stabilisation thermodynamique) et d'autre part, de l'encombrement stérique des groupements isopropyles portés par l'azote (stabilisation cinétique).

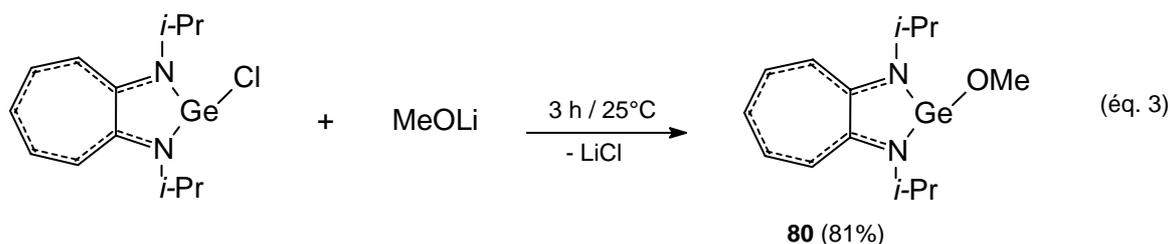
Dans le cas du germylène **79**, l'étude de sa structure par diffraction des rayons X ^[13] a montré une délocalisation électronique sur l'ensemble de deux cycles accolés à cinq et sept chaînons tout à fait comparable à celle obtenue pour le composé **78** ^[16] confirmant une parfaite complexation intramoléculaire.

La différence de stabilité peut s'expliquer alors par un encombrement stérique moins important pour le germylène oxygéné **79** qui présente un seul groupement N-isopropyle et un atome d'oxygène parfaitement accessible.

De plus, au niveau des longueurs de liaison, la liaison Ge-N est légèrement plus longue (1.982 Å) pour le dérivé **79** que celle du diaminogermylène (1.956 Å) et donc plus fragile.

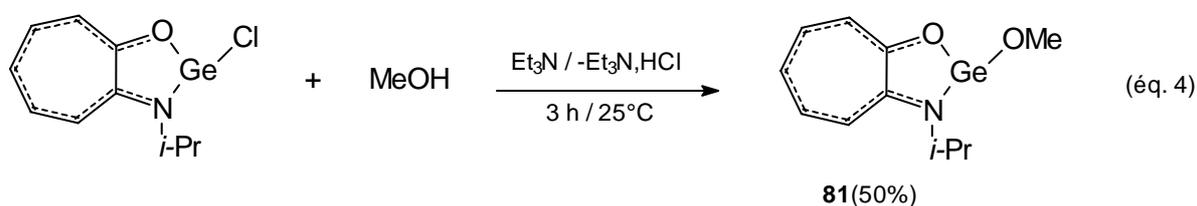
- Substitution par des groupements alcoyles:

Ces réactions de substitution nucléophile ont été mises au point dans le cas simple du groupement méthoxyle. L'action de MeOLi sur le germylène **78** dans le THF conduit, après trois heures à température ambiante et élimination de LiCl, au germylène **80** avec un bon rendement (81%) (éq. 3).



Ce nouveau germylène a été isolé pur sous forme d'une poudre orange. Par contre, nous n'avons pas pu obtenir son analogue à ligand aminotroponate. En suivant le même mode opératoire, l'analyse par RMN du proton du mélange réactionnel a montré la formation exclusive du ligand de départ due aux clivage des deux liaisons Ge-N et Ge-O par le lithien ce qui est en accord avec la plus faible stabilité de ce germylène.

Une réaction de déchlorhydratation en présence d'amine a permis de limiter ces réactions secondaires de clivage sans cependant les supprimer totalement. Nous avons obtenu un mélange de méthoxygermylène et de ligand, très difficile à séparer, dans les proportions 50/50 (éq. 4).



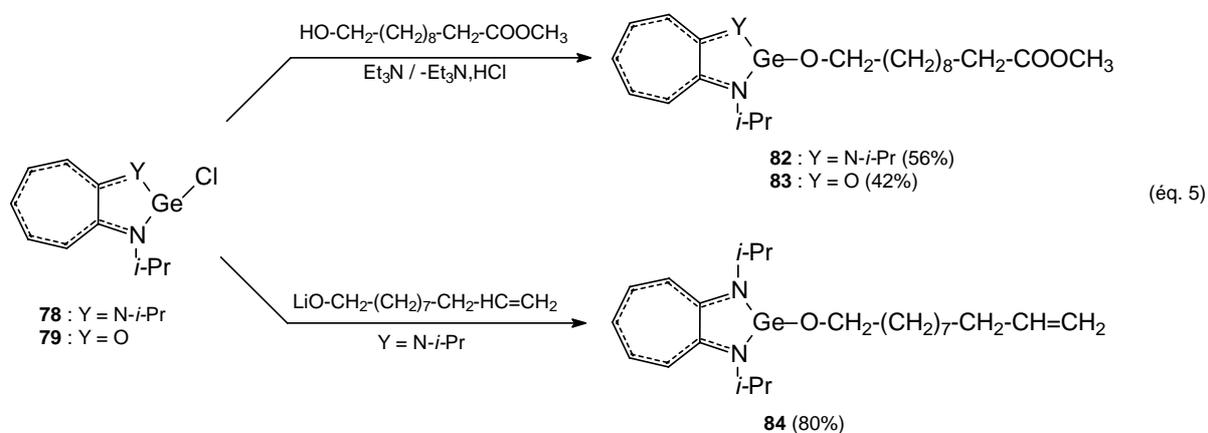
Nous avons tenté, par la suite, la substitution du chlore par des motifs à longue chaîne de type EMAG. Pour cela, deux composés ont été utilisés: le 11-hydroxyundécanoate de méthyle et l'undéc-10-énol.

A partir de l'hydroxyester, étant donné la forte réaction du groupement carbonyle vis-à-vis des organolithiens mise en évidence dans le chapitre III, nous avons développé uniquement les réactions de déchlorhydratation.

Ces réactions entre l'hydroxyester et les deux germylènes **78** et **79** ont été réalisées dans le toluène, en présence de triéthylamine (Et_3N). Après trois heures à température ambiante, l'analyse des mélanges réactionnels par RMN du proton a montré la formation respective des germylènes **82** et **83** (éq. 5). Ces composés sont cependant peu stables en solution et évoluent assez rapidement avec formation de ligand de départ. Ils n'ont donc pas pu être isolés du mélange réactionnel mais ils ont été parfaitement caractérisés par RMN du proton et par spectrométrie de masse.

Le greffage de l'undéc-10-énol sur le germylène **78** a été effectué en deux étapes. Après la réaction de déprotonation de l'undéc-10-énol par le *n*-butyllithium à basse température, l'addition du germylène à ligand aminotroponimate **77** a permis la substitution

du chlore et l'accès au produit **84** attendu pur sous forme d'un liquide orange visqueux avec un bon rendement (éq. 5).



Par contre dans le cas du germylène à ligand aminotroponate **79**, l'action de l'intermédiaire lithié conduit à un clivage total des liaisons Ge-N et Ge-O et à la génération du ligand de départ, comme nous l'avons observé précédemment.

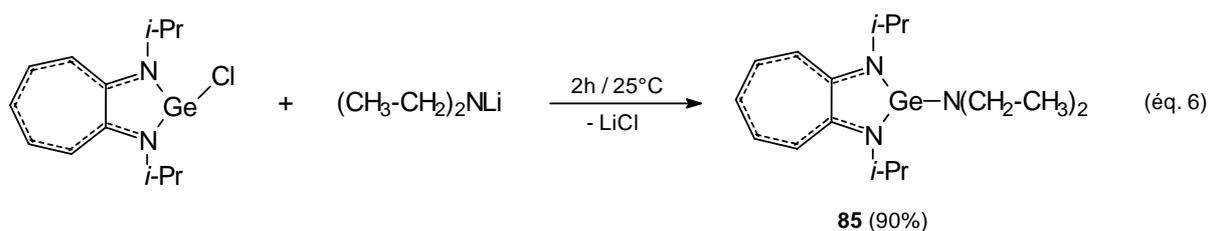
Les nouveaux germylènes isolés **80** et **84** sont parfaitement solubles dans les solvants usuels comme le THF, le toluène ou le chloroforme. Ils sont sensibles à l'hydrolyse et à l'oxydation, mais ils sont stables, sous atmosphère inerte et en solution. Ils peuvent être conservés plusieurs mois à basse température.

Comme nous l'avons déjà signalé dans la série des chlorogermylènes, les dérivés alcoylés à ligand aminotroponimate paraissent également plus stables que leurs correspondants oxygénés. Pour la suite de ce travail, nous nous sommes donc limités aux réactions à partir du diaminogermylène **78**.

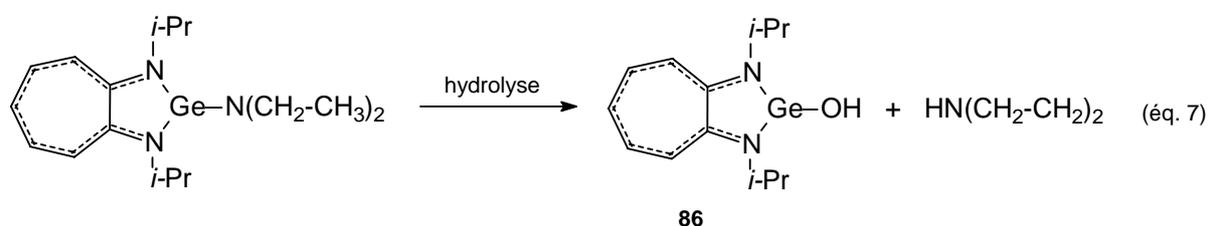
- Substitution par des groupements amino:

Pour la substitution des atomes de chlore par des groupements amino, nous avons choisi deux amines: la diéthylamine (Et_2NH) et l'undécaneamine ayant une longue chaîne alkyle.

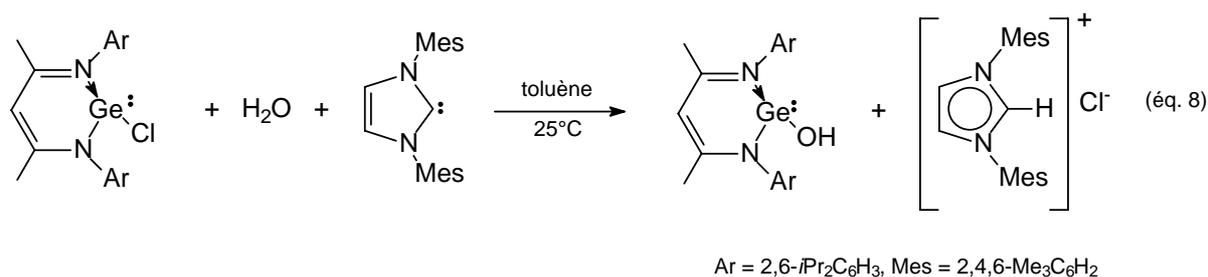
La déprotonation de l'amine a été réalisée facilement par action du *n*-butyllithium dans le THF à basse température. L'addition du lithien ainsi formé, Et_2NLi , sur le germylène **78**, donne le produit attendu **85** avec un bon rendement (éq. 6).



Ce germylène est très sensible à l'hydrolyse et l'oxydation mais il a été parfaitement caractérisé par RMN du proton et du carbone. Il peut être conservé sous atmosphère inerte plusieurs jours à basse température. Par contre, en solution, il s'hydrolyse rapidement en donnant l'hydroxygermylène **86** avec génération de la diéthylamine de départ (éq. 7)



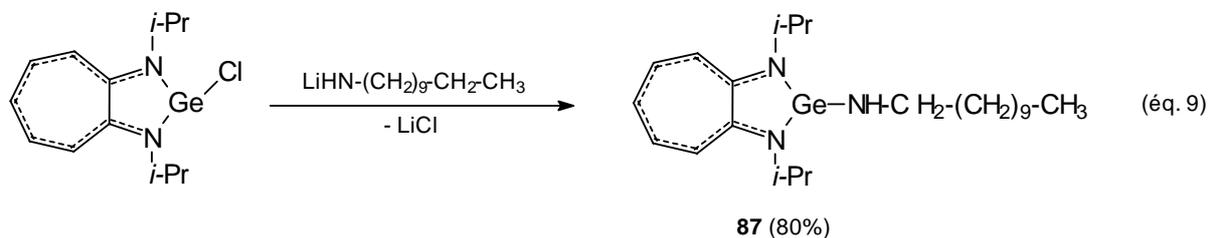
Il faut signaler qu'à l'heure actuelle, il n'existe qu'un seul exemple de germylène hydroxylé [17]. Il comporte un ligand de type dicétimine et a été préparé par hydrolyse du chlorogermyle correspondant en présence de carbène d'Arduengo N-mésitylé qui joue le rôle d'une amine en fixant HCl (éq. 8).



Notre méthode semble beaucoup plus simple et plus facile à mettre en œuvre pour accéder à ces nouvelles espèces.

Le greffage de l'undécanamine a été effectué de la même façon à partir de l'aminolithien préparé par action du *n*-butyllithium dans le THF à basse température (-40°C).

Après élimination de LiCl, le germylène **87** a été obtenu sous forme d'un liquide orange visqueux avec un rendement de 80% (éq. 9).

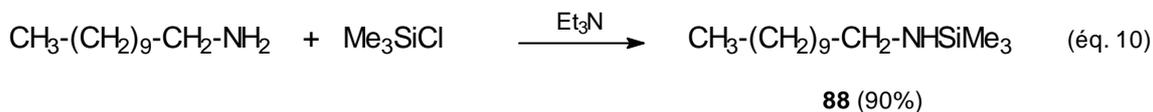


Comme précédemment, ce germylène est peu stable en solution, mais dans ce cas nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation d'hydroxygermylène. La réaction d'hydrolyse est totale avec clivage des trois liaisons germanium-azote et régénération de l'aminotroponimine et de l'undécaneamine de départ.

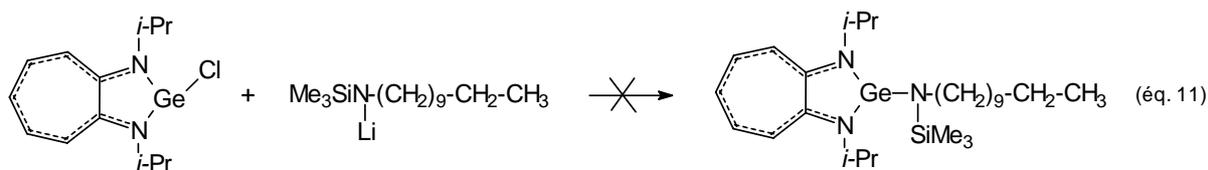
Il semble que l'introduction de groupements amino sur ces germylènes diminue leur stabilité. Cela est probablement dû au caractère inductif attracteur moins prononcé de ce groupement comparativement au chlore ou au groupe méthoxyle ce qui diminuerait le caractère électropositif du centre germanié divalent et donc défavoriserait la complexation intramoléculaire.

Il faut signaler également que les amino-germylènes **85** et **87** réagissent très rapidement avec les solvants chlorés en donnant les germylènes chlorés et l'amine de départ.

Nous avons essayé de stabiliser cet amino-germylène **87** comportant la longue chaîne de type EMAG par le greffage d'un groupement encombrant sur l'amine de départ. Pour cela, nous avons réalisé une réaction de déshydrochloration entre l'undécaneamine et le triméthylchlorosilane en présence de triéthylamine qui a conduit à l'amine siliciée **88** (éq. 10).



La déprotonation de l'amine siliciée **88** a été effectuée facilement par l'action du *n*-butyllithium à basse température. Par contre, aucune réaction n'a été observée entre cet aminolithien et le germylène à ligand aminotroponimate **78** (éq. 11).

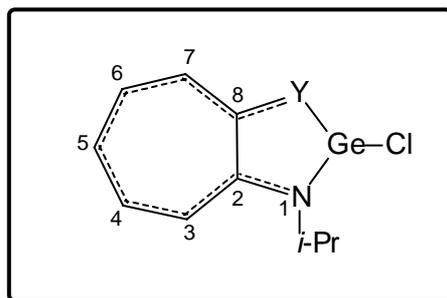


L'encombrement stérique trop important du groupement silylé gêne probablement la réaction de substitution nucléophile.

V.1.3. Caractérisation physico-chimique:

Ces germylènes ont été parfaitement caractérisés par voie physico-chimique. A coté des analyses par RMN du proton et du carbone et par spectrométrie de masse, nous avons réalisé une expérience de RMN bidimensionnelle pour le germylène **79** et une étude structurale par diffraction des rayons X du germylène **80**.

Par convention, nous allons adopter la numérotation indiquée ci-dessous:



- RMN du proton:

Dans le cas du chlorogermylène à ligand aminotroponate **79**, les méthyles des groupements isopropyles se présentent sous forme d'un seul doublet lorsque le solvant utilisé est le chloroforme deutéré et deux singulets larges dans C₆D₆.

Ce même phénomène a déjà été décrit dans le cas du diaminochlorogermylène **78** [16]. Les auteurs suggèrent deux environnements différents pour les méthyles dus probablement à la présence de l'atome de chlore sur le germanium qui implique une perte de symétrie de la molécule.

La substitution de l'atome du chlore par un groupement alcoyle semble augmenter cette perte de symétrie de la molécule puisque deux doublets très proches à 1.42 et 1.45 ppm sont observés pour l'alcoxygermylène **83** quelque soit le solvant utilisé.

Au niveau du cycle à sept chaîons, tous les protons sont inéquivalents pour le dérivé **79** et se présentent sous forme de signaux assez complexes dus à la dissymétrie totale de la molécule (Figure 1). Nous observons par exemple, un triplet dédoublé à 6.50 ppm pour le proton H₆ situé du côté de l'oxygène et un doublet dédoublé dédoublé à 6.60 ppm pour le proton H₄ proche du groupement amino.

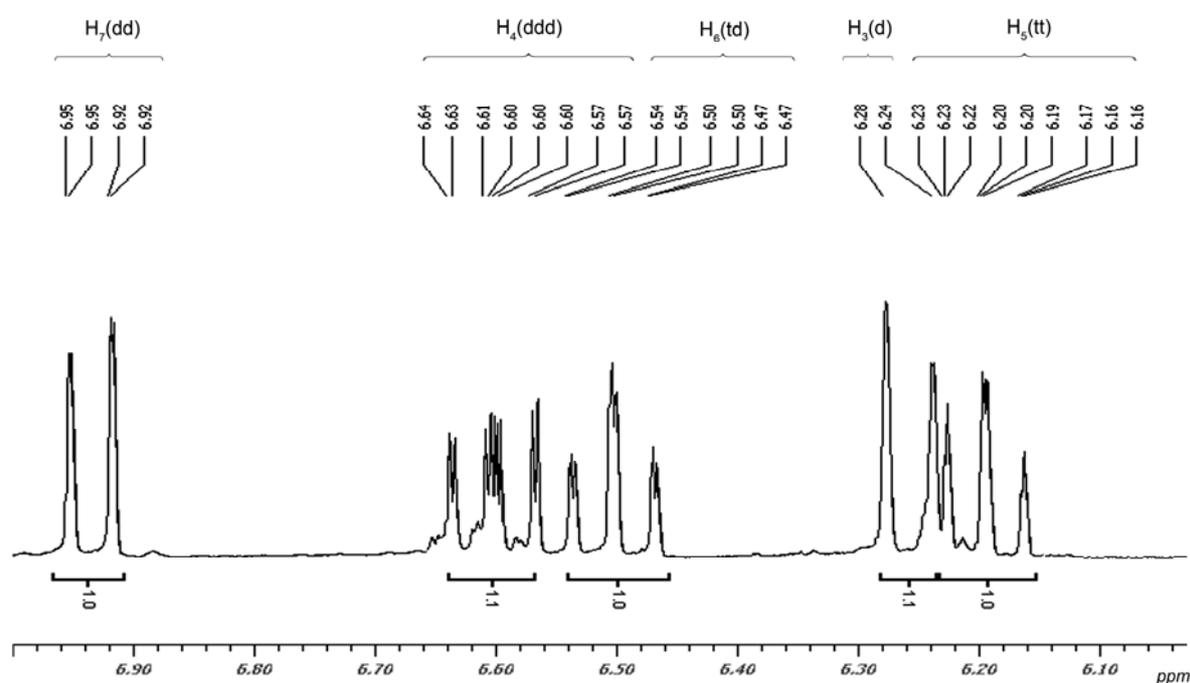


Figure 1: Les déplacements chimiques des protons du cycle à sept chaîons du germylène **79** dans C₆D₆ attribués à l'aide de la RMN bidimensionnelle.

Pour les germylènes à ligand aminotroponimate, comme dans le cas précédent les méthyles des groupements isopropyles donnent un seul doublet, dans le cas du germylène chloré **78**, déplacé vers les champs faibles comparativement au ligand de départ **77** dans CDCl₃ comme solvant. Par contre, ces groupements méthylés donnent, dans le cas des dérivés comportant des groupements alcoyles **80**, **82** et **83**, deux doublets très proches entre 1.41 et 1.46 ppm (Tableau 1). Ce phénomène d'inéquivalence confirme que la substitution du chlore par des groupements OR augmente la dissymétrie de ces molécules.

Au niveau du cycle, on observe un léger déplacement chimique vers les champs faibles ($\Delta\delta \sim 0.30$ ppm) pour les dérivés **80**, **82** et **84** par rapport à l'aminotroponimine de départ **77**, ce qui serait en accord avec une augmentation de la conjugaison des électrons π des deux cycles, le cycle à sept chaînons et le cycle à cinq chaînons formé par complexation intramoléculaire ^[18]. Dans la série des germylènes étudiés, le proton H₅ résonne sous forme d'un triplet entre 6.35 et 6.66 ppm, les autres protons sont équivalents deux à deux (H₃, H₇) et (H₄, H₆) et donnent respectivement un doublet entre 6.53 et 6.84 ppm et un triplet entre 7.05 et 7.25 ppm.

	(CH ₃) ₂ CH	(CH ₃) ₂ CH	H ₅	H ₃ , H ₇	H ₄ , H ₆
77	1.19 (d, J = 6.3 Hz)	3.76 (sept, J = 6.3 Hz)	6.02 (t, J = 9.2 Hz)	6.22 (d, J = 11.0 Hz)	6.65 (t, J = 10.3 Hz)
78	1.56 (d, J = 6.5 Hz)	4.18 (sept, J = 6.5 Hz)	6.66 (t, J = 9.4 Hz)	6.84 (d, J = 11.6 Hz)	7.25 (t, J = 11.6 Hz)
80	1.42 (d, J = 6.5 Hz) 1.46 (d, J = 6.5 Hz)	4.05 (sept, J = 6.5 Hz)	6.38 (t, J = 9.3 Hz)	6.55 (d, J = 11.6 Hz)	7.05 (t, J = 11.5 Hz)
82	1.41 (d, J = 6.4 Hz) 1.46 (d, J = 6.5 Hz)	4.04 (sept, J = 6.5 Hz)	6.36 (t, J = 9.3 Hz)	6.53 (d, J = 11.7 Hz)	7.05 (t, J = 10.5 Hz)
84	1.41 (d, J = 6.5 Hz) 1.46 (d, J = 6.5 Hz)	4.03 (sept, J = 6.5 Hz)	6.35 (t, J = 9.3 Hz)	6.53 (d, J = 11.5 Hz)	7.05 (t, J = 10.5 Hz)

Tableau 1: Principales caractéristiques en RMN du proton des germylènes à ligand aminotroponimate et de leur précurseur aminotroponimine (CDCl₃).

En série des germylènes comportant des groupements NR₂ (**85**) et NHR (**87**), l'analyse par RMN a été réalisée en utilisant le C₆D₆ comme solvant.

Il faut tout d'abord remarquer que dans ce solvant les déplacements chimiques des protons du cycle à sept chaînons du chlorogermyle **78** sont moins déblindés par rapport au ligand de départ comparativement au CDCl₃.

D'autre part, nous observons des signaux des protons du cycle à sept chaînons proches à ceux du ligand de départ **77** (Tableau 2). Ceci indiquerait, si on tient compte de l'effet du solvant, une plus faible délocalisation électronique et donc un phénomène de complexation intramoléculaire également plus faible. Ces résultats sont en accord avec la plus faible stabilité de ces aminogermylènes observée expérimentalement.

	$(CH_3)_2CH$	$(CH_3)_2CH$	H ₅	H ₃ , H ₇	H ₄ , H ₆
77	1.09 (d, J= 6.3 Hz)	3.60 (sept, J= 6.3 Hz)	6.10 (t, J= 9.3 Hz)	6.20 (d, J= 11.3 Hz)	6.65 (t, J= 10.4 Hz)
78	1.32 (d, J= 6.5 Hz) 1.49 (d, J= 6.5 Hz)	3.64 (sept, J= 6.5 Hz)	6.25 (t, J= 9.3 Hz)	6.34 (d, J= 11.6 Hz)	6.71 (t, J= 11.5 Hz)
85	1.29 (d, J= 6.4 Hz) 1.40 (d, J= 6.5 Hz)	3.68 (sept, J= 6.5 Hz)	6.11 (t, J= 9.2 Hz)	6.19 (d, J= 11.6 Hz)	6.69-6.74 (m)
87	1.38 (d, J= 6.5 Hz) 1.44 (d, J= 6.5 Hz)	3.73 (sept, J= 6.5 Hz)	6.11 (t, J= 9.2 Hz)	6.20 (d, J= 11.6 Hz)	6.69-6.76 (m)

Tableau 2: Principales caractéristiques en RMN du proton du chlorogermylène et aminogermylènes à ligand aminotroponimate (C_6D_6).

Les motifs alcoyle et amino greffés donnent des signaux caractéristiques. Nous observons, par exemple, un singulet à 3.20 ppm correspondant au méthoxyle du groupement Ge-OMe du germylène **80**. Pour les groupements CH_2O-Ge , on note la présence d'un triplet à 3.35, 3.44 et 3.36 ppm respectivement pour **82**, **83** et **84**. On note également un quadruplet à 3.03 ppm correspondant au groupement CH_2N-Ge du **85** et un multiplet à 2.84 ppm pour le groupement CH_2NH-Ge du dérivés **87**.

- RMN du carbone:

Dans tous les cas, les groupements isopropyles sont tous équivalents et donnent un seul signal aussi bien pour les méthyles que pour les groupements CH.

Au niveau du cycle à sept chaînons des germylènes **80** et **84**, le même phénomène de déplacement des signaux vers les champs faibles par rapport au ligand de départ est observé bien qu'atténué comparativement au chlorogermylène **78** (Tableau 2). Dans tous les cas, les carbones C₅ et (C₃, C₇) sont légèrement déplacés vers les champs forts et donnent des signaux entre 112.82 et 119.83 ppm, les autres carbones sont équivalents deux à deux (C₄, C₆) et (C₂, C₈) et ont les mêmes déplacements chimiques que ceux du germylène chloré **78**.

	(CH ₃) ₂ CH	(CH ₃) ₂ CH	C ₅	C ₃ , C ₇	C ₄ , C ₆	C ₂ , C ₈
77	22.94	45.82	109.83	117.02	132.54	151.50
78	23.46	49.29	115.79	123.02	136.79	160.49
80	23.36	48.73	112.82	119.83	136.37	160.09
84	23.35	48.73	112.84	119.69	136.32	160.04

Tableau 3: Principales caractéristiques en RMN du carbone des germylènes à ligand aminotroponimate et de leur précurseur aminotroponimine (CDCl₃).

Les groupements OR, NR₂ et NHR donnent également des signaux dans des zones caractéristiques. En effet, nous observons le signal de OMe à 50.57 pour le dérivé **80** et celui de CH₂-OGe à 63.27 ppm pour **84**. Dans le cas du germylène azoté **85** les groupements CH₂-NGe résonnent à 42.47 ppm.

- Spectrométrie de masse:

Les pics moléculaires des germylènes comportant un groupement alcoyle (**82**, **83** et **84**) sont observés ainsi que dans le cas du composé **79**. Ensuite, nous observons la fragmentation de la chaîne alkyle ou la perte du groupement isopropyle porté par le cycle à sept chaînons. Pour le dérivé **80**, seule la technique d'ionisation chimique par NH₃ a permis d'obtenir un pic de masse (M + 1). Par contre les germylènes comportant des motifs NHR ou NR₂ sont beaucoup moins stables et nous n'observons que les oxydes correspondants.

- Diffractions des rayons X:

La recristallisation du germylène à ligand aminotroponimate **80**, dans un mélange de solvants (hexane/toluène) à basse température, a permis l'obtention des cristaux oranges et nous avons pu réaliser une étude structurale par diffraction des rayons X (Figure 2).

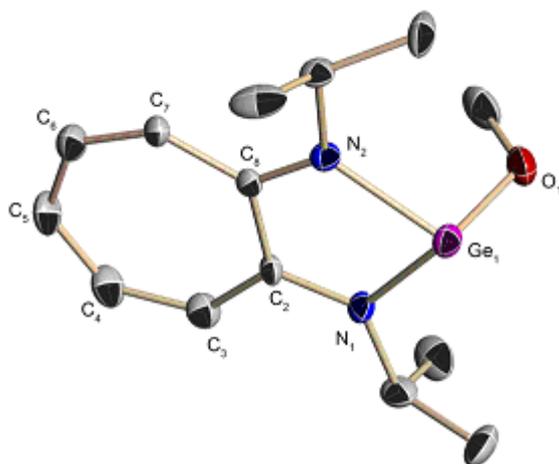


Figure 2: Structure par diffraction des rayons X de **80**.

Cette étude montre tout d'abord l'existence d'un système bicyclique composé d'un cycle à sept chaînons et d'un hétérocycle à cinq chaînons accolés. Ce système est parfaitement plan et l'atome de germanium présente une géométrie pyramide trigonale. Cette structure est tout à fait comparable à celle de son analogue chloré ^[16]. La somme des angles autour du germanium est de 270°.

La longueur des liaisons Ge-N (1.994 Å) est très proche de celle du germylène chloré **78** et se situe dans le domaine des liaisons Ge-N cycliques conjuguées (1.96 Å) ^[18], elle est cependant plus longue qu'une liaison covalente (1.85 - 1.90 Å) ^[19]. Par contre, la liaison Ge-O (1.846 Å) est très proche d'une liaison covalente σ (1.82 Å) ^[20] et des liaisons Ge-OR d'alcoxygermylènes (1.85 Å) ^[21] (Tableau 4).

	Ge-O (Å)	Ge-N (Å)	Ge-Cl (Å)	Ge-OMe (Å)
78	-	1.956	2.333	-
79	1.899	1.982	2.340	-
80	-	1.994	-	1.846

Tableau 4: Longueurs de liaison Ge-X dans les germylènes.

D'autre part, nous observons de faibles variations (compte tenue des valeurs des incertitudes de la mesure) dans les longueurs les liaisons carbone-carbone du cycle à sept

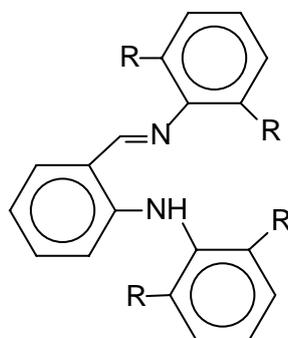
chaînes: elles varient entre 1.369 Å pour C(3)-C(4) et 1.424 Å pour C(7)-C(8) (Tableau 5). Les liaisons N(1)-C(2) et N(2)-C(8) sont respectivement d'ordre 1.338 et 1.328 Å, elles se situent entre une liaison σ et une liaison π confirmant la délocalisation électronique sur les deux cycles.

Longueur de liaison (Å)			Angle (°)
N(1)-C(2) 1.338(7)	C(2)-C(8) 1.477(7)	C(5)-C(6) 1.386(9)	O(1)-Ge(1)-N(1) 97.86(19)
N(2)-C(8) 1.328(7)	C(3)-C(4) 1.369(9)	C(6)-C(7) 1.373(9)	O(1)-Ge(1)-N(2) 98.50(2)
C(2)-C(3) 1.419(8)	C(4)-C(5) 1.375(9)	C(7)-C(8) 1.424(8)	N(1)-Ge(1)-N(2) 78.50(19)

Tableau 5: Principales longueurs de liaison et valeurs des angles dans le germylène **80**.

V.2. Synthèse des germylènes à ligand anilido-iminate:

Récemment de nouveaux ligands anilido-iminates de la famille des β -dicétimines ont été utilisés dans des complexes avec l'aluminium ^[22, 23], l'yttrium ^[24], et le nickel ^[25]. Ce sont des ligands aminés bidentés comportant un système π -conjugué:

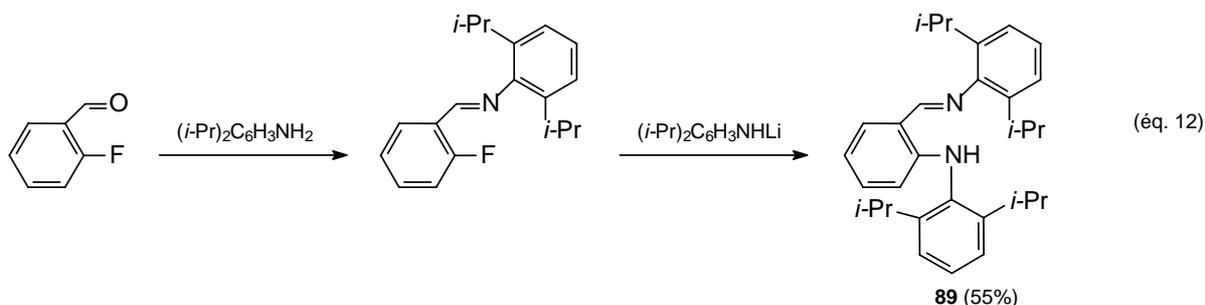


Si on compare ces ligands aux aminotroponiminates précédemment décrits, ils présentent des systèmes conjugués comparables, par contre l'encombrement stérique des groupements aryles portés par l'azote paraît plus important ce qui devrait favoriser la stabilisation de nos espèces métallées divalentes.

V.2.1. Synthèse du ligand:

Le ligand anilido-iminate a été préparé en deux étapes en suivant le procédé décrit dans la littérature ^[23]: dans un premier temps, nous avons réalisé une réaction de condensation

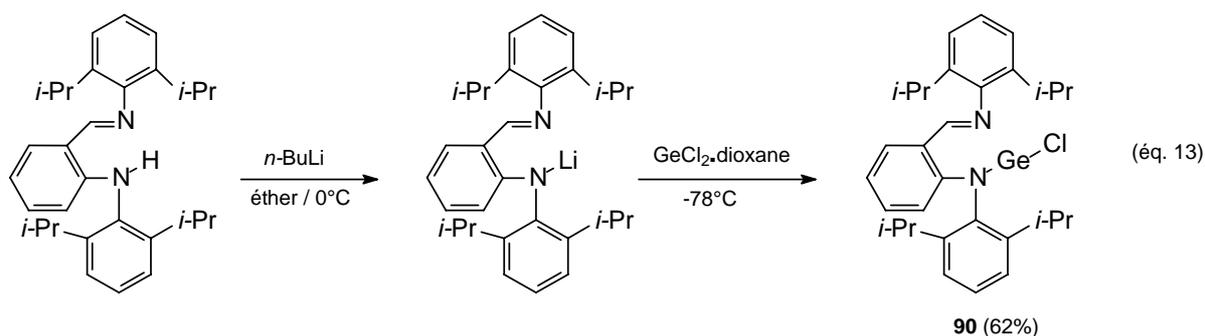
de l'ortho-fluorobenzaldéhyde sur la 2,6-diisopropylbenzenamine. Le composé fluoré intermédiaire, l'ortho- $C_6H_4F(CH=N-2,6-i-Pr_2C_6H_3)$, est obtenu sous forme de poudre jaune après cristallisation dans l'hexane. Puis on procède à une substitution nucléophile du fluor par l'aminolithien du 2,6-diisopropylbenzèneamine. La cristallisation dans le méthanol conduit au ligand **89** avec un rendement moyen (éq. 12).



V.2.2. Synthèse des germylènes fonctionnalisés:

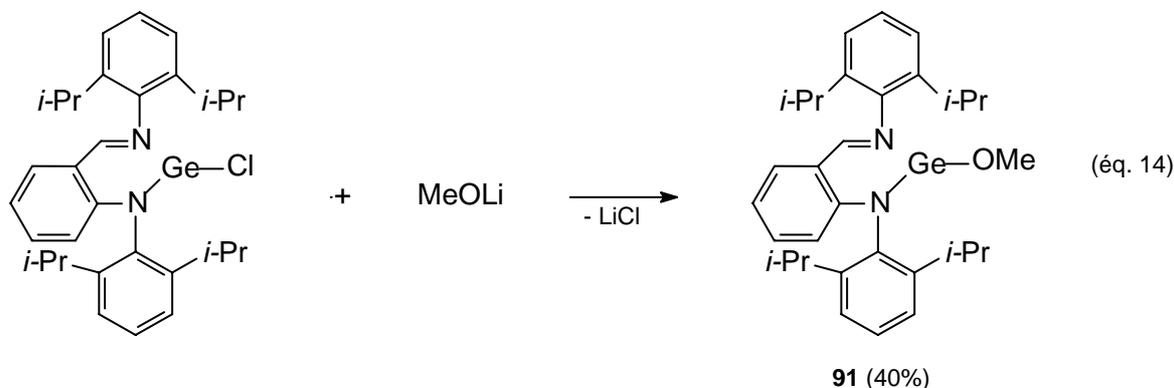
Nous avons ici également procédé en deux étapes: dans un premier temps la préparation du chlorogermylène puis sa fonctionnalisation.

L'action du dérivé lithié du précurseur **89**, obtenu par action du *n*-butyllithium dans l'éther à basse température, sur le dichlorogermylène ($GeCl_2 \cdot (1,4\text{-dioxane})$) conduit, après élimination de $LiCl$, au germylène à ligand anilido-iminate **90** sous forme de poudre jaune avec un rendement de 62% (éq. 13).



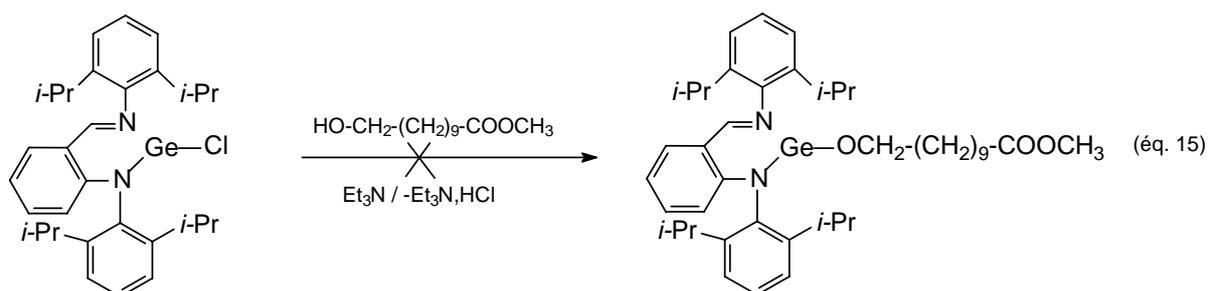
Comme dans le cas des germylènes à ligand aminotroponate et aminotroponimate nous avons essayé par la suite de substituer l'atome du chlore de ce germylène par des groupements alcoyle et amino.

L'addition de MeOLi dans le THF à basse température sur le dérivé **90** permet, après élimination de LiCl, l'accès à un nouveau germylène **91** sous forme d'une poudre jaune avec un rendement de 40% (éq. 14).

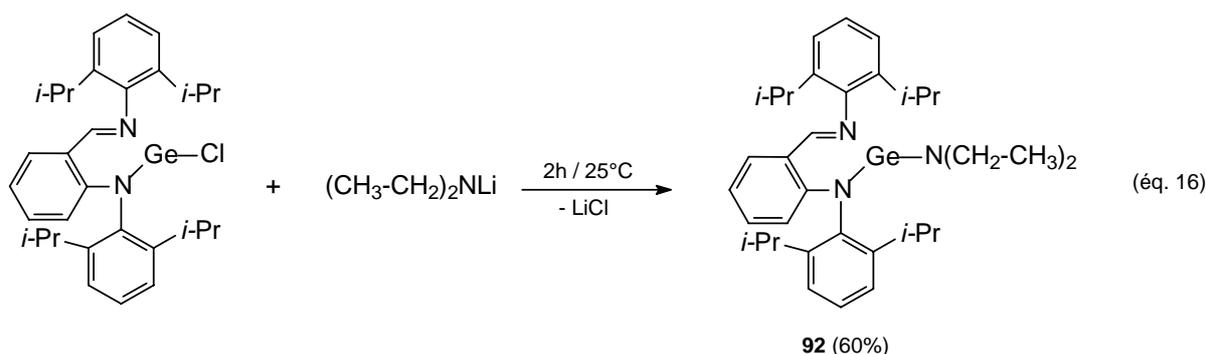


Il faut noter qu'au cours de cette réaction, on observe un clivage secondaire des liaisons Ge-N qui conduit à la génération du ligand anilido-imine de départ. Une recristallisation à basse température du mélange dans le toluène permet d'obtenir le dérivé **91** sous forme de cristaux jaunes.

Par contre, la réaction de déchlorhydratation entre l'hydroxyester et le germylène à ligand anilido-iminate **90** en présence de Et₃N est beaucoup plus difficile et n'a pas permis la formation du dérivé attendu (éq. 15).



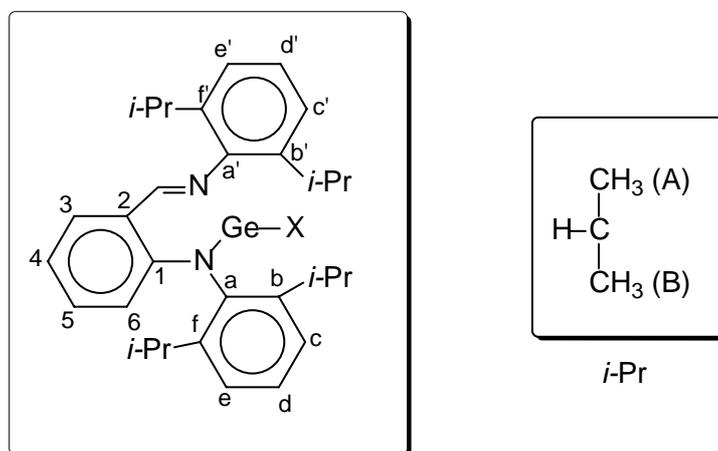
Par la suite, nous avons préparé un autre germylène comportant un groupement amino (Et₂N). L'action du lithien Et₂NLi sur le germylène **90** dans le THF conduit, après deux heures à température ambiante au dérivé **92** attendu (éq. 16).



Comme nous l'avons observé précédemment dans la série des aminotroponimines, cet aminogermylène est également instable en solution et évolue rapidement avec formation du ligand de départ, mais il a été parfaitement caractérisé par RMN du proton.

V.2.3. Caractérisation physico-chimique:

Une étude physico-chimique complète a été également réalisée pour ces nouveaux produits germaniés. En plus des expériences de RMN mono- et bi-dimensionnelle, nous avons effectué une étude structurale par diffraction des rayons X du germylène **91**. Par convention nous avons adopté la numérotation suivante:



- RMN du proton et RMN du carbone:

Les spectres de RMN du proton et du carbone du germylène **90** (Figure 3, 4) sont très complexes. Par exemple, en RMN du proton, nous observons la présence de plusieurs groupements isopropyles aussi bien au niveau des groupements méthyles qui se présentent sous forme de huit doublets que des groupements CH qui donnent trois septuplets.

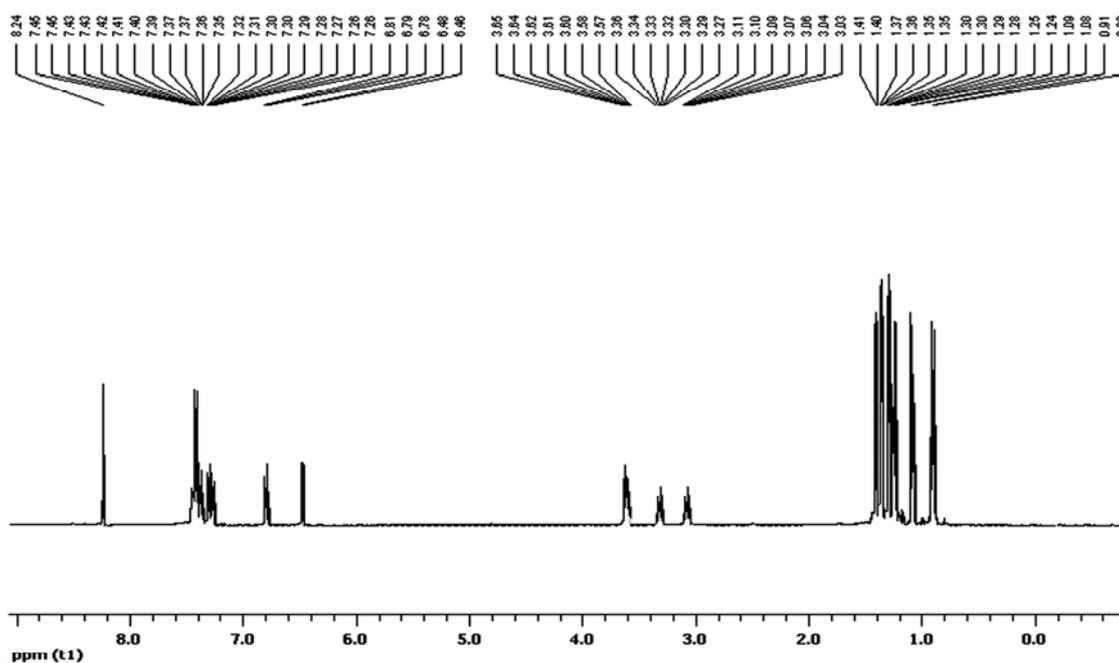


Figure 3: Spectre de RMN du proton du germylène **90** dans CDCl_3 .

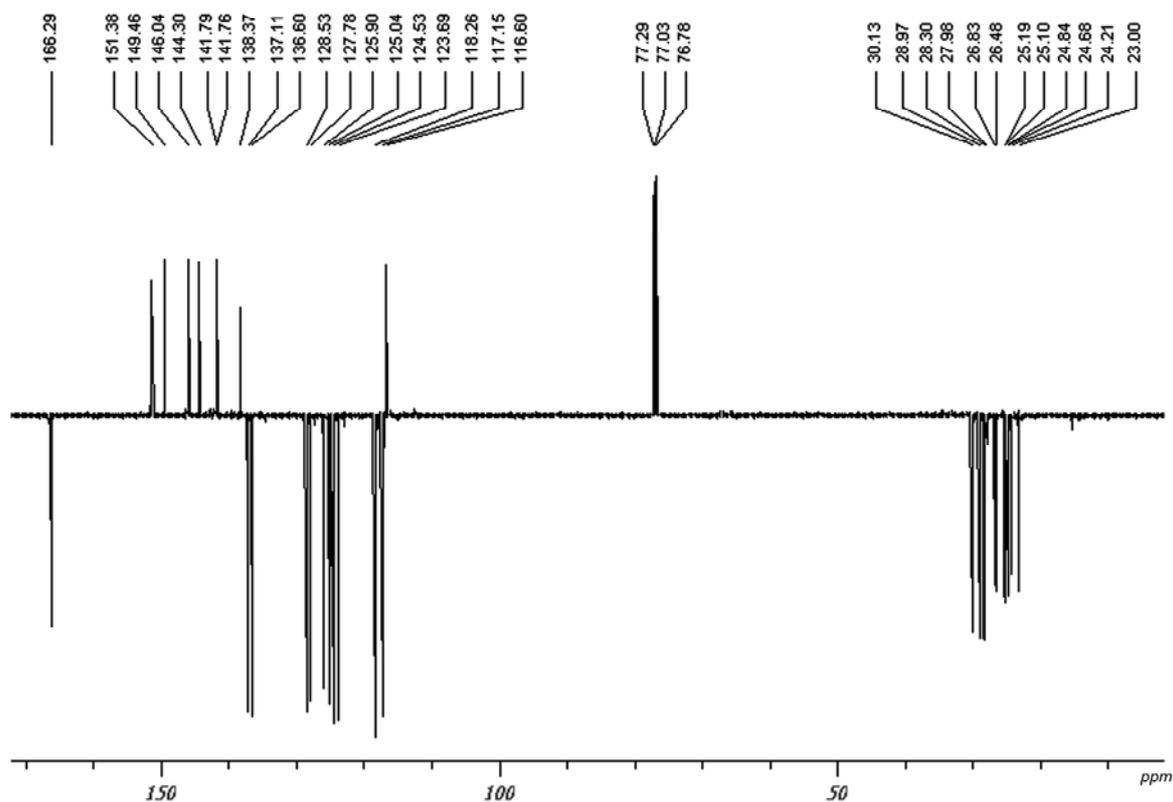


Figure 4: Spectre de RMN du carbone du germylène **90** dans CDCl_3 .

L'attribution rigoureuse de tous ces signaux a nécessité des expériences de RMN bidimensionnelles hétéronucléaires des type HSQC qui fait apparaître les couplages 1J et HMBC qui permet d'observer des corrélations $^1H/^{13}C$ entre des atomes séparés par deux ou trois liaisons chimiques.

Le groupement imino $CH=N$ est le plus facile à identifier aussi bien en RMN du 1H que du ^{13}C et a servi de point de départ pour nos attributions. Tout d'abord, nous observons des taches de corrélation entre ce proton $CH=N$ et trois carbones quaternaires (C_1 , C_2 ou $C_{a'}$) et un carbone $C-H$ qui ne peut qu'être le carbone C_3 . A partir du carbone C_3 , nous avons pu attribuer les signaux des protons H_5 (3J) et H_4 (2J avec une tache d'intensité plus faible) (Figure 5). Le spectre HSQC nous donne les signaux des carbones correspondants C_4 et C_5 . A partir du proton H_5 nous pouvons déterminer la position du carbone C_1 . L'existence d'une tache de corrélation entre le proton H_4 et un des carbones quaternaires encore non définis nous permet de définir le carbone C_2 puis C_6 . L'ensemble de ces informations a conduit à l'attribution de tous les protons et carbones du cycle C_6H_4 (Figure 5).

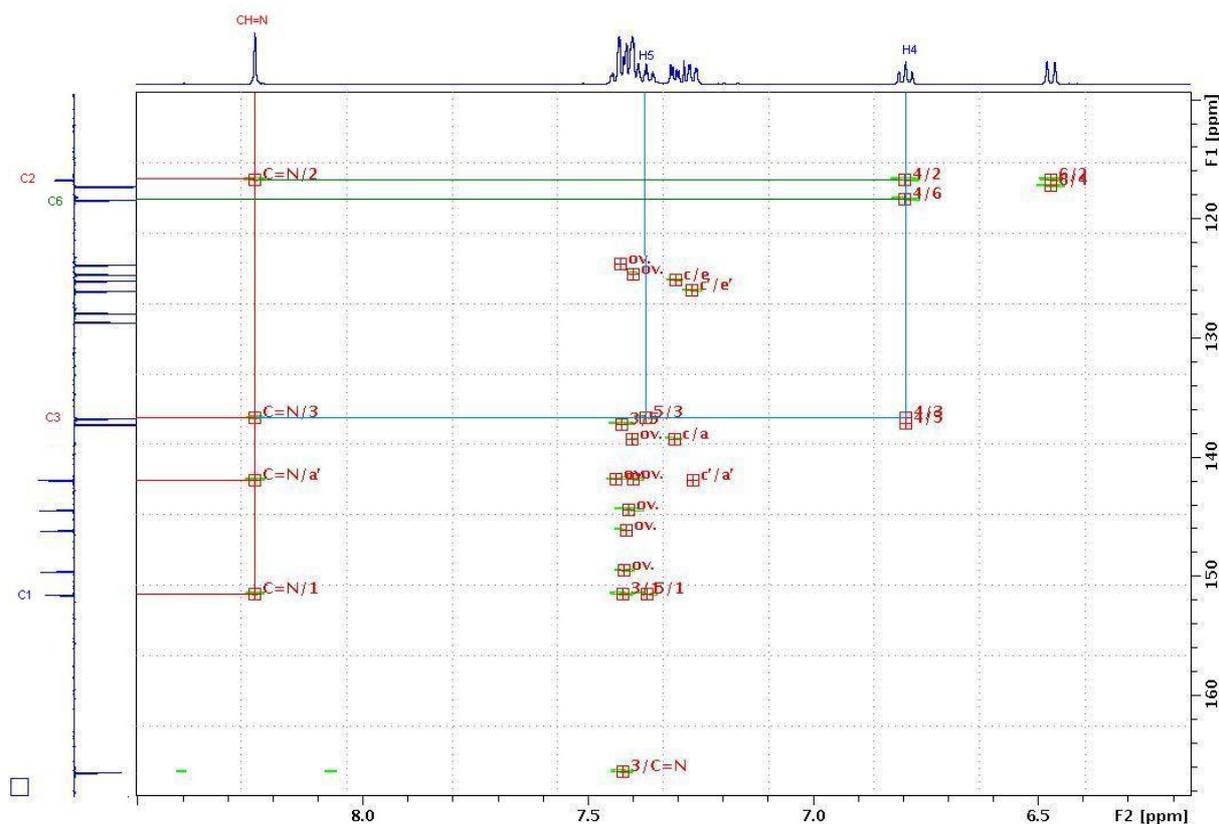


Figure 5: Les premières étapes d'attribution des signaux (proton et carbone) du germylène **90** par les corrélations $^1H/^{13}C$ (HMBC)

En ce qui concerne le cycle C₆H₃ porté par l'azote du groupement imino, la présence d'une tache entre le proton CH=N et le carbone ipso C_{a'} comme nous l'avons signalé dans le paragraphe précédent, a défini la position du premier carbone de ce cycle. Nous avons par la suite suivi un protocole d'attribution comparable à celui décrit précédemment. Une expérience supplémentaire de RMN NOESY que nous décrivons ci-après a été cependant nécessaire pour distinguer les carbones quaternaires porteurs des isopropyles. Les derniers carbones du deuxième cycle C₆H₃ ont été attribués en grande partie par défaut.

Au niveau des groupements isopropyles, la différenciation des méthyles s'est avérée très complexe et en particulier la distinction entre les deux méthyles d'un même groupement isopropyle (C_f-CH-Me(A) et C_f-CH-Me(B)). Nous avons dû effectuer une expérience supplémentaire de RMN NOESY (Figure 6) qui permet de visualiser les interactions dans l'espace entre les protons. L'intensité des taches dépend fortement de la distance puisqu'elle est proportionnelle à 1/r⁶ (r: la distance internucléaire) et constitue une bonne indication de proximité des protons.

Nous indiquons dans le schéma 1 deux exemples d'interaction HMBC et NOESY.

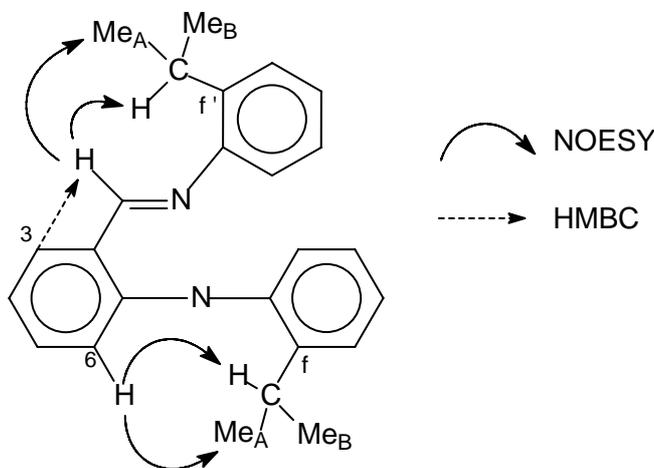


Schéma 1 : Interaction HMBC et NOESY.

Par exemple, nous avons observé des taches de corrélation:

- entre le proton H₆ et les deux groupements: C_fCHCH₃ et C_fCHCH₃(A) les plus proches.
- entre le proton CH=CN et les groupements C_f·CHCH₃ et C_f·CHCH₃(A).

Ce qui nous a permis de différencier les groupements méthyles, par exemples C_fCHCH_3 (A) et C_fCHCH_3 (B).

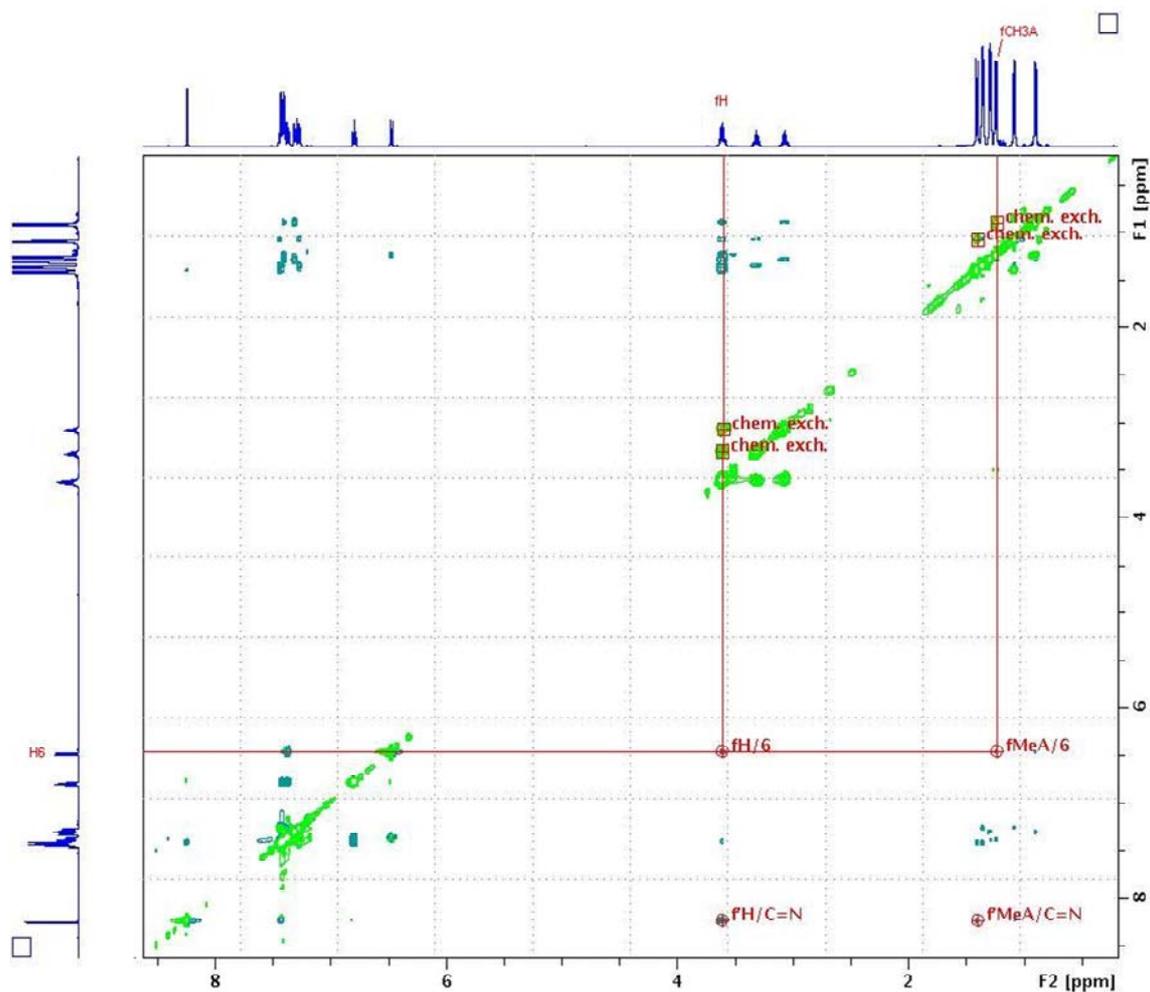


Figure 6: Spectre de corrélation $^1H/^1H$ (NOESY) du germylène **90**.

Il faut également noter la présence inattendue de taches d'échange (chem.exch, Figure 6) au niveau de ces groupements isopropyles pour les deux cycles C_6H_3 ce qui semble indiquer qu'une faible rotation autour des liaisons N-C (aryles) peut exister.

L'ensemble des caractéristiques de la RMN du proton ainsi que du carbone est rassemblé dans le tableau 6.

	$(CH_3)_2CH$	$(CH_3)_2CH$	C_6H_3	C_6H_4	$HC=N$
RMN 1H	0.90 C_bCHCH_3A 1.08 C_bCHCH_3A 1.24 C_fCHCH_3A 1.29 C_fCHCH_3B 1.30 C_bCHCH_3B 1.35 C_bCHCH_3B 1.36 C_fCHCH_3B 1.41 C_fCHCH_3A	3.07 C_bH 3.32 C_bH 3.61 C_fH et C_fH	7.27 H_c 7.31 H_c 7.37 H_5 7.39 H_e 7.40 H_d 7.41 H_d 7.42 H_3 7.44 H_e	6.47 H_6 6.79 H_4	8.24
RMN ^{13}C	23.00 C_bCHCH_3B 24.21 C_bCHCH_3B 24.68 C_fCHCH_3A 24.84 C_fCHCH_3B 25.10 C_bCHCH_3A 25.19 C_bCHCH_3A 26.48 C_fCHCH_3A 26.83 C_fCHCH_3B	27.98 C_fCH 28.29 C_fCH 28.97 C_bCH 30.13 C_bCH	123.70 C_c 124.54 C_c 125.05 C_e 125.91 C_e 127.79 C_d 128.54 C_d 138.38 C_a 141.77 et 141.80 C_b et C_a 144.31 C_f 146.05 C_b 149.47 C_f	116.61 C_2 117.15 C_4 118.27 C_6 136.61 C_3 137.12 C_5 151.40 C_1	166.30

Tableau 6: Caractéristiques spectrales du germylène à ligand anilido-iminate **90**.

L'analyse des spectres de RMN des germylènes **91** et **92** montre le même phénomène d'inéquivalence pour les groupements isopropyles. Les déplacements chimiques des protons et des carbones des cycles C_6H_4 et C_6H_3 sont tout à fait comparables à ceux observés pour le composé **90**.

Cette inéquivalence des huit méthyles des groupements isopropyles portés par les cycles aromatiques n'a jamais été signalée jusqu'à présent dans la littérature et semble en faveur d'une complexation du doublet de l'azote avec l'atome de germanium. Plusieurs explications peuvent être avancées. Tout d'abord, la structure propre du ligand n'est pas symétrique avec un phényle substitué d'une part par un groupement imino avec un atome d'azote hybridé sp^2 et d'autre part par un groupement amino avec le deuxième atome d'azote hybridé sp^3 ce qui se traduit par la présence de deux doublets pour les isopropyles.

Ensuite, la présence d'un germanium asymétrique, conséquence de sa complexation avec l'azote imino, rend ces groupements diastéréotopes. A ce niveau là, nous devrions observer quatre signaux dédoublés. Le troisième effet, généralement évoqué dans la littérature est le blocage partiel de la rotation autour des liaisons N-C(aryles). Pour des expériences de

RMN 1D, la vitesse de rotation devient lente comparativement à l'échelle de temps de la RMN ce qui implique l'inéquivalence des huit méthyles.

Cette complexation a été confirmée par l'étude structurale de son analogue alcoxyté **91** que nous allons développer dans le paragraphe suivant.

D'autre part, le groupement OMe du dérivé **91** donne un signal à 3.38 ppm en RMN du proton et à 53.09 ppm en RMN du carbone. Dans le cas du germylène **92** les groupements Ge-NCH₂ résonnent à 2.85 ppm sous forme d'un quadruplet avec une constante de couplage $^3J = 7.0$ Hz.

- Spectrométrie de masse:

Les spectres de masse de ces dérivés ont été réalisés sous impact électronique, nous avons pu observer les pics moléculaires dans le cas de **90** et **91** suivis respectivement d'une perte de Cl et de OMe.

- Diffractions des rayons X:

Le germylène **91** a été cristallisé dans le pentane à basse température et nous avons pu réaliser une étude structurale par diffraction des rayons X (Figure 7).

Cette étude montre l'existence d'un système bicyclique: le cycle benzénique C₆H₄ et l'hétérocycle à six chaînons accolés quasiment dans le même plan. L'atome de germanium, qui présente une géométrie pyramide trigonale, est décalé du plan de 0.542 Å. La somme des angles autour du germanium est de 273°. Les phényles portés par les atomes d'azote sont perpendiculaires au plan de l'hétérocycle.

Les longueurs des liaisons Ge-N2 (2.041 Å) et Ge-N1 (1.956 Å) sont du même ordre. Elles sont comparables à celles obtenues pour le germylène à ligand aminotroponimate **80** et se situent dans le domaine des liaisons cycliques conjuguées.

Les liaisons carbone-carbone du cycle benzénique ainsi que la liaison extra-cyclique C(2)-C(7) sont voisines (1.371 - 1.428 Å) et se situent entre une liaison σ (1.54 Å) et une liaison π (1.34 Å), ce qui indique une bonne délocalisation électronique sur les deux cycles à six chaînons. Jusqu'à présent, il existe à notre connaissance peu d'exemple de délocalisation sur des cycles à six chaînons, mais la conformation la plus favorable étant en général celle du cycle à cinq chaînons. Le ligand anilido-imate semble donc parfaitement adapté pour la stabilisation d'espèces divalentes.

La liaison Ge-O est d'ordre 1.84 Å très proche que celle observée pour **80**. Les principales longueurs de liaison et les valeurs des différents angles dans ce germyleène sont regroupées dans le tableau 7.

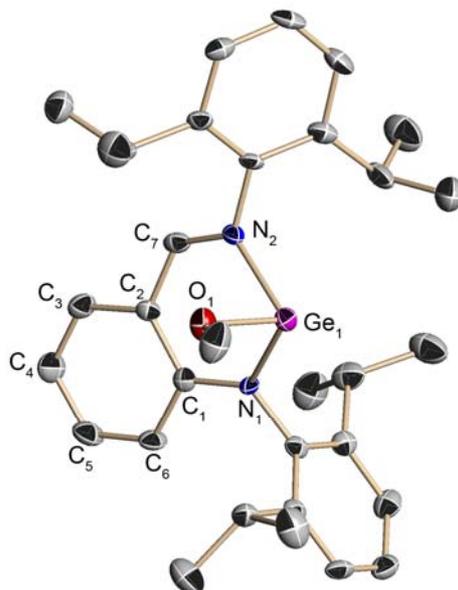


Figure 7: Structure par diffraction des rayons X de **91**.

Longueur de liaison (Å)				Angle (°)
Ge(1)-N(1) 1.956 (3)	N(1)-C(1) 1.364(5)	C(2)-C(7) 1.428(5)	C(5)-C(6) 1.371(6)	O(1)-Ge(1)-N(1) 97.48(13)
Ge(1)-N(2) 2.041 (3)	N(2)-C(7) 1.306 (5)	C(2)-C(3) 1.418(5)	C(4)-C(5) 1.386 (6)	O(1)-Ge(1)-N(2) 87.12(13)
Ge(1)-O(1) 1.840(3)	C(1)-C(2) 1.422(5)	C(1)-C(6) 1.419(5)	C(3)-C(4) 1.378(6)	N(1)-Ge(1)-N(2) 88.44(13)

Tableau 7: Principales longueurs de liaison et angles dans le germyleène **91**.

V.3. Accès aux nanoparticules de germanium:

Rappelons tout d'abord les principales voies d'accès aux nano-objets. La croissance des nanoparticules s'effectue à partir de l'unité atomique soit par des méthodes physiques soit par des méthodes chimiques.

Les méthodes physiques sont basées sur le principe d'excitation d'une source métallique pour donner des espèces atomiques que l'on condense ensuite en agrégats. Dans le cas des méthodes chimiques, le métal se présente sous forme moléculaire dans le milieu réactionnel sous un certain degré d'oxydation. Ensuite, il existe plusieurs méthodes de réduction jusqu'à son état d'oxydation zéro $[M]_0$. Parmi ces méthodes de réduction on peut citer la réduction de sels métalliques, l'utilisation d'une cellule électrochimique (réduction cathodique) ou bien la décomposition thermique d'un complexe organométallique ^[26]. Cette dernière méthode a été utilisée récemment pour la synthèse de nano-objets par décomposition de précurseurs organométallique (Fe, Co, CoRh).

Cette technique permet la synthèse de nanoparticules de forme contrôlée avec une distribution de taille très petite ce qui est indispensable pour l'auto-organisation des nanoparticules ^[27]. Des particules cubiques, de longueur de côté égale à 7 nm ont été synthétisées par réduction du précurseur organométallique $Fe[N(Si(CH_3)_3)_2]_2$ à 150°C et sous pression de dihydrogène (H_2) en présence d'un mélange de deux motifs type EMAG: l'hexadécylamine et l'acide oléique ^[28]. Des nano-objets de cobalt, de forme et de taille variées, ont été également préparés par décomposition du complexe $[Co(\eta^3-C_8H_{13})(\eta^4-C_8H_{12})]$ sous pression d'hydrogène en présence de ligands ^[29, 30]. De nombreux autres nano-objets ont été synthétisés par la même méthode comme des nanoparticules de Au ^[31], de Pd ^[32] etc...

Pour notre part, nous avons tenté de préparer des nanoparticules de germanium dans des conditions les plus douces possibles en s'inspirant des stratégies développées précédemment pour contrôler leur taille, leur morphologie, l'état de surface et d'obtenir une faible polydispersité. La méthode est basée sur la décomposition du précurseur organométallique en solution: le précurseur organométallique est solubilisé dans un solvant en présence ou en absence de stabilisants. Puis par apport d'une énergie suffisante (thermique dans notre cas) les ligands liés au précurseur seront décoordinés en libérant les atomes métalliques (éq. 17).



M = métal
L = ligand

La nature des solvants, la concentration et la nature des agents stabilisants, la nature des ligands liés au métal ainsi que la température de la réaction sont les principaux paramètres de la méthode qui permettent de contrôler la taille des nanoparticules.

Nous avons testé deux germylènes à ligand aminotroponimines **80** et **84** en l'absence et en présence de stabilisants.

Il a été tout d'abord important de déterminer la stabilité thermique des précurseurs. Pour cela, nous avons réalisé une analyse thermogravimétrique (ATG) du méthoxygermylène **80**. Cette analyse montre une perte de 66% de la masse initiale entre 200 et 300°C. Cette masse semble correspondre à la perte du ligand aminotroponimine.

V.3.1. Synthèse des nanoparticules en absence de stabilisant:

Dans un premier essai, nous avons chauffé une solution orange de germylène **80** dans l'octadéc-1-ène (ODE) progressivement jusqu'à 100°C puis de 100°C à 320°C par paliers de 20°C toutes les 15 minutes. Après 30 minutes à 320°C, la solution devient jaune pâle. Cette coloration peut s'expliquer par la décoordination du ligand aminotroponimine qui est de couleur jaune. Après une heure à cette température, nous avons analysé un échantillon par microscopie électronique à transmission (MET). Nous observons la présence en faible quantité de quelques agglomérats de particules irrégulières en taille (comprise entre 10 et 40 nm) et en morphologie (Figure. 8). Une hypothèse pour expliquer ce résultat pourrait être la formation d'espèces moléculaires intermédiaires à des températures inférieures à 320°C ce qui diminue la quantité de précurseur pouvant conduire directement à des nano-objets.

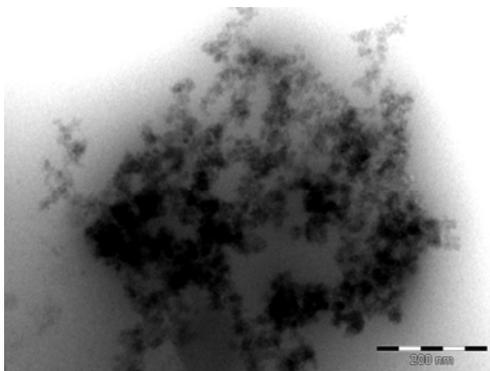


Figure 8: Cliché de MET des particules de germanium obtenues par chauffage progressif.

Nous avons effectué un deuxième essai en injectant rapidement la solution orange du germylène **80** sur l'ODE chauffé à 320°C. La solution prend, après 15 minutes, une couleur jaune. Après une heure à cette température, l'analyse par MET montre la formation de particules sphériques, dont certaines sont agglomérées entre elles. La taille moyenne de ces particules formées est d'environ 280 nm (Figure 9). Nous voyons clairement la présence d'une gangue (très vraisemblablement organique) autour des particules. Cette gangue peut correspondre à des résidus des substituants mais aussi à des restes d'ODE.

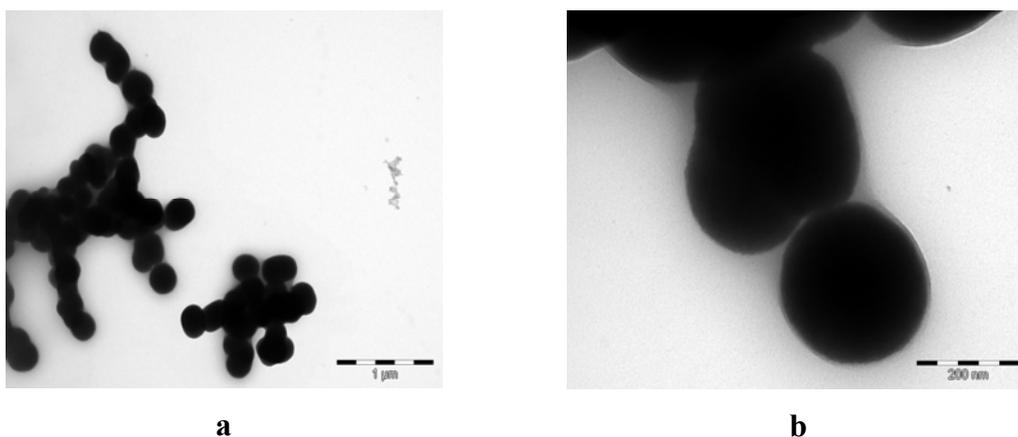


Figure 9: Clichés de MET des particules de germanium obtenues en absence de stabilisant à deux échelles différentes.

Ce résultat est assez important, car il montre que l'étape de nucléation (la première étape de la formation des nanoparticules) se fait bien en suivant cette deuxième procédure, mais il se forme des nanoparticules de taille importante résultant de la diffusion des atomes les uns vers les autres et de leur coalescence.

Des tests préliminaires à partir de germylène **84** présentant un substituant à longue chaîne sont en cours. Il semble que la température de décomposition se situe dans le même domaine vers 300°C. Les premiers clichés montrent des résultats comparables avec quelques particules dans un fond de gangue.

V.3.2. Synthèse des nanoparticules en présence de stabilisant:

Pour contrôler la taille et la morphologie des particules, un stabilisant est souvent ajouté au milieu réactionnel. D'une manière générale deux phénomènes de stabilisation peuvent intervenir: soit par répulsion électrostatique soit par effet stérique ^[33]. Dans le

premier cas, la présence de composés ioniques qui peuvent s'adsorber à la surface des particules apporte au milieu réactionnel une stabilisation électronique par répulsion des charges. Cette stabilité électrostatique peut être contrôlée en modifiant le pH ou la force ionique du milieu réactionnel. Cette méthode est facile à mettre en œuvre mais les ions adsorbés sont souvent considérés comme polluants du fait de la forte interaction entre le stabilisant et la surface des particules. Dans le second cas, la stabilisation stérique est assurée par des macromolécules non chargées. Cette action stabilisante est attribuée à la formation d'une couche protectrice autour des particules ce qui permet de les maintenir éloignées les unes des autres. Ainsi des polymères ou ligand à longue chaîne peuvent être utilisés dans ce but, ils seront soit chimiquement liés à la surface, soit simplement physisorbés. L'adsorption du polymère sur les particules dépend d'une part de la surface des particules et d'autre part du nombre de groupements fonctionnels de la chaîne de polymère et de leur capacité à s'adsorber.

Nous avons choisi deux agents stabilisant pour limiter l'agglomération de nos particules formées: l'hexadécylamine ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$) (HDA) et le poly (oxyde de 2,6-diméthyl 1,4-phénylène) (P.P.O).

- Stabilisation par l'hexadécylamine:

Cette amine possède une fonction amine NH_2 qui est capable d'interagir avec la surface du métal Ge en plus d'une longue chaîne alkyle qui pourrait stabiliser nos particules par effet stérique.

La décomposition de notre germylène à ligand aminotroponimate **80** a été effectuée en suivant la procédure suivante: une solution orange de germylène **80** est injectée rapidement, à l'aide d'une seringue, à un mélange d'ODE et d'hexadécylamine chauffé à 320°C . Après 15 min la solution devient jaune clair. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique une heure à cette température. L'analyse MET montre la formation de particules plus petites (100-150 nm) et de morphologie très irrégulière (Figure. 10).

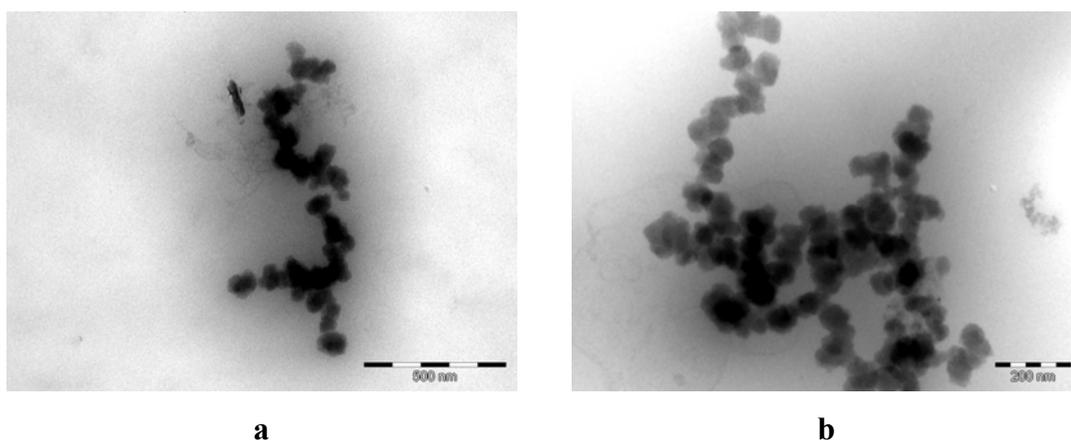


Figure 10: Clichés de MET des particules de germanium stabilisées pas HDA à deux échelles différentes.

Ce résultat montre que cette amine à longue chaîne stabilise en partie les particules de germanium puisque nous observons une diminution de leur taille comparativement à l'essai précédent (Figure.9). L'obtention de formes irrégulières peut s'expliquer par des interactions entre HDA et la surface de Ge.

- Stabilisation par le polymère P.P.O:

Le P.P.O est un polymère de poids moléculaire $M_w = 244\ 000$ et $M_n = 32\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$. Il est utilisé comme stabilisant stérique qui permet de confiner la croissance des particules à l'intérieur d'un espace restreint.

Le même procédé décrit ci-dessus a été suivi mais en utilisant cette fois-ci un mélange d'ODE et de polymère P.P.O. Un changement de couleur d'orange à jaune est également observé dans ce cas après 15 minutes à 320°C .

L'analyse MET révèle la présence de particules sphériques bien dispersées. La taille de ces dernières est d'environ 50 nm (Figure 11).

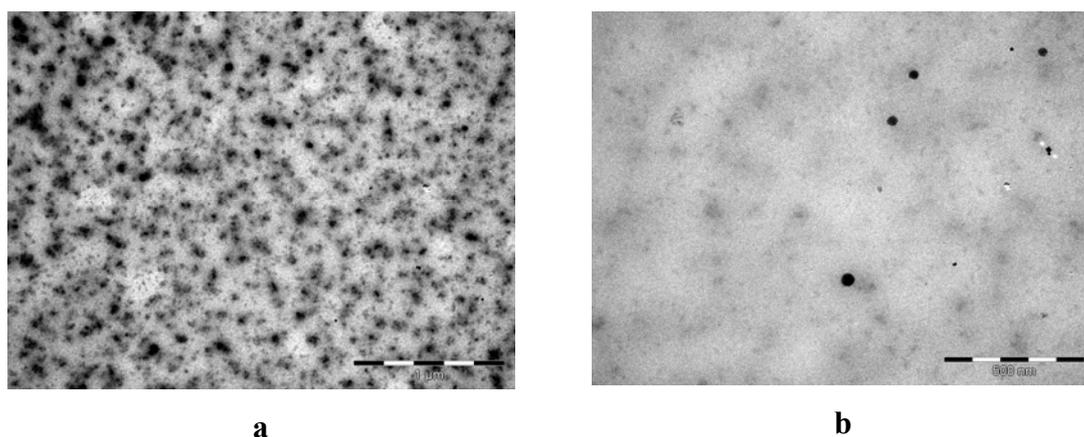


Figure 11: Clichés de MET des particules de germanium stabilisées pas P.P.O à deux échelles différentes.

La décomposition du germylène à ligand aminotroponimate **80** en présence de ce polymère P.P.O permet donc d'obtenir des particules avec des tailles beaucoup moins élevées qu'en absence du stabilisant. Cependant la distribution de taille est large et varie entre 20 et 90 nm. Ce polymère stabilise donc de façon satisfaisante ces nanoparticules de germanium mais la dispersion en taille reste encore trop importante.

Ces premières expériences montrent qu'il est possible d'accéder à des particules germanium par une décomposition thermique "douce" des alcoxygermylènes à ligand aminotroponimate. Elles indiquent également qu'un solvant à longue chaîne comme l'octadéc-1-ène est nécessaire ainsi qu'une stabilisation de type P.P.O.

Afin d'améliorer ces résultats, il sera intéressant de tester d'autres germylènes à ligand aminotroponimate qui comportent au lieu du groupement méthoxyle un groupement amino ou bien un hydrogène. Ces derniers, qui auront probablement une plus faible stabilité thermique, demanderont des conditions encore plus douces (température < 320°C) que celles que nous avons utilisées dans le cas du germylène **80** et qui permettrait un meilleur contrôle de la morphologie et la taille de nos particules germaniées. Nous essayerons également d'optimiser ces réactions de décomposition en modifiant la nature du solvant et de stabilisant.

Conclusion

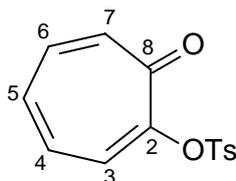
Dans ce chapitre, nous avons préparé une série des germylènes à ligands: aminotroponate, aminotroponimate et anilido-imate diversement substitués par des groupements alcoyles ou amino.

Une étude RMN complète (RMN du ^1H , ^{13}C , et RMN 2D) a mis en évidence la complexation intramoléculaire du doublet de l'hétéroatome (O ou N) sur le germanium avec une parfaite délocalisation électronique sur le système hétérocyclique. Une étude structurale par diffraction des rayons X a confirmé ces résultats.

Dans la deuxième partie nous avons développé une application originale de ces germylènes: l'accès à des nanoparticules de germanium par thermolyse dans des conditions douces. La taille de ces nanoparticules varie suivant les conditions opératoires. Des nanoparticules d'environ 50 nm ont été obtenues en présence d'un stabilisant, comme le P.P.O, dans le milieu réactionnel ce qui permet un meilleur contrôle de la taille et de la morphologie de ces particules.

Partie expérimentale

Synthèse de la (tosyloxy)tropolone:



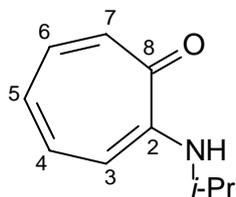
Le chlorure de tosyloxy (9.36 g, 49.10 mmol) est ajouté à une solution de tropolone (5.00 g, 40.90 mmol) dans 20 ml de pyridine à 5°C. Le mélange réactionnel est laissé douze heures sous agitation magnétique à température ambiante. Après l'addition de 200 ml d'eau, la filtration conduit à 11.10 g d'un solide blanc identifié à la (tosyloxy)tropolone.

Rdt = 98%.

Pf: 164°C.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 2.38 (s, 3H, CH₃); 6.92-7.18 (m, 4H, H_{4,5,6,7}); 7.29 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2H, H_o(Ts)); 7.40 (dd, ³J_{HH} = 9.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 1H, H₃); 7.86 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 2H, H_m(Ts)).

Synthèse de la (N-isopropylamino)tropolone 76:



La (tosyloxy)tropolone (7.00 g, 25.00 mmol), est ajoutée à l'isopropylamine (21.00 g, 350 mmol) à 0°C. Le mélange est laissé deux heures à 0°C puis une nuit à température ambiante. Après évaporation à sec, le résidu est lavé plusieurs fois par l'éther. Après

filtration, la concentration du filtrat sous pression réduite conduit à l'obtention d'un solide jaune identifié à la (N-isopropylamino)troponone, ce dernier est recristallisé dans l'hexane à -20°C.

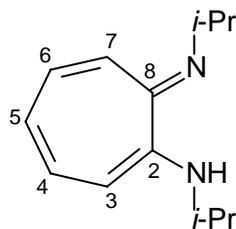
Rdt = 97%.

Pf: 55°C.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.27 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 6H, CH(CH₃)₂); 3.78 (sept, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 1H, CH(CH₃)₂); 6.50 (d, ³J_{HH} = 10.5 Hz, 1H, H₃); 6.59 (t, ³J_{HH} = 9.2 Hz, 1H, H₅); 7.05-7.22 (m, 3H, H_{4,6,7}).

RMN ¹³C (CDCl₃) (75.48 MHz): δ (ppm) = 21.92 (CH(CH₃)₂); 43.69 (CH(CH₃)₂); 108.80 (C₃); 121.75 (C₅); 128.11 (C₇); 136.25 (C₄); 137.07 (C₆); 154.57 (C₂-N); 176.46 (C₈-O).

Synthèse de la N-isopropyl-2-(isopropylamino)troponimine 77:



Une solution de Et₃OBF₄ (3.83 g, 20.18 mmol) dans 20 ml de CH₂Cl₂ est ajoutée à température ambiante à une solution d'isopropylaminotroponone (3.00, 18.40 mmol) dans 20 ml de CH₂Cl₂. Après trois heures d'agitation, on additionne lentement 20 mL (235.3 mmol) d'isopropylamine. Le mélange réactionnel est laissé deux heures sous agitation magnétique avant d'être évaporé à sec. Le résidu est extrait avec 300 ml d'hexane. Après filtration l'évaporation du solvant sous pression réduite conduit à 3.56 g d'un solide jaune identifié à la N-isopropyl-2-(isopropylamino)troponimine.

Rdt = 95 %.

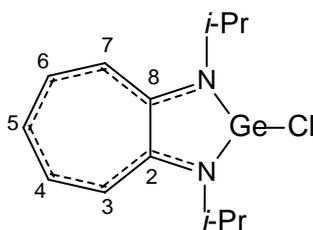
Pf: 60°C.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.19 (d, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 12H, CH(CH₃)₂); 3.76 (sept, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 2H, CH(CH₃)₂); 6.02 (t, ³J_{HH} = 9.2 Hz, 1H, H₅); 6.22 (d, ³J_{HH} = 11.0 Hz, 2H, H_{3,7}); 6.65 (t, ³J_{HH} = 10.3 Hz, 2H, H_{4,6}).

RMN ^1H (C_6D_6) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.09 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3.60 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 6.10 (t, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, 1H, H_5); 6.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 11.3$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,7}$); 6.65 (t, $^3J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, 2H, $\text{H}_{4,6}$).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 22.94 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 45.82 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 109.83 (C_5); 117.02 (C_3, C_7); 132.54 (C_4, C_6); 151.50 (C_2, C_8).

Synthèse du $\text{GeCl}[\text{C}_7\text{H}_5(\text{N-}i\text{-Pr}_2)_2]$ **78**:



Le *n*-BuLi (1.00 ml, 1.60 mmol) en solution dans l'hexane (1.6 M) est ajouté goutte à goutte à 0°C à une solution de N-isopropyl-2-(isopropylamino)troponimine (0.30 g, 1.47 mmol) dans 12 ml d'éther. Le mélange est maintenu sous agitation à cette température pendant 30 min avant d'être ajouté, goutte à goutte à -78°C, à une solution de GeCl_2 .dioxane (0.34 g, 1.47 mmol) dans 16 ml d'éther. Le mélange est maintenu à cette température pendant une heure puis il est laissé à température ambiante pendant une nuit sous agitation magnétique. Après filtration, la concentration à sec du filtrat conduit à l'obtention de 0.40 g d'une poudre orange identifiée à **78**.

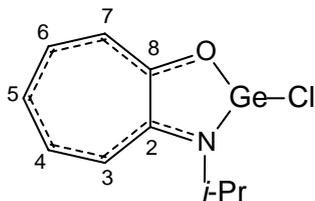
Rdt = 87 %.

Pf: 110°C.

RMN ^1H (C_6D_6) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.32 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.49 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3.64 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 6.25 (t, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, 1H, H_5); 6.34 (d, $^3J_{\text{HH}} = 11.6$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,7}$); 7.71 (t, $^3J_{\text{HH}} = 10.6$ Hz, 2H, $\text{H}_{4,6}$).

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.56 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 4.18 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 6.66 (t, $^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, 1H, H_5); 6.84 (d, $^3J_{\text{HH}} = 11.6$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,7}$); 7.25 (t, $^3J_{\text{HH}} = 10.6$ Hz, 2H, $\text{H}_{4,6}$).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 23.46 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 49.29 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 115.79 (C_5); 123.02 ($\text{C}_{3,7}$); 136.79 ($\text{C}_{4,6}$); 160.49 ($\text{C}_{2,8}$).

Synthèse du $\text{GeCl}[\text{C}_7\text{H}_5(\text{N-}i\text{-Pr}_2)\text{O}]$ **79**:

Le *n*-BuLi (0.90 ml, 1.44 mmol) en solution dans l'hexane (1.6 M) est additionné goutte à goutte à 0°C à une solution de (N-isopropylamino)tropone (0.20 g, 1.23 mmol) dans 8 ml d'éther. Le mélange est maintenu sous agitation à cette température pendant 30 min avant d'être ajouté, goutte à goutte à -78°C , à une solution de GeCl_2 .dioxane (0.29 g, 1.25 mmol) dans 8 ml d'éther. Le mélange est maintenu à cette température pendant une heure puis il est laissé à température ambiante pendant une nuit sous agitation magnétique. Après évaporation des solvants, le résidu est repris par du toluène puis filtré. Le filtrat est concentré sous pression réduite, donnant 0.28 g de **79** sous forme d'une poudre jaune. La recristallisation dans le toluène permet l'obtention de cristaux jaunes.

Rdt = 84 %.

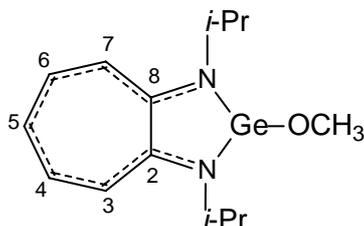
Pf: 90°C .

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.60 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 6H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 3.36 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 1H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 7.01 (td, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H, C_7H_5); 7.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 11.7$ Hz, 1H, C_7H_5); 5.25-7.57 (m, 3H, C_7H_5).

RMN ^1H (C_6D_6) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.91 (s.l, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 1.36 (s.l, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 3.36 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 1H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 6.19 (tt, $^3J_{\text{HH}} = 9.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, 1H, H_5); 6.26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 11.6$ Hz, 1H, H_3); 6.50 (td, $^3J_{\text{HH}} = 10.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, H_6); 6.60 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 11.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 9.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, H_4); 6.94 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 10.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, 1H, H_7).

RMN ^{13}C (C_6D_6) (75.48 MHz): δ (ppm) = 20.75 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 48.99 ($\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$); 119.62 (C_3); 122.90 (C_7); 126.08 (C_5); 137.55 (C_6); 138.04 (C_4); 159.87 ($\text{C}_2\text{-N}$); 175.62 ($\text{C}_8\text{-O}$).

Masse: (IE, 70 eV) $m/z = [\text{M}]^+ = 271$ (33%); $[\text{M} - \text{Cl}]^+ = 236$ (80%).

Synthèse du $\text{Ge}(\text{OMe})[\text{C}_7\text{H}_5(\text{N-}i\text{-Pr}_2)]_2$ **80**:

Le $n\text{-BuLi}$ (0.96 ml, 1.54 mmol) en solution dans l'hexane (1.6 M) est ajouté à une solution de MeOH (0.05 g, 1.41 mmol) dans 4 ml de THF à -65°C . Après 30 min, pendant lesquelles le mélange réactionnel est ramené à -40°C , la solution est additionnée lentement à une solution de chlorogermylène à ligand aminotroponimate (0.43 g, 1.38 mmol) dans 4 ml de THF à -78°C . Le mélange est ramené doucement à température ambiante. Après trois heures à 20°C , le solvant est concentré sous pression réduite et le résidu est traité par de toluène. Le filtrat est concentré à sec puis traité par l'hexane. Après filtration, l'évaporation du solvant conduit à l'obtention de 0.35 g de **80** sous forme d'un solide orange. La recristallisation dans un mélange hexane-toluène conduit à des cristaux oranges.

Rdt = 81%.

Pf : 58°C

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.42 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 6H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 1.46 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 6H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 3.20 (s, 3H, OCH_3); 4.05 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$); 6.38 (t, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, 1H, H_5); 6.55 (d, $^3J_{\text{HH}} = 11.6$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,7}$); 7.05 (t, $^3J_{\text{HH}} = 11.5$ Hz, 2H, $\text{H}_{4,6}$).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 23.36 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 48.73 ($\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$); 50.57 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 112.82 (C_5); 119.83 ($\text{C}_{3,7}$); 136.37 ($\text{C}_{4,6}$); 160.09 ($\text{C}_{2,8}$).

Masse (IC: NH_3) m/z: $[\text{M} + 1]^+ = 309$ (3%); $[\text{M} - \text{OCH}_3]^+ = 277$ (100%).

Analyse élémentaire: ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{GeN}_2\text{O}$)

% Théorique: C = 54.78, H = 7.22, N = 9.13

% Expérimental: C = 54.19, H = 7.24, N = 9.3

Données cristallographiques:

Nous observons la présence d'une demi molécule de toluène dans la maille de cette molécule, celle-ci ne présente aucune interaction avec le centre métallique.

Formule: $C_{17.5} H_{26} Ge N_2 O$

Masse molaire: 352.99

Température: 173(2) K

Système cristallin: Monoclinique

Groupe d'espace: $P2_{1/c}$

a: 12.935(18) Å

b: 8.622 (12) Å

c: 17.02 (2) Å

β : 110.78° (3).

Volume: 1775 (4) Å³

Molécules par maille: Z: 4

Densité (calculée): 1.321 Mg/m³

Coefficient d'absorption: 1.729 mm⁻¹

F (000): 740

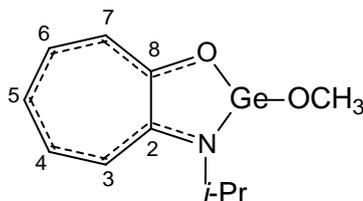
Dimension du cristal: 0.60 x 0.20 x 0.05 mm³

θ intervalles: 5.12 à 23.26°.

Domaine hkl: $-14 \leq h \leq 14, -9 \leq k \leq 9, -18 \leq l \leq 17$

16863 réflexions (2508 indépendantes, $R(\text{int}) = 0.0442$) ont été mesurées. Le plus grand résidu de densité électronique était: 1.288 eÅ⁻³, R_1 (pour $F > 2\sigma(F)$) = 0.0609 et $wR_2 = 0.1630$ (toutes les données). Toutes les données de cette structure ont été mesurées à basse température à l'aide d'un diffractomètre Bruker-AXS CCD 1000 avec une radiation MoK α (λ : 0.71073 Å). La structure a été résolue par des méthodes directes (SHELXS-97) ^[34] et tous les atomes autres qu'hydrogène ont été affinés anisotropiquement en utilisant la méthode des moindres carrés sur F^2 ^[35].

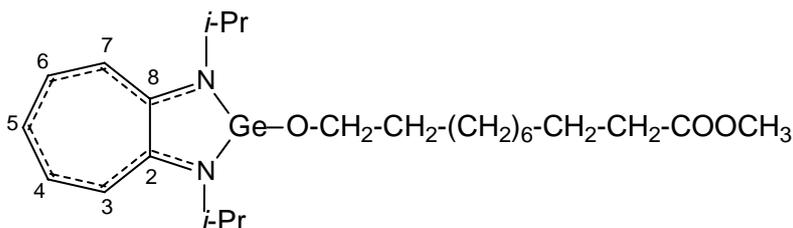
Synthèse du $Ge(OMe)[C_7H_5(N-i-Pr)_2O]$ 81:



Un mélange de méthanol (0.01 g, 0.03 mmol) et de triéthylamine (0.03 g, 0.03 mmol) dans 1 ml de toluène est ajouté goutte à goutte, à -20°C, à une solution de chlorogermylène à ligand aminotroponate (0.03 g, 0.03 mmol) dans 1 ml de toluène. Après trois heures sous agitation magnétique à température ambiante, le mélange réactionnel est filtré et la concentration du filtrat sous pression réduite conduit à l'obtention d'un liquide jaune. L'analyse de ce liquide par RMN du proton montre la présence de 50% du produit attendu **81** à côté du ligand aminotroponate.

RMN ¹H (C₆D₆) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.20 (s.l, 6H, CH(CH₃)₂); 3.42 (sept, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 1H, CH(CH₃)₂); 3.54 (s, 3H, OCH₃); 6.23-6.29 (m, 2H, H_{3,5}); 6.53-6.70 (m, 2H, H_{4,6}); 6.95 (d, ³J_{HH} = 10.3 Hz, 1H, H₇).

Synthèse du Ge(O-(CH₂)₁₀COOMe)[C₇H₅(N-*i*-Pr)₂] **82:**



Un mélange de 11-hydroxyundécanoate de méthyle (0.13 g, 0.60 mmol) et de triéthylamine (0.07 g, 0.69 mmol) dans 2 ml de toluène est ajouté goutte à goutte, à -20°C, à une solution de chlorogermylène à ligand aminotroponimate (0.20 g, 0.64 mmol) dans 2 ml de toluène. Le mélange est maintenu à cette température pendant 15 min puis il est ramené à température ambiante. Après trois heures sous agitation magnétique, le mélange réactionnel est filtré et la concentration du filtrat sous pression réduite conduit à l'obtention d'un liquide rouge visqueux. Le produit n'a pas pu être isolé pur du mélange réactionnel. L'analyse par RMN du proton montre la présence de 56% du produit attendu **82**. La présence de ce dernier est confirmée par la spectrométrie de masse.

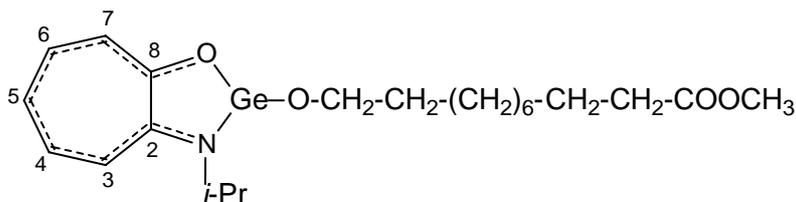
IR: $\nu_{(C=O)} = 1739 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.22 (s.l, 12H, (CH₂)₆); 1.41 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 6H, CH(CH₃)₂); 1.46 (d, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 6H, CH(CH₃)₂); 1.49-1.56 (m, 4H, CH₂-CH₂-CO et CH₂-CH₂-O); 2.24 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, CH₂-CO); 3.35 (t, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 2H, CH₂-OG_e);

3.59 (s, 3H, OCH₃); 4.04 (sept, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 2H, CH(CH₃)₂); 6.36 (t, ³J_{HH} = 9.3 Hz, 1H, H₅); 6.53 (d, ³J_{HH} = 11.7 Hz, 2H, H_{3,7}); 7.05 (t, ³J_{HH} = 10.5 Hz, 2H, H_{4,6}).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: [M]⁺ = 492 (3%); [M - *i*-pr]⁺ = 449 (1%); [M - 2 *i*-pr]⁺ = 406 (2%); [M - O-CH₂)₁₀COOMe]⁺ = 277 (46%); [CH₃COOCH₃]⁺ = 74 (51%).

Synthèse du Ge(O-(CH₂)₁₀COOMe)[C₇H₅(N-*i*-Pr)₂O] **83:**

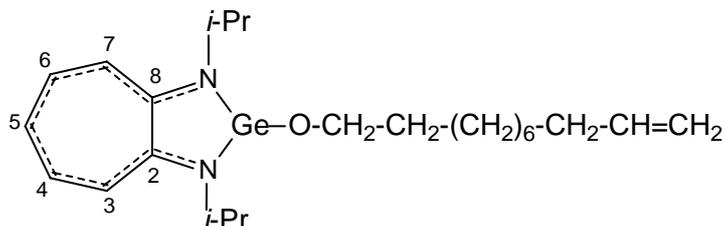


Un mélange de triéthylamine (0.02 g, 0.50 mmol) et de 11-hydroxyundécanoate de méthyle (0.09 g, 0.42 mmol) dans 2 ml de toluène est ajouté, goutte à goutte à -20°C, à une solution de chlorogermylène à ligand aminotroponate (0.13 g, 0.48 mmol) dans 2 ml de toluène. Le mélange est maintenu à cette température pendant 15 min puis il est laissé à température ambiante pendant trois heures. Après filtration, l'évaporation du solvant conduit à l'obtention d'un liquide visqueux jaune. Le produit n'a été pas isolé. L'analyse par RMN du proton montre la présence de 42% du produit attendu **83**. Son identification est confirmée par la spectrométrie de masse.

IR: $\nu_{(C=O)} = 1737 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.24 (s.l, 12H, (CH₂)₆); 1.42 (d, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 3H, CH(CH₃)₂); 1.45 (d, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 3H, CH(CH₃)₂); 1.48-1.54 (m, 4H, CH₂-CH₂-CO et CH₂-CH₂-O); 1.22 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, CH₂-CO); 3.44 (t, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 2H, CH₂-OGe); 3.59 (s, 3H, OCH₃); 3.98 (sept, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 1H, CH(CH₃)₂); 6.71 (t, ³J_{HH} = 9.5 Hz, 1H, H₅); 6.84 (d, ³J_{HH} = 11.8 Hz, 1H, H₃); 7.00-7.30 (m, 3H, H_{4,6,7}).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: [M]⁺ = 451 (2%); [M - OMe]⁺ = 420 (1%); [M - O-(CH₂)₁₀COOMe]⁺ = 236 (100%).

Synthèse du $\text{Ge}(\text{O}-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}=\text{CH}_2)[\text{C}_7\text{H}_5(\text{N}-i\text{-Pr}_2)_2]$ **84**:

Le *n*-BuLi (0.52 ml, 0.83 mmol) en solution dans l'hexane (1.6 M) est ajouté à une solution d'undéc-10-énol (0.13 g, 0.76 mmol) dans 3 ml de THF à -65°C . Après 45 minutes, pendant lesquelles le milieu réactionnel est ramené à -40°C , la solution est additionnée à une solution de chlorogermylène à ligand aminotroponiminate (0.23 g, 0.75 mmol) dans 3 ml de THF à -78°C . Le mélange est laissé revenir lentement à température ambiante. Après trois heures sous agitation magnétique, le solvant est concentré à sec et le résidu est traité par le toluène. La concentration à sec conduit à l'obtention de 0.25 g de **84** sous forme d'un liquide orange-rouge très visqueux.

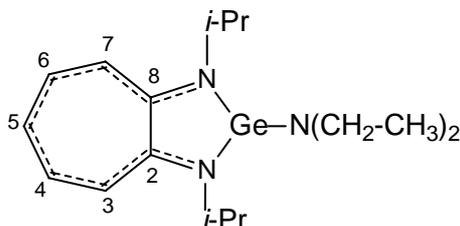
Rdt = 75%

IR: $\nu_{(\text{C}=\text{C})} = 1640 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.18 (s.l, 14H, CH_2 -(CH_2)₆); 1.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.46 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.92-1.99 (m, 2H, CH_2 -CH=CH₂); 3.36 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, 2H, CH_2 -OGe); 4.03 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 4.83-4.95 (m, 2H, CH=CH₂); 5.67-5.80 (m, 1H, CH=CH₂); 6.35 (t, $^3J_{\text{HH}} = 9.3 \text{ Hz}$, 1H, H₅); 6.53 (d, $^3J_{\text{HH}} = 11.5 \text{ Hz}$, 2H, H_{3,7}); 7.05 (t, $^3J_{\text{HH}} = 10.5 \text{ Hz}$, 2H, H_{4,6}).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 23.35 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 23.40, 28.97, 29.17, 29.49, 29.67, 29.73 ((CH_2)₆); 33.84 (CH_2 -CH₂-OGe); 34.46 (CH_2 -CH=CH₂); 48.73 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 63.27 (CH_2 -OGe); 112.84 (C₅); 114.07 (CH=CH₂); 119.69 (C_{3,7}); 136.32 (C_{4,6}); 139.31 (CH=CH₂); 160.04 (C_{2,8}).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[\text{M}]^+ = 446$ (3%); $[\text{M} - \text{O}-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}=\text{CH}_2]^+ = 277$ (46%); $[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]^+ = 43$ (100%).

Synthèse du $\text{Ge}(\text{N}(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_2)[\text{C}_7\text{H}_5(\text{N-}i\text{-Pr}_2)]$ **85**:

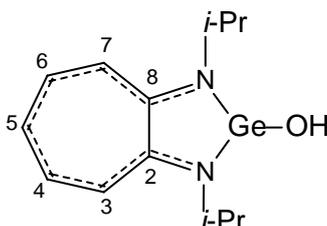
Le *n*-BuLi (0.29 ml, 0.46 mmol) en solution dans l'hexane (1.6 M) est additionné goutte à goutte à une solution de diéthylamine (0.03 g, 0.42 mmol) dans 3 ml de THF à -65°C . Après 30 minutes, pendant lesquelles le milieu réactionnel est ramené à -40°C , la solution est ajoutée lentement à une solution de chlorogermylène à ligand aminotroponimate (0.13 g, 0.43 mmol) dans 3 ml de THF à -78°C . Le mélange est ramené lentement à température ambiante. Après deux heures sous agitation magnétique, le solvant est concentré à sec et le résidu est traité par de toluène. La concentration du filtrat sous pression réduite conduit à l'obtention d'un liquide orange-rouge visqueux. Le produit **85** n'a pas pu être isolé pur du mélange réactionnel mais caractérisé par RMN du proton et du carbone.

Rdt = 90%.

RMN ^1H (C_6D_6) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.10 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 1.29 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.40 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3.03 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 3.68 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 6.11 (t, $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, 1H, H_5); 6.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 11.6$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,7}$); 6.69-6.74 (m, 2H, $\text{H}_{4,6}$).

RMN ^{13}C (C_6D_6) (75.48 MHz): δ (ppm) = 22.47, 22.90 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ et $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 42.47 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 48.98 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 112.49 (C_5); 117.80 ($\text{C}_{3,7}$); 136.18 ($\text{C}_{4,6}$); 159.90 ($\text{C}_{2,8}$).

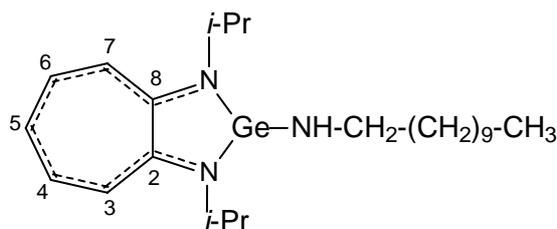
Cet aminogermylène n'est pas stable en solution et évolue rapidement par hydrolyse vers la formation d'hydroxygermylène **86** et de diéthylamine.



RMN ^1H (C_6D_6) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.35 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.53 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3.78 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 6.17 (t, $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, 1H, H_5); 6.26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 11.6$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,7}$); 6.74-6.81 (m, 2H, $\text{H}_{4,6}$).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[\text{M}]^+ = 294$ (17%); $[\text{M} - \text{OH}]^+ = 277$ (100%).

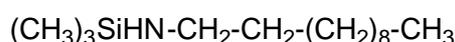
Synthèse du $\text{Ge}(\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3)[\text{C}_7\text{H}_5(\text{N-}i\text{-Pr}_2)]$ **87**:



Le *n*-BuLi (0.41 ml, 0.65 mmol) en solution dans l'hexane (1.6 M) est ajouté à une solution d'undécane-1-amine (0.10 g, 0.58 mmol) dans 3 ml de THF à -65°C . Après 30 minutes, pendant lesquelles le milieu réactionnel est ramené à -40°C , la solution est additionnée lentement à une solution de chlorogermylène à ligand aminotroponimate (0.21 g, 0.68 mmol) dans 4 ml de THF à -78°C . Après deux heures à température ambiante, le solvant est concentré à sec et le résidu est traité par de toluène. Après filtration, la concentration du filtrat sous pression réduite conduit à l'obtention d'un liquide rouge très visqueux. L'analyse par RMN du proton du mélange réactionnel montre la présence de 80% du produit attendu **87**.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.90 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3H, CH_3); 1.29 (s.l, 18H, $(\text{CH}_2)_9$); 1.38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.44 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.81-2.88 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 3.73 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 6.11 (t, $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, 1H, H_5); 6.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 11.6$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,7}$); 6.69-6.76 (m, 2H, $\text{H}_{4,6}$).

Synthèse de la N-triméthylsilylundécylamine **88**:



Le triméthylchlorosilane (0.37 g, 3.47 mmol) est ajouté, goutte à goutte, à une solution d'undécane-1-amine (0.30 g, 1.75 mmol) et de triéthylamine (0.20 g, 1.93 mmol) dans 3 ml de toluène. Le mélange est laissé sous agitation pendant deux heures. Après filtration, la concentration du filtrat sous pression réduite conduit à 0.38 g de **88** sous forme d'un liquide transparent.

Rdt = 90 %.

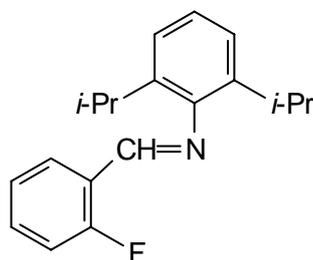
IR: $\nu(\text{NH}) = 3326 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = - 0.04 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 0.81 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.5 \text{ Hz}$, 3H, CH_3); 1.20 (s.l, 16H, $(\text{CH}_2)_8$); 1.28-1.33 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$); 2.61 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-NH}$).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = - 0.06 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 14.11 (CH_3); 22.71, 26.95, 29.38, 29.56, 29.67, 29.68, 29.72, 31.94 ($(\text{CH}_2)_8$); 34.83 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$); 41.94 ($\text{CH}_2\text{-NH}$).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[\text{M}]^+ = 243$ (1%); $[\text{M} - \text{Me}]^+ = 228$ (8%); $[\text{Me}_3\text{Si-NH-CH}_2]^+ = 102$ (100%).

Synthèse de l'ortho- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}(\text{CH}=\text{N-2,6-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$:



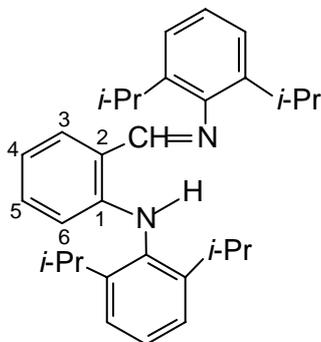
Une solution d'ortho-fluorobenzaldéhyde (5.00 ml, 47.4 mmol) dans 30 ml d'hexane est ajoutée à température ambiante à la 2,6-diméthylaniline (9.80 ml, 52.00 mmol) en présence de MgSO_4 (1.00 g). Le mélange est laissé deux heures à température ambiante. Après évaporation à sec, le résidu est repris par de l'hexane puis filtré sur silice. La recristallisation dans l'hexane conduit à l'obtention de 8.80 g de l'ortho- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}(\text{CH}=\text{N-2,6-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ sous forme d'une poudre jaune.

Rdt = 60%.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.0 \text{ Hz}$, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.99 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.0 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 7.05-7.25 (m, 4H, C_6H_4 et C_6H_3); 7.32 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$,

1H, C₆H₄); 7.45 (t, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 1H, C₆H₄); 8.26 (t.d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 1H, C₆H₄); 8.55 (s, 1H, HC=N).

Synthèse de l'ortho-C₆H₄{NH(2,6-*i*-Pr₂C₆H₃)}(CH=N-2,6-*i*-Pr₂C₆H₃) **89:**



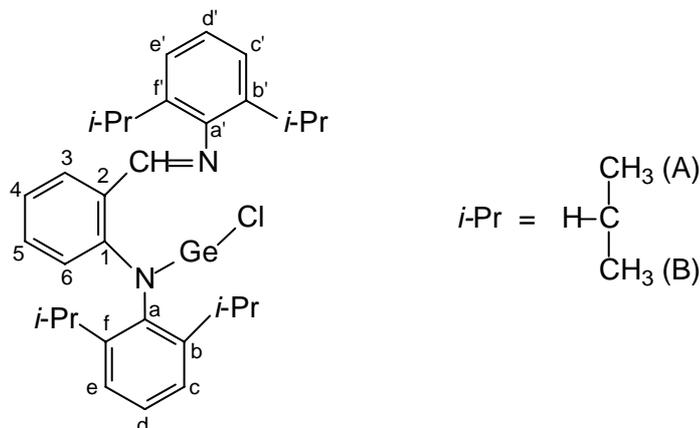
Le *n*-BuLi (8.50 ml, 13.70 mmol) en solution dans l'hexane (1.6 M) est ajouté, goutte à goutte à -78°C à une solution de 2,6-diisopropylaniline (2.16 g, 12.20 mmol) dans 14 ml de THF. Après une nuit sous agitation à température ambiante, une solution d'ortho-C₆H₄F(CH=N-2,6-*i*-PrC₆H₃) (3.00 g, 10.60 mmol) dans 15 ml de THF est ajoutée. Le mélange est laissé sous agitation pendant deux heures, puis traité par l'eau et l'hexane. La phase organique est séchée sur Na₂SO₄, puis concentrée sous pression réduite. La recristallisation dans l'éthanol conduit à l'obtention de 2.60 g de **89** sous forme d'un poudre planche.

Rdt = 55%.

Pf: 135°C.

RMN ¹H (CDCl₃) (300.13 MHz): δ (ppm) = 1.06 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6H, CH(CH₃)₂); 1.08 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6H, CH(CH₃)₂); 1.10 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂); 3.03 (sept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H, CH(CH₃)₂); 3.14 (sept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H, CH(CH₃)₂); 6.24 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, H₆); 6.69 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, H₄); 7.10-7.35 (m, 8H, H_{3,5}, C₆H₃); 8.24 (s, 1H, HC=N); 10.52 (s, 1H, NH).

RMN ¹³C (CDCl₃) (75.48 MHz): δ (ppm) = 23.10, 23.54, 24.59 (CH(CH₃)₂); 28.06, 28.56 (CH(CH₃)₂); 112.33 (C₄); 115.49 (C₆); 116.53 (C₂); 123.39, 124.15, 124.70, 127.86 (CH, C₆H₃); 132.55 (C₃); 134.88 (C₅); 134.80, 138.53, 147.87, 149.06 (C_{quat}, C₆H₃); 150.29 (C₁); 166.15 (C=N).

Synthèse de l'ortho- $C_6H_4\{NGeCl(2,6-i-Pr_2C_6H_3)\}(CH=N-2,6-i-Pr_2C_6H_3)$ **90**:

Le *n*-BuLi (1.56 ml, 2.50 mmol) en solution dans l'hexane (1.6 M) est additionné goutte à goutte à 0°C à une solution d'ortho- $C_6H_4\{NH(C_6H_3i-Pr_2)\}(CH=NC_6H_3i-Pr_2)$ (1.00 g, 2.27 mmol) dans 35 ml d'éther. Le mélange est maintenu sous agitation à cette température pendant 30 min avant d'être ajouté, goutte à goutte à -78°C , à une solution de $GeCl_2$.dioxane (0.53 g, 2.28 mmol) dans 35 ml d'éther. Le mélange est maintenu à cette température pendant une heure puis il est laissé à température ambiante pendant une nuit sous agitation magnétique. Le mélange est filtré et le filtrat est concentré à sec puis traité par du toluène. Après filtration, la concentration du filtrat sous pression réduite conduit à 0.77 g de **90** sous forme d'une poudre jaune.

Rdt (total) = 62%.

Pf: 216°C .

RMN ^1H ($CDCl_3$) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.90 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, $C_b\text{CH}(\underline{CH}_3)_2A$); 1.08 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, $C_b\text{CH}(\underline{CH}_3)_2A$); 1.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, $C_f\text{CH}(\underline{CH}_3)_2A$); 1.29 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 3H, $C_f\text{CH}(\underline{CH}_3)_2B$); 1.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3H, $C_b\text{CH}(\underline{CH}_3)_2B$); 1.35 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, $C_b\text{CH}(\underline{CH}_3)_2B$); 1.36 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 3H, $C_f\text{CH}(\underline{CH}_3)_2B$); 1.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3H, $C_f\text{CH}(\underline{CH}_3)_2A$); 3.07 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1H, $C_b\text{CH}(\underline{CH}_3)_2$); 3.32 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1H, $C_b\text{CH}(\underline{CH}_3)_2$); 3.61 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2H, $C_f\text{CH}(\underline{CH}_3)_2$ et $C_f\text{CH}(\underline{CH}_3)_2$); 6.47 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 1H, \underline{H}_6); 6.79 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1H, \underline{H}_4); 7.27 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1H, \underline{H}_c); 7.31 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, 1H, \underline{H}_c); 7.37 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H, H_5); 7.39 (m, 1H, H_e); 7.40 (m, 1H,

$H_{d'}$); 7.41 (m, 1H, H_d); 7.42 (d, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, 1H, H_3); 7.44 (dd, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^4J_{HH} = 1.7$ Hz, 1H, $H_{e'}$); 8.24 (s, 1H, HC=N).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (75.48 MHz): δ (ppm) = 23.00 ($C_{b'}CH(\underline{C}H_3)B$); 24.21 ($C_{b'}CH(\underline{C}H_3)B$); 24.68 ($C_fCH(\underline{C}H_3)A$); 24.84 ($C_fCH(\underline{C}H_3)B$); 25.10 ($C_{b'}CH(\underline{C}H_3)A$); 25.19 ($C_{b'}CH(\underline{C}H_3)A$); 26.48 ($C_fCH(\underline{C}H_3)A$); 26.83 ($C_fCH(\underline{C}H_3)B$); 27.98 ($C_f\underline{C}H$); 28.29 ($C_f\underline{C}H$); 28.97 ($C_{b'}\underline{C}H$); 30.13 ($C_{b'}\underline{C}H$); 116.61 (C_2); 117.15 (C_4); 118.27 (C_6); 123.70 ($C_{c'}$); 124.54 (C_c); 125.05 (C_e); 125.91 ($C_{e'}$); 127.79 (C_d); 128.54 ($C_{d'}$); 136.61 (C_3); 137.12 (C_5); 138.38 (C_a); 141.77, 141.80 ($C_{b'}$ et $C_{a'}$); 144.31 (C_f); 146.05 (C_b); 149.47 (C_f); 151.40 (C_1); 166.30 (C=N).

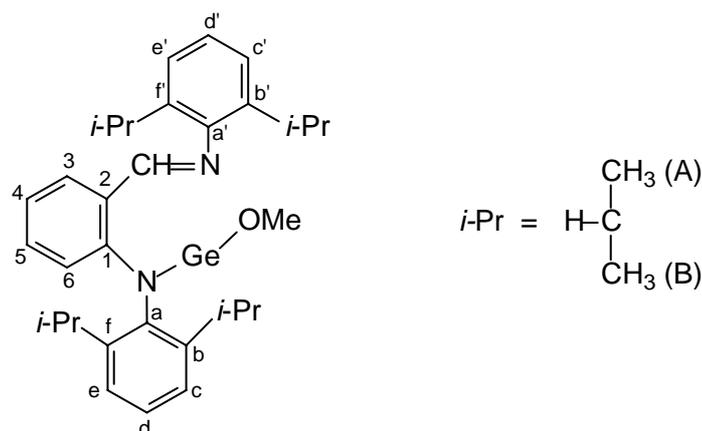
Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[M]^+ = 548$ (37%); $[M - Cl]^+ = 513$ (45%).

Analyse élémentaire: ($C_{31}H_{39}ClGeN_2$)

% Théorique: C = 67.98, H = 7.18, N = 5.11

% Expérimental: C = 66.47, H = 7.20, N = 4.71

Synthèse de l'ortho- $C_6H_4\{NGe(OMe)(2,6-i-Pr_2C_6H_3)\}(CH=N-2,6-i-Pr_2C_6H_3)$ 91:



Le *n*-BuLi (0.40 ml, 0.64 mmol) en solution dans l'hexane (1.6 M) est ajouté à une solution de MeOH (0.02 g, 0.62 mmol) dans 3 ml de THF à $-65^\circ C$. Après 30 minutes, pendant lesquelles le milieu réactionnel est ramené à $-40^\circ C$, la solution est additionnée, lentement à une solution d'ortho- $C_6H_4\{NGeCl(C_6H_3i-Pr_2-2,6)\}(CH=NC_6H_3i-Pr_2-2,6)$ (0.32 g, 0.56 mmol) dans 2 ml de THF à $-78^\circ C$. Le mélange est ramené doucement à température ambiante. Après trois heures, le solvant est concentré à sec et le résidu est traité par de toluène. Après filtration, l'évaporation du solvant conduit à l'obtention d'un solide orange.

L'analyse par RMN du proton montre la formation du produit attendu avec un rendement de 40%. La recristallisation dans le pentane conduit à des cristaux jaunes qui ont permis de réaliser une étude structurale par diffraction des rayons X.

RMN ^1H (CDCl_3) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.78 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 0.94 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 1.13 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 1.16 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 1.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 1.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 1.25 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 1.27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 3.09 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1H, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$); 3.15 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1H, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$); 3.38 (s, 3H, OCH_3); 3.53 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2H, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$); 6.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, 1H, $\underline{\text{H}}_6$); 6.62 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1H, $\underline{\text{H}}_4$); 7.18 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 1H, $\underline{\text{H}}_7$); 7.06-7.28 (m, 7H, $\underline{\text{H}}_{\text{c},5,\text{e},\text{d},3,\text{e}'}$); 8.04 (s, 1H, $\text{HC}=\text{N}$).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (75.48 MHz): δ (ppm) = 23.13 ($\text{C}_b\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})\text{B}$); 24.65 ($\text{C}_b\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})\text{B}$); 24.86 ($\text{C}_f\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})\text{A}$); 24.93 ($\text{C}_f\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})\text{B}$); 25.23 ($\text{C}_b\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})\text{A}$); 25.33 ($\text{C}_b\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})\text{A}$); 26.46 ($\text{C}_f\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})\text{A}$); 27.18 ($\text{C}_f\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})\text{B}$); 28.09 (C_fCH); 28.15 (C_fCH); 29.09 (C_bCH); 29.74 (C_bCH); 53.09 (OCH_3); 115.94 (C_4); 116.11 (C_2); 118.43 (C_6); 123.91 (C_c); 124.85, 124.88 (C_c , C_e); 125.48 (C_e); 127.46 (C_d); 128.26 (C_d); 136.36 (C_3); 136.97 (C_5); 140.60 (C_a); 142.48 (C_b), 143.91 (C_a); 144.18 (C_f); 146.34 (C_b); 149.10 (C_f); 152.39 (C_1); 165.17 ($\text{C}=\text{N}$).

Masse: (IE, 70 eV) m/z: $[\text{M}]^+ = 544$ (7%); $[\text{M} - \text{OMe}]^+ = 513$ (59%); $[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]^+ = 43$ (100%).

Données cristallographiques:

Formule: $\text{C}_{32} \text{H}_{42} \text{Ge} \text{N}_2 \text{O}$

Masse molaire: 543.27

Température: 173(2) K

Système cristallin: Monoclinique

Groupe d'espace: $\text{P}2_{1/n}$

a: 9.7264(3) Å

b: 26.3655 (8) Å

c: 11.3724 (3) Å

β : 95.577° (2).

Volume: 2902.55 (15) Å³

Molécules par maille: Z: 4

Densité (calculée): 1.243 Mg/m³

Coefficient d'absorption: 1.081 mm⁻¹

F (000): 1152

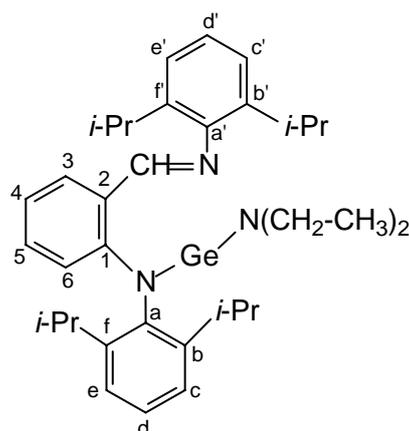
Dimension du cristal: 0.40 x 0.05 x 0.05 mm³

θ intervalles: 5.23 à 23.21°.

Domaine hkl: -10 ≤ h ≤ 10, -29 ≤ k ≤ 27, -12 ≤ l ≤ 12

16713 réflexions (4086 indépendantes, R(int) = 0.0775) ont été mesurées. Le plus grand résidu de densité électronique était : 0.453 eÅ⁻³, R₁ (pour F > 2σ(F)) = 0.0868 et wR₂ = 0.0966 (toutes les données). Toutes les données de cette structure ont été mesurées à basse température à l'aide d'un diffractomètre Bruker-AXS CCD 1000 avec une radiation MoKα (λ : 0.71073 Å). La structure a été résolue par des méthodes directes (SHELXS-97) [34] et tous les atomes autres qu'hydrogène ont été affinés anisotropiquement en utilisant la méthode des moindres carrés sur F² [35].

Synthèse de l'ortho-C₆H₄{NGe(N(CH₂-CH₃)₂)(2,6-*i*-Pr₂C₆H₃)}(CH=N-2,6-*i*-Pr₂C₆H₃) 92:



Le *n*-BuLi (0.19 ml, 0.30 mmol) en solution dans l'hexane (1.6 M) est additionné goutte à goutte à une solution de diéthylamine (0.02 g, 0.27 mmol) dans 3 ml de THF à -65°C. Après 30 minutes, pendant lesquelles le milieu réactionnel est ramené à -40°C, la solution est ajoutée lentement à une solution d'ortho-C₆H₄{NGeCl(C₆H₃*i*-Pr₂-2,6)}(CH=NC₆H₃*i*-Pr₂-2,6) (0.17 g, 0.31 mmol) dans 3 ml de THF à -78°C. Après deux heures sous agitation à température ambiante, le mélange est concentré à sec et le résidu est traité par de toluène. La concentration du filtrat sous pression réduite conduit à l'obtention d'un liquide rouge visqueux. Le produit **92** n'a pas pu être isolé pur mais l'analyse du mélange réactionnel par RMN du proton montre sa formation avec un rendement d'environ 60%.

RMN ^1H (C_6D_6) (300.13 MHz): δ (ppm) = 0.65 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 0.70 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 0.83 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 0.92 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.06 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.09 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.85 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 2.86 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 3.01-3.37 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 6.08-6.13 (m, 1H, H_4); 6.23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 1H, H_6); 6.55-7.10 (m, 8H, $\text{H}_{c',c,5,e,d',d,3,e'}$); 7.14 (s, 1H, HC=N).

Décompositions du germylène 80 par palier de température:

Dans un tricol, le germylène **80** (0.03 g, 0.10 mmol) est dissout dans 30 ml d'octadéc-1-ène préalablement séché et dégazé. La solution est chauffée doucement jusqu'à 100°C, puis jusqu'à 320°C par des paliers de 20°C par 15 minutes. La température du mélange réactionnel est mesurée à l'aide d'un thermocouple. La solution prend une couleur jaune pâle après 15 minutes à 320°C. Elle est ensuite maintenue sous agitation magnétique à cette température pendant une heure.

Procédure générale de la décomposition du germylène 80 à 320°C:

Une solution de germylène **80** (0.03g, 0.10 mmol) dans 4 ml d'octadéc-1-ène est injectée rapidement sur 10 ml d'octadéc-1-ène, un mélange d'octadéc-1-ène (10 ml) / PPO (0.20 g) ou un mélange d'octadéc-1-ène (10 ml) / hexadécylamine (0.04 g) chauffés à 320°C. La température du mélange réactionnel est mesurée à l'aide d'un thermocouple. Après injection de la solution, la température diminue jusqu'à 285°C avant de remonter à 320°C après 15 minutes. Les solutions sont maintenues sous agitation à cette température pendant une heure avant l'analyse d'un échantillon de chaque solution par microscopie électronique à transmission.

Procédure de la décomposition du germylène 84 à 320°C:

Une solution de germylène **84** (0.20 g, 0.45 mmol) dans 4 ml d'octadéc-1-ène est injectée rapidement sur 10 ml d'octadéc-1-ène, chauffés à 320°C. Après injection de la solution, la température diminue jusqu'à 285°C avant de remonter à 320°C après 15 minutes. La solution est maintenue sous agitation à cette température pendant une heure avant l'analyse d'un échantillon par microscopie électronique à transmission.

Bibliographie

- [1] N. Zaitseva, R. G. Dai, C. D. Grant, J. Harper, C. Saw, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 5174.
- [2] W. Z. Wang, J. Y. Huang, Z. F. Ren, *Langmuir*, **2005**, *21*, 751.
- [3] J. P. Wilcoxon, P. P. Provencio, G. A. Samara, *Phys. Rev. B*, **2001**, *64*, 35417.
- [4] E. Fok, M. Shih, A. Meldrum, J. G. C. Veinot, *Chem. Commun.*, **2004**, 386.
- [5] X. Lu, K. J. Ziegler, A. Ghezelbash, K. P. Johnston, B. A. Korgel, *Nano. Lett.*, **2004**, *4*, 969.
- [6] H. Gerung, S. D. Bunge, T. J. Boyle, C. J. Brinker, S. M. Han, *Chem. Commun.*, **2005**, 1914.
- [7] H. Gerung, T. J. Boyle, L. J. Tribby, S. D. Bunge, C. J. Brinker, S. M. Han, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 5244.
- [8] M. V. Kovalenko, M. I. Bodnarchuk, R. T. Lechner, G. Hesser, F. Schaffler, W. Heiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 6352.
- [9] P. W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, *29*, 335.
- [10] R. H. Holm, *Prog. Inorg. Chem.*, **1971**, *14*, 241.
- [11] H. V. R. Dias, Z. Wang, W. Jin, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *176*, 67.
- [12] S. Dechnen, M. R. Bürgstein, P. W. Roesky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **2000**, 1045.
- [13] A. Mcheik, Thèse Toulouse, **2007**.
- [14] H. V. R. Dias, W. Jin, R. E. Ratcliff, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 6100.
- [15] T. Nozoe, K. Imafuku, B. Z. Yin, M. Honda, Y. Hara, T. Anoloh, H. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1988**, *61*, 2531.
- [16] H. V. R. Dias, Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 4650.
- [17] L. W. Pineda, V. Jancik, H. W. Roesky, D. Neculai, A. M. Neculai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 1419.
- [18] A. E. Ayers, H. V. R. Dias, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 3259.
- [19] K. M. Baines, W. G. Stibs, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, *145*, 157.
- [20] N. N. Zemlyansky, I. V. Borisova, V. N. Khrustalev, M. Yu. Antipin, Y. A. Vstynuk, M. S. Nechaev, V. V. Lunin, *Organometallics*, **2003**, *22*, 5441.
- [21] P. Jutzi, S. Keitemeyer, B. Neumann, H. G. Stammer, *Organometallics*, **1999**, *18*, 4778.

- [22] X. Liu, H. Xia, W. Gao, L. Ye, Y. Mu, Q. Su, Y. Ren, *J. Eur. Inorg. Chem.*, **2006**, 1216.
- [23] X. Liu, W. Gao, Y. Mu, G. Li, L. Ye, H. Xia, Y. Ren, S. Feng, *Organometallics*, **2005**, *24*, 1614.
- [24] P. G. Hayes, G. C. Welch, D. J. H. Emslie, C. L. Noack, W. E. Piers, M. Parvez, *Organometallics*, **2003**, *22*, 1577.
- [25] H. Gao, W. Guo, F. Bao, G. Gui, J. Zhang, F. Zhu, Q. Wu, *Organometallics*, **2004**, *23*, 6273.
- [26] K. Philippot, B. Chaudret, *C. R. Chim.*, **2003**, *6*, 1019.
- [27] B. Chaudret, *C. R. Phys.*, **2005**, *6*, 117.
- [28] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud, P. Fejes, *Science*, **2004**, *303*, 821.
- [29] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M. C. Fromen, M. J. Casanove, P. Renaud, P. Zurcher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *22*, 4286.
- [30] J. Osuna, D. Caro, C. Amiens, B. Chaudret, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 14571.
- [31] M. Bardaji, P. Uznanski, C. Amiens, B. Chaudret, A. Laguna, *Chem. Commun.*, **2002**, 598.
- [32] E. Ramirez, S. Jansat, K. Philippot, P. Lecante, M. Gomez, A. M. Masdeu-Bulto, B. Chaudret, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 4601.
- [33] S. H. Yu, H. Colfen, Nature-Inspired Templated Nanoparticle Superstructures dans *Nanoparticle Assemblies and Superstructures*, Ed: N. A. Kotov, Taylor & Francis Group, **2006**, p. 269.
- [34] G. M. Sheldrik, *Acta crystallogr.*, **1990**, *A46*, 467.
- [35] SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, G. M. Sheldrik, University of Göttingen **1997**.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation des esters méthyliques d'acides gras (EMAG) dans le but de valoriser les ressources halieutiques marocaines et en particulier les huiles de poisson dont ils sont les principaux constituants.

Dans le premier chapitre, nous avons décrit les réactions d'hydroboration de trois esters méthyliques d'acides gras insaturés (l'undécénoate, l'oléate et le linoléate) avec divers boranes comme le BMS et le BBN. Nous avons tout d'abord mis au point ces réactions dans le cas simple de l'undécénoate en tenant compte de divers paramètres, l'agent d'hydroboration, le solvant, la température et la stoechiométrie de la réaction. Une extension aux acides, chloroacides et amides correspondants a été ensuite réalisée. Etant donné la faible stabilité des organoboranes, ces derniers ont été rapidement oxydés en hydroxyesters (conditions douces) ou en hydroxyacides (conditions plus dures). C'est à partir de ces composés qu'ont été déterminés les pourcentages des différents isomères et que nous avons pu montrer que ces réactions étaient régiosélectives et conduisaient à la formation de dérivés de type anti-Markonikov. Par contre, ces mêmes réactions d'hydroboration, réalisées sur l'oléate et le linoléate ne sont plus régiosélectives. Les différents isomères ont été identifiés par HPLC couplée à la spectrométrie de masse.

Le second chapitre a porté sur l'étude des réactions de di- et poly- hydrométallation de ces EMAG et de leurs alcools correspondants. Les réactions d'hydrosilylation à partir de divers siloxanes linéaires et cycliques ont été effectuées sous catalyse par des métaux de transition (platine) alors que les réactions d'hydrogermylation sont radicalaires et s'effectuent en présence d'initiateurs radicalaires comme l'azo-bis(isobutyronitrile) ou une séquence d'initiateurs radicalaires (SIR). Une série de di- et poly-esters et de di- et poly- alcools siliciés et germaniés présentant des longueurs de chaînes différentes et des sites organométalliques dans diverses positions (externe et centrale) a pu être ainsi synthétisée et parfaitement caractérisée par voie physicochimique. Une étude préliminaire sur l'autoorganisation en

solution des esters et alcools germaniés a révélé de plus qu'ils se comportaient comme de bons agents structurants.

Un autre type de fonctionnalisation de ces EMAG a fait l'objet du troisième chapitre. Deux stratégies ont été développées: des réactions de métallation à partir de phosphines et des réactions de déchlorhydratation à partir de dichlorophosphines. La première méthode nous a permis de greffer facilement un motif EMAG et de préparer ainsi divers composés C-phosphorés. Le greffage d'un second EMAG s'est avéré beaucoup plus difficile.

Par contre, les réactions de déchlorhydratation nous ont permis d'accéder facilement à une grande variété de composés O-phosphorés (phosphonites P(III), phosphinates P(IV) et phosphonates P(IV) renfermant un ou deux motifs EMAG). Leur stabilité dépend fortement du substituant porté par le phosphore. Les composés mésitylés se sont avérés les plus stables et seront utilisés par la suite comme précurseurs de polymères.

Dans les deux derniers chapitres, nous avons développé des applications des composés renfermant des EMAG ou motifs analogues dans deux domaines différents: celui des polyesters et des copolymères puis celui des nanoparticules.

Des réactions de polytransestérification entre les précurseurs organométalliques (polyesters et polyalcools siliciés et germaniés) et des liants industriels (polyéthers glycols ou esters) nous ont conduit aux premiers polyesters renfermant à la fois un élément du groupe 14 et un motif de type EMAG. Ces polymères sont parfaitement stables et ont été identifiés par voie physicochimique. Des analyses par chromatographie d'exclusion stérique ont montré qu'ils présentent des poids moléculaires relativement élevés dépendant fortement de la miscibilité des réactifs de départ. Une étude thermogravimétrique a de plus révélé une bonne stabilité thermique. Nous avons par la suite utilisé ces polyesters comme phase molle et pu préparer de nouveaux copolymères en les couplant avec le poly(butylène téréphtalate) (PBT) considéré comme phase dure. L'analyse thermique a montré également une bonne stabilité thermique ce qui laisse envisager des propriétés thermoplastiques intéressantes.

L'objectif du dernier chapitre était d'accéder à des nanoparticules de germanium stabilisées par de longues chaînes alkyles de type EMAG. Pour cela, nous avons tout d'abord préparé des germylènes (espèces divalentes du germanium) à ligands aminotroponate, aminotroponimate et anilido-imate diversement substitués par des groupements

méthoxyyles, amino ou de type EMAG. Une étude de RMN approfondie (RMN du ^1H , ^{13}C et RMN 2D) a mis en évidence la complexation intramoléculaire du doublet de l'hétéroatome sur le germanium et une parfaite délocalisation électronique sur le système hétérocyclique confirmée par une étude structurale par diffraction des rayons X. L'intérêt de ces germylènes est une bonne stabilité en solution due à la présence de ces ligands bidentés avec cependant des températures de décomposition thermique relativement accessibles (320°C). Nous avons pu ainsi préparer, par thermolyse, des nanoparticules de germanium dont la taille est fortement dépendante des conditions opératoires (solvant, température, nature des agents stabilisants). Des nanoparticules de germanium d'environ 50 nm ont été obtenues en présence de poly (oxyde de 2,6-diméthyl-1,4-phénylène) (PPO) utilisé comme stabilisant. Ces résultats sont extrêmement prometteurs et ouvrent une voie d'accès originale à ces nanoparticules métalliques.

Ce travail a permis d'ouvrir deux champs d'applications des EMAG extrêmement intéressants, celui des copolymères et celui des nanoparticules qui seront développés par la suite.

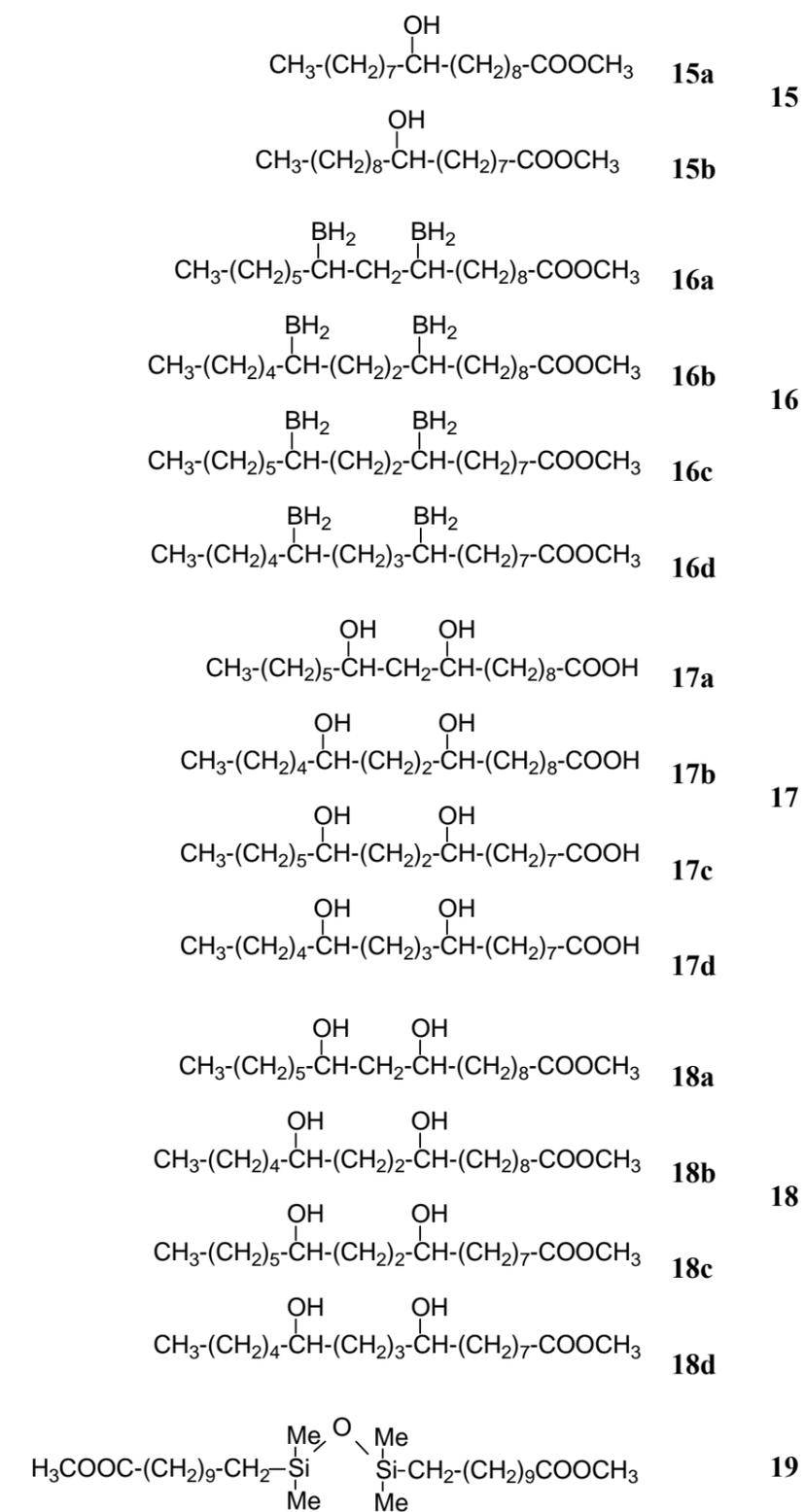
En ce qui concerne les copolymères thermoplastiques, l'introduction à la fois de fragments de type EMAG et de motifs organométalliques germaniés ou siliciés devrait permettre d'améliorer leurs propriétés physiques (stabilité thermique) et mécaniques comme la flexibilité et l'élasticité. Des études sont actuellement en cours au Chili.

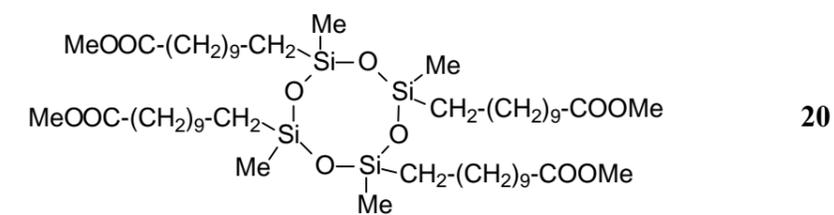
Dans un autre domaine, l'obtention de nanoparticules de germanium dans des conditions douces et en l'absence d'agents polluants permet d'envisager leur utilisation en microélectronique. En effet, outre des propriétés optiques et électriques originales (dues aux effets de confinement), les matériaux nanostructurés à base de silicium et de germanium occupent une position particulière en raison de leur compatibilité pour une intégration directe dans les circuits intégrés existants.

Liste des produits

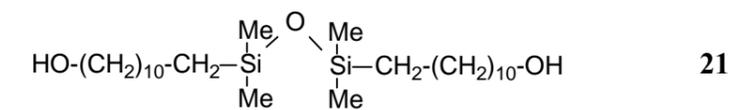
Liste des produits

$B(-CH_2-(CH_2)_9-COOCH_3)_3$	1
$ThexB(-CH_2-(CH_2)_9-COOCH_3)_2$	2
 $-CH_2-(CH_2)_9-COOCH_3$	3
$HO-CH_2-(CH_2)_9-COOH$	4
$HO-CH_2-(CH_2)_9-CH_2-OH$	5
$HO-CH_2-(CH_2)_9-COOCH_3$	6
$CH_3-(CH_2)_9-CH_2-OH$	7
$H_2B-CH_2-(CH_2)_8-CH_2-COCl$	8
 $-CH_2-(CH_2)_9-COCl$	9
$CH_2=CH-(CH_2)_8-C(=O)NPh$	10
$B(-CH_2-(CH_2)_8-CH_2-CONHPh)_3$	11
$ThexB(-CH_2-(CH_2)_8-CH_2-CONHPh)_2$	12
$CH_3-(CH_2)_7-\overset{BH_2}{\underset{ }{CH}}-(CH_2)_8-COOCH_3$	13a
$CH_3-(CH_2)_8-\overset{BH_2}{\underset{ }{CH}}-(CH_2)_7-COOCH_3$	13b
$CH_3-(CH_2)_7-\overset{OH}{\underset{ }{CH}}-(CH_2)_8-COOH$	14a
$CH_3-(CH_2)_8-\overset{OH}{\underset{ }{CH}}-(CH_2)_7-COOH$	14b

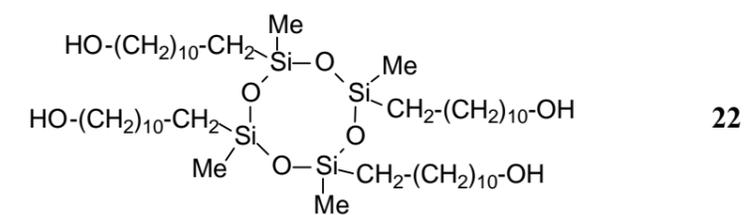




20



21



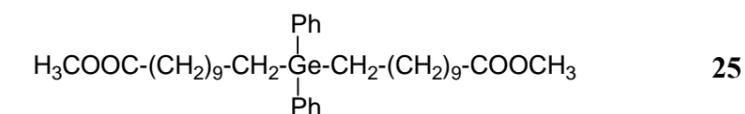
22



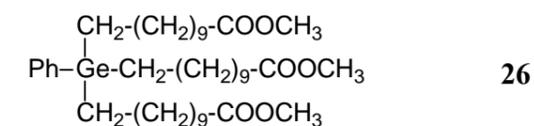
23



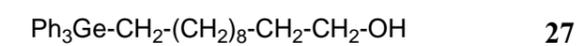
24



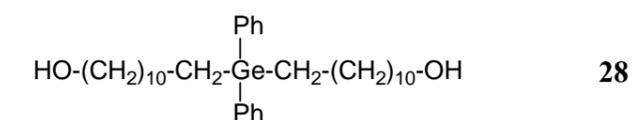
25



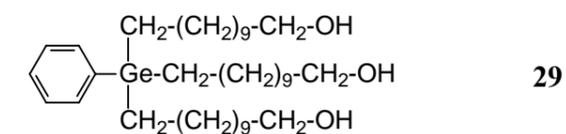
26



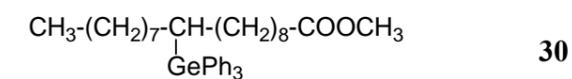
27



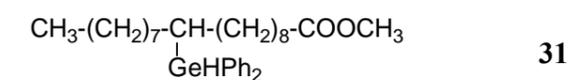
28



29

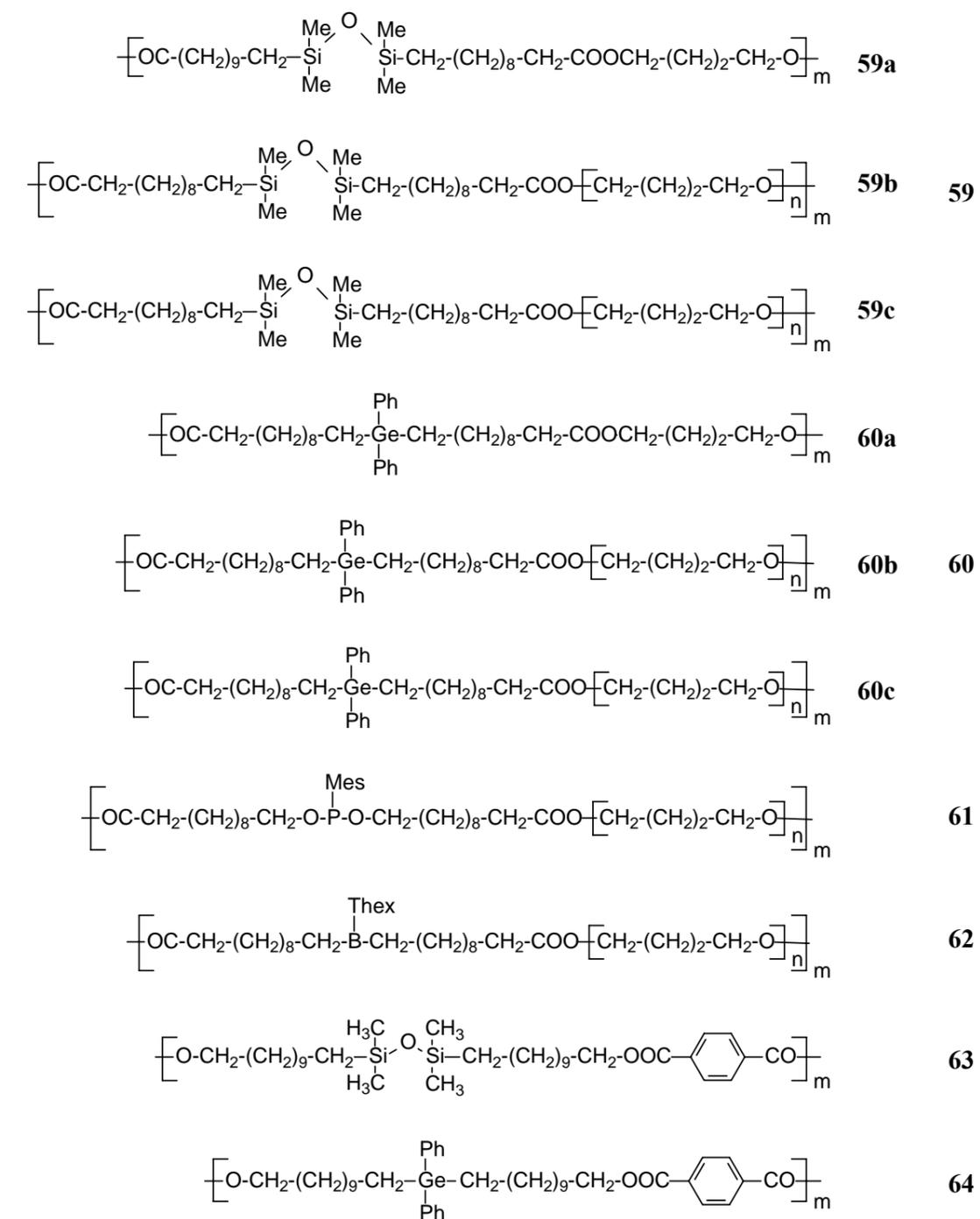


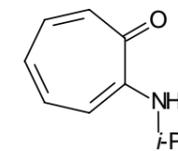
30



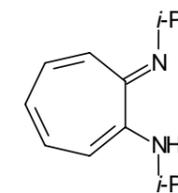
31

$\begin{array}{l} \text{MesP} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-CH=CH}_2 \\ \text{O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-CH=CH}_2 \end{array}$	48
$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Mes}^*\text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-COOCH}_3 \\ \text{H} \end{array}$	49
$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Mes}^*\text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-CH=CH}_2 \\ \text{H} \end{array}$	50
$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{TipP} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-COOCH}_3 \\ \text{H} \end{array}$	51
$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{TipP} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-CH=CH}_2 \\ \text{H} \end{array}$	52
$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{MesP} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-COOCH}_3 \\ \text{H} \end{array}$	53
$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{MesP} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-CH=CH}_2 \\ \text{H} \end{array}$	54
$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{TipP} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-COOCH}_3 \\ \text{O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-COOCH}_3 \end{array}$	55
$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{TipP} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-CH=CH}_2 \\ \text{O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-CH=CH}_2 \end{array}$	56
$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{MesP} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-COOCH}_3 \\ \text{O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-COOCH}_3 \end{array}$	57
$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{MesP} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-CH=CH}_2 \\ \text{O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-CH=CH}_2 \end{array}$	58

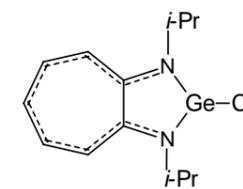




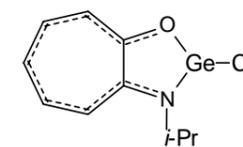
76



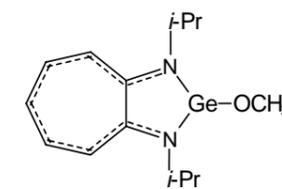
77



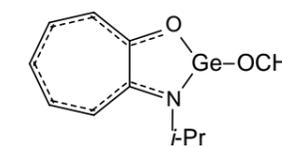
78



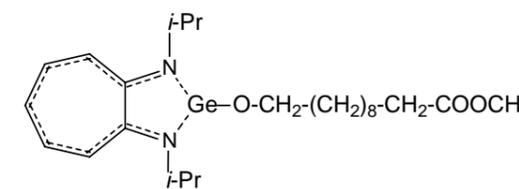
79



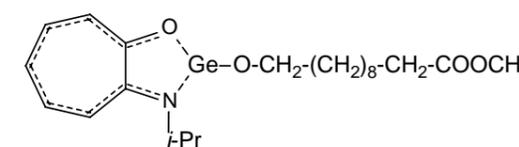
80



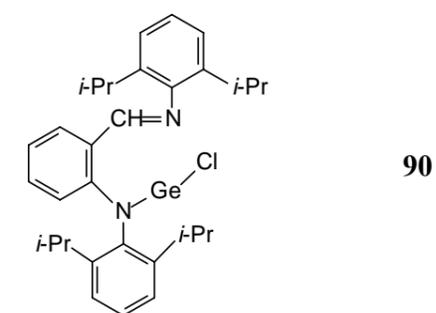
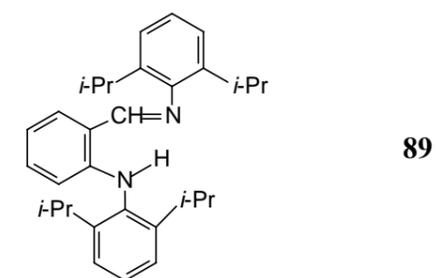
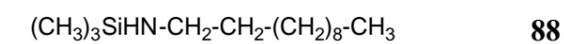
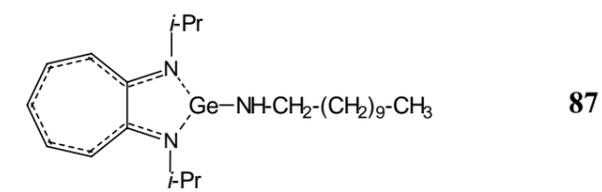
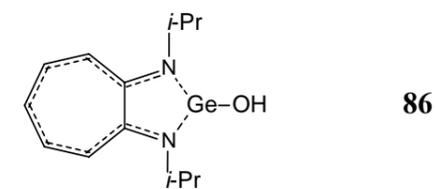
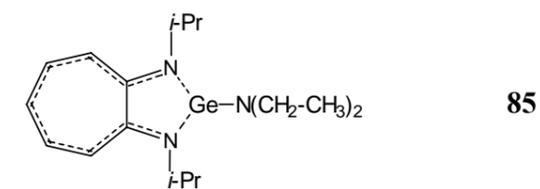
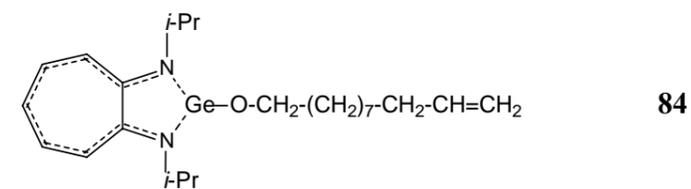
81

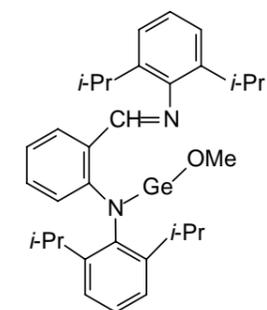


82

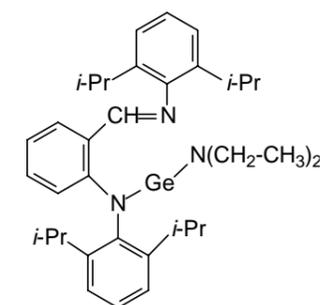


83





91



92