

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
**UNIVERSITE DES FRÈRES MENTOURI CONSTANTINE 1**  
**FACULTE DES SCIENCES EXACTES**  
**DEPARTEMENT DE CHIMIE**

N°d'ordre :

Série :

**THÈSE**

**PRESENTÉE POUR OBTENIR LE DIPLOME**

**DE DOCTORAT EN SCIENCES**

**Option : Chimie de coordination**

Intitulé :

**SYNTHESES, ETUDES STRUCTURALE DE  
COMPLEXES DINUCLEAIRES ET DE CLUSTERS  
A BASE DE PLATINE ET DE PALLADIUM**

**Par**

**OUIS Sakina**

Devant le jury

Président	<b>A.BELFAITAH</b>	Professeur à l'université des Frères Mentouri. Constantine1
Rapporteur	<b>D.A.ROUAG</b>	Professeur à l'université des Frères Mentouri. Constantine1
Examineurs	<b>L.BENDJEDDOU</b>	Professeur à l'université des Frères Mentouri. Constantine1
	<b>F.Z.SETIFI</b>	Professeur à l'université Ferhat Abbas. Sétif1
	<b>S.E.BOUAOUD</b>	Professeur à l'université Larbi Benmhidi. Oum El Bouaghi
	<b>M. MOKHTARI</b>	Professeur à l'université Larbi Benmhidi. Oum El Bouaghi

Soutenue le:23/01/ 2019

## Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'unité de recherche CHEMS de l'université des Frères Mentouri Constantine1 et au laboratoire de Chimie inorganique moléculaire et catalyse de l'université de Strasbourg.

J'exprime toute ma gratitude et ma reconnaissance au Professeur D.A. Rouag, pour sa présence, sa patience, sa disponibilité, ses précieux conseils tout au long de ces années

Je remercie

Le Professeur A. Belfaitah, pour avoir accepté si gentiment de présider ce jury malgré ses nombreuses occupations, pour son aide inestimable mille merci.

Le Professeur L. Bendjeddou, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail et d'avoir été là pour moi dans un moment très difficile et pour sa précieuse aide.

Le Professeur S.E. Bouaoud, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Le professeur F.Z. Setifi, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de participer à ce jury.

Le professeur Mokhtari, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de juger ce travail.

Je remercie mes amis pour leur soutien et encouragement continuels : Sihem, Seif, Rachid. Hasna et Mehdi que je remercie particulièrement pour leur aide précieuse, Leila, Sabrina, Soumeya, Imene, Mina, Fatiha et Ahlem

Je remercie toute l'équipe de l'unité de recherche CHEMS, en particulier Mr Merazig et Mme Kholadi.

Je remercie également Dominique Matt, pour l'accueil chaleureux dont il a toujours fait part à mon égard ainsi que toute son équipe, Dominique A, David, Eric et tous les doctorants que j'ai rencontrés : Soheila, Mohammed, Rafa, Nimet, Fethi et Hamza

Je dédie ce travail

A Mes très chers parents

A Ali,

Nouara, Samiha et Imene

A Imed, Belkis et Jaafar

## Sommaire

Introduction générale .....	8
Symboles et abréviations .....	14
Chapitre I Rappel bibliographique .....	16
I-Les métaux.....	17
I-1- Le Platine .....	17
I-2- Le Palladium .....	20
II-Les ligands .....	22
III-Stabilité des complexes métalliques .....	25
IV-Intérêts des composés de coordination .....	26
IV-1-Synthèse de clusters .....	26
IV-2-Intérêts catalytiques .....	27
IV-2-1-Les complexes de platine .....	28
IV-2-2-Les complexes de palladium .....	30
IV-3-Intérêts biologiques .....	31
IV-4-Effet supraconducteur .....	34
IV-5-Propriétés optiques non-linéaires .....	35
V-Préparation des composés de coordination .....	36
VI- Références .....	38
Chapitre II Synthèse de complexe mononucléaire à base de Palladium .....	42
I-Synthèse du complexe de départ $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ .....	44
II-Synthèse et étude structurale du <i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2(m\text{-CH}_3\text{PPh}_3)_2]$ .....	44
II-1-Synthèse .....	44
II-2-Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal .....	45
II-2-1 Enregistrement des intensités .....	45
II-2-2 Résolution et affinement de la structure .....	45
II-2-3-Etude structurale du complexe <i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2(m\text{-CH}_3\text{PPh}_3)_2]$ .....	46
II-2-4-Liaison hydrogène .....	49
III-Synthèse et étude structurale d'un nouvel ethersilylé $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Si}_3$ .....	52

III-1-Synthèse .....	52
III-2-Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal .....	53
III-2-1 Enregistrement des intensités .....	53
III-2-2 Résolution et affinement de la structure .....	53
III-2-3-Etude structurale du complexe $C_{36}H_{30}O_3Si_3$ .....	54
III-2-4-Liaison hydrogène .....	57
IV- Conclusion .....	59
V- Références .....	60

## Chapitre III Synthèse de complexe mononucléaire et dinucléaire à base de Platine

	<b>63</b>
I-Synthèse du complexe de départ $[PtCl_2(PhCN)_2]$ .....	65
II- Synthèse du <i>cis</i> - $[PtCl_2(Ph_2As-CH_2-CH_2-AsPh_2)]$ .....	66
II-1-Synthèse .....	66
II-2-Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal .....	66
II-2-1 Enregistrement des intensités .....	66
II-2-2 Résolution et affinement de la structure .....	66
II-2-3-Etude structurale du <i>cis</i> - $[PtCl_2(Ph_2As-CH_2-CH_2-AsPh_2)]$ .....	67
III-Synthèse du complexe <i>trans</i> - $[PtCl_2(PPh)_2o-MeOPh]$ .....	69
III-1-Synthèse .....	69
III-2-Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal .....	70
III-2-1 Enregistrement des intensités .....	70
III-2-2 Résolution et affinement de la structure .....	70
III-2-3-Etude structurale du <i>trans</i> - $[PtCl_2(PPh)_2o-MeOPh]$ .....	71
III-2-4-Liaison hydrogène .....	74
IV-Synthèse du $Pt_2(\mu-H)(\mu-PPh_2)Br_2(PPh_3)_2$ .....	76
IV-1-Synthèse .....	76
IV-2-Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.....	77
IV-2-1 Enregistrement des intensités .....	77
IV-2-2 Résolution et affinement de la structure .....	77
IV-2-3-Etude structurale du $[Pt_2(\mu-H)(\mu-PPh_2)Br_2(PPh_3)_2]$ .....	78
IV-2-4-Liaison hydrogène .....	80
IV-3-Etude par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du complexe $[Pt_2(\mu-H)(\mu-PPh_2)Br_2(PPh_3)_2]$ .....	82
V-Synthèse d'un nouveau polymorphe du $AuCl(PPh_3)$ .....	84

V-1-Synthèse.....	<b>84</b>
V-2-Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal .....	<b>85</b>
V-2-1 Enregistrement des intensités .....	<b>85</b>
V-2-2 Résolution et affinement de la structure.....	<b>85</b>
V-2-3-Etude structurale du AuCl(PPh <sub>3</sub> ) .....	<b>86</b>
V-2-4-Liaison hydrogène .....	<b>87</b>
VI-Conclusion .....	<b>90</b>
VII-Références .....	<b>91</b>

## Chapitre IV Synthèse et complexation de nouveaux ligands cyclodextrine

	<b>95</b>
I-Introduction .....	
II-Structure des cyclodextrines .....	<b>95</b>
III-Applications des cyclodextrines .....	<b>98</b>
III-1-Industrie pharmaceutique .....	<b>98</b>
III-2-Industriecosmétique, alimentaire .....	<b>99</b>
III-3-Industrie chimique et agricole .....	<b>99</b>
III-4-Environnement .....	<b>100</b>
III-5-Catalyse .....	<b>100</b>
III-6-Analyse .....	<b>101</b>
III-7-Textile .....	<b>101</b>
IV-Synthèse de ligands bi-cyclodextrines .....	<b>103</b>
IV-1-Préparation du ligand bi-cyclodextrine $\alpha$ et $\beta$ .....	<b>103</b>
IV-1-1- Préparation de la cyclodextrine hyperméthylée .....	<b>103</b>
IV-1-2-Déprotection sélective .....	<b>104</b>
IV-1-3- Protection de la fonction OH .....	<b>104</b>
IV-1-4-Substitution du mesylate par l'azoture .....	<b>105</b>
IV-1-5- Réduction de la fonction azide en amine .....	<b>106</b>

IV-2-Synthèse de la pyridine-2,6-dicarboxaldehyde .....	<b>107</b>
IV-3- Condensation .....	<b>108</b>
IV-4-Complexation avec FeCl <sub>2</sub> .....	<b>108</b>
IV-5- Etude structurale par spectroscopie RMN .....	<b>109</b>
IV-6- Etude structurale par spectrométrie de masse .....	<b>112</b>
V- Conclusion .....	<b>113</b>
VI- Références .....	<b>114</b>
Conclusion générale .....	<b>116</b>
Annexes.....	<b>120</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**

La chimie inorganique, est la subdivision de la chimie qui s'intéresse à tous les composés inorganiques qui ne font pas partie par certains aspects ni de la chimie organique qui s'occupe des composés organiques, ni de la chimie minérale qui s'intéresse aux minéraux et aux métaux et leurs alliages. En particulier, les composés inorganiques peuvent être aussi moléculaires comme les objets de la chimie organique et aussi souvent comportent des atomes de non-métaux et/ou des métaux typiques de la chimie minérale.

Un composé de coordination est une entité chimique constituée d'un atome central et d'un ou plusieurs coordinats, ou ligands. Un certain nombre de ces composés avaient été décrits dès le milieu du XVIII<sup>e</sup> siècle ; dans la seconde moitié du XIX<sup>e</sup> siècle par divers chimistes, en particulier Blumstrand et S. M. Jorgensen[1], ils étaient appelés « combinaisons moléculaires » L'idée de la coordination d'ions ou de groupes d'atomes suivant une disposition géométrique autour d'un ion central fut émise en 1893 par Alfred Werner[2], véritable fondateur de la chimie de coordination, qui reçut le prix Nobel en 1913 qui a établi les concepts de base de la chimie de coordination, ce qui a permis l'évolution de ce domaine et engendré de nos jours un vaste champ de recherche

Les complexes de coordination ont été énormément développés durant la dernière décennie[3], grâce notamment à leur chimie très riche et à leurs nombreuses applications dans plusieurs domaines scientifiques. Dans la nature, certains processus biologiques fondamentaux pour le maintien de la vie font intervenir les complexes de coordination [4-7]. En médecine, certains complexes du platine (tel que le cisplatine  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ ) sont actuellement largement utilisés en oncologie pour le traitement de certaines tumeurs [4]. Des complexes de type métal–ligand–biomolécule [8] sont utilisés comme radio-traceurs en scintigraphie (méthode d'imagerie médicale). L'utilisation de catalyseurs homogènes, à base de métaux de transition ou de métaux à couche f

ouverte, permet de diminuer le nombre d'étapes des réactions en chimie organique classique et d'améliorer la sélectivité des réactions [9]. Les couleurs très intéressantes que présentent certains complexes de coordination les rendent aussi très utiles dans la fabrication de pigments pour les peintures industrielles ou pour l'art [10]. On trouve également les complexes de coordination dans les insecticides, les fongicides, les déodorants, les désinfectants, les adhésifs, ... [11]. Il existe aussi un domaine appelé chimie supramoléculaire[12] avec des associations de deux ou plusieurs espèces chimiques, des complexes et des liaisons intermoléculaires. Ces molécules sont capables de former des complexes moléculaires. Parmi les molécules qui peuvent jouer ces rôles, on peut citer les éthers couronnes, les clathrates, les zéolithes, les porphyrines, les cryptates, les cyclophanes et enfin, celles qui feront l'objet de notre étude les cyclodextrines[13], grâce à leurs propriétés, ces cyclodextrines sont impliquées dans différents domaines tels que les domaines pharmaceutique[14], agrochimique[15], analytique[16], catalytique[17], alimentaire[18], cosmétologique[19] et autres textiles[20]

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés aux composés de coordination de deux métaux de transition, le platine et le palladium avec différents types de ligands. Nous présentons un rappel bibliographique sur les complexes de coordination, leur ligands avec leur formation et leur géométrie de coordination.

Dans un premier chapitre on abordera le palladium avec différents ligands phosphine et arsine, ce qui a permis la synthèse d'un nouveau polymorphedu *trans*-[PdCl<sub>2</sub>((*m*-méthyl)PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]et d'un nouveau composé éther silylé cyclique C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> catalysée par le PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> par synthèse solvothermale, et la détermination de leur structure par diffraction des rayons X.

Le deuxième chapitre sera consacré à la synthèse et à l'étude cristallographique de deux complexes mononucléaires de platine avec deux

types de ligands, une arsine bidentate donnant le *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>As-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-AsPh<sub>2</sub>)] et une phosphine monodentate donnant le *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(PPh)<sub>2</sub> *o*-MeOPh]. Nous avons également procédé à la synthèse d'un complexe homodinuéaire à base de platine [Pt<sub>2</sub>(μ-H)(μ-PPh<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] et la réaction de substitution de l'hydrure par l'or par effet d'isolobalité dans la perspective d'obtenir un complexe mixte de platine et d'or, on a obtenu un nouveau polymorphe du complexe d'or [Au Cl (PPh<sub>3</sub>)].

Le troisième chapitre sera réservé à l'utilisation de ligands macrocycliques, les cyclodextrines α et β et di-cyclodextrines α et β convenablement substituées et reliées entre elles par un pont C-N-C, l'objectif est de préparer des composés d'inclusion avec le Fer

Le manuscrit sera clôturé par une conclusion générale et des perspectives.

## Références :

[1]:H.Kragh, « *S. M. Jørgensen and his controversy with A. Werner: a reconsideration* », *The British Journal for the History of Science* 30-2(1997) 203

[2]:A.Z.Werner, *AnorgChem* 3 (1893) 267

[3]:F.Guenifa«Synthèse ,caractérisation et propriétés de nouveauxcomplexes à base de métaux de transition» 2018

[4]:S. Lippard, K. Berg. "*Principe de Biochimie Minérale*", *De Boeck Université*, (1997).

[5]:H. Sugimoto, D. T. Sawyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5712, (1985).

[6]:B. Linzen, N. M. Soeter, A. F. Riggs, H.-J. Schneider, W. Schartau, M. D. Moore, E. Yokota, P. Q. Behrens, H. Nakashima, T. Takagi, T. Nemoto, J. M. Vereijken, H. J. Bak, J. J. Beintema, A. Volbeda, W. P. J. Gaykema, W. G. J. Hol. *Science*, **229**, 519, (1985).

[7]:A. Volbeda, W. G. J. Hol, T. E. King, H. S. Mason, M. Morrisson, *Oxidases and related redox systems, Eds., Alan R. Liss. Inc., New York*, (1988).

[8]:S. R. Banerjee, K. P. Maresca, L. Francesconi, J. Valliant, J. W. Babich, J. Zubieta, *NuclearMedicine and Biology*, **1**, 32, (2005).

[9]:J. Nishigaki, R. Tsunoyama, H. Tsunoyama, N. Ichikuni, S. Yamazoe, Y. Negishi, M. Ito, T. Matsuo, K. Tamao, and T. Tsukuda. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 14295–14297, (2012).

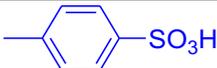
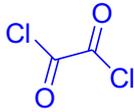
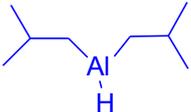
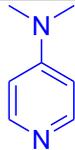
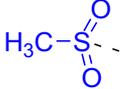
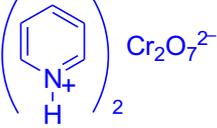
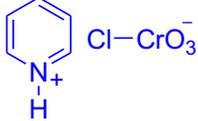
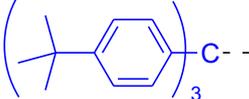
[10]:T. B. Brill, "*Light: its interaction with Art and Antiquities*", *Plenum Press, New-York*, (1980).

[11]:D. A. Mc Quarrie, P. A. Rock, C. Mc Quarrie, "*Chimie Générale*", *De Boeck Université*, (2003).

[12]:Lehn J-M. "*La chimie supramoléculaire : concepts et perspectives*", traductions françaises, Ed. Deboeck université, 1997. B- Lehn J-M, conférence à Reims 2001, [www.uicchampagne-ardenne.fr](http://www.uicchampagne-ardenne.fr) / conférences/ conférence-J-M-Lehn.

- [13]:Szejtli. J, CyclodextrinTechnology, *Kluwer AcademicPublishers, Dordrecht*, 1988
- [14]:Bekers. O, Beijnen. JH, Tank. MJ, Bult. A, Underberg. WJ, *J. Pharm. Biomed. Anal*, 9, 1055-1060, 1991.
- [15]: Wu. C, Fan. J, *ShuichuliJishu*, 24, 67-70, 1998.
- [16]: Wu. C, Fan. J, *ShuichuliJishu*, 24, 67-70, 1998.
- [17]: Lu. X, Chen. Y, *J. Chromatography A*, 955, 133-140, 2002.
- [18]:Sumioshi. H, *Nippon ShokuhinShinsozaiKenkyukaishi*, 2, 109-114, 1999.
- [19]:Bushmann. HJ, Schollmeyer. E, *J. Cosmet. Sci*, 53, 185-191, 2002.
- [20]:Hedges.RA.*Chem.Rev*,98,2035-2044,1998.

## Symboles & Abréviations utilisées

	Signification	Structure
APTS (PTSA)	Acide ParaToluèneSulfonique	
Azide		$\text{---N}_3$
Cy	Cyclohexyle	
C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (COCl) <sub>2</sub>	Chlorure d'oxalyle	
DIBAL-H	Di.IsoButylAluminium Hydruure	
DCM	DiChloroMéthane	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
DMAP	4-DiMéthylAminoPyridine	
DMF	<i>N,N</i> -DiMéthylFormamide	
DMS	DiMéthylSulfure	
DMSO	DiMéthylSulfoxyde	
Ms	Mesyle (méthane sulfonyle)	
PDC	Pyridinium DiChromate	
PCC	Pyridinium ChloroChromate	
TEA (Et <sub>3</sub> N)	Triéthylamine	
TBAF	TetraButylAmmoniumFluorure	Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> F <sup>-</sup>
THF	TétraHydroFurane	
TMS	TriMéthylsilyle	
S-Tr	Super-trityle (Tris( <i>para</i> . <i>tert</i> .butylphényl)méthane)	

**CHAPITRE I**  
**RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE**

## Chapitre I Rappel bibliographique

Alfred Werner[1] (1866-1919) prix Nobel en 1913 et considéré comme le fondateur de la chimie de coordination, introduit le concept de complexe comme étant une entité constituée d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre de molécules neutres ou d'ions, appelés ligands. Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands (ion-dipôle, ionique) et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par ses propriétés électroniques et celles des ligands. C'est en 1893 qu'il a observé que le nombre de groupements fixés sur l'ion métallique n'est pas forcément égal à son nombre d'oxydation. Il proposa ce qui suit : « les métaux possèdent deux types de valence, la valence primaire qui correspond à la formation de l'ion et une valence secondaire, qui correspond au nombre de groupements fixés sur l'ion métallique. La valence primaire correspond au **nombre d'oxydation**, la valence secondaire correspond au **nombre de coordination** » et « un **composé de coordination** ou complexe est un édifice moléculaire formé d'un centre métallique entouré de groupes donneurs d'électrons appelés ligands » [2]. Suivant la nature et la charge de chacun des composants du complexe, celui-ci peut être neutre, chargé positivement ou négativement. Le plus souvent, le métal est chargé positivement (oxydé). Les ligands qui peuvent être soit des ions, des atomes ou des molécules neutres ou chargés (négativement ou positivement).

### I- Les métaux

La chimie particulière des métaux de transition est liée au nombre élevé de leurs orbitales de valence [2-6]. Celles-ci impliquent, outre les orbitales  $nd$  et  $(n+1)s$ , totalement ou partiellement occupées, les orbitales  $(n+1)p$  qui peuvent contribuer de manière importante à l'énergie de liaison.

Les métaux de transition sont indispensables à la vie. Ils entrent dans la constitution du principe actif de nombreuses biomolécules comme par

## Chapitre I Rappel bibliographique

exemple : le fer qui donne sa couleur rouge à l'hémoglobine[7], le magnésium une couleur verte à la chlorophylle[8]. Ils sont aussi présents dans de nombreuses enzymes[9-10]. Les métaux de transitions auxquels nous nous intéressons sont le platine et le palladium

### I-1-Le platine

Le platine est le plus abondant des métaux lourds du groupe VIII et représente environ 10<sup>-6</sup>% de l'écorce terrestre. Depuis sa découverte au XVI<sup>ème</sup> siècle, il a trouvé de nombreuses applications. Il est utilisé en médecine, en catalyse, ses alliages constituent des contacts électriques, des circuits imprimés, certains de ses complexes sont de bons conducteurs électriques.

Le platine fut découvert lors d'une mission géographique en Colombie en 1735[11], il était utilisé par la civilisation précolombienne. Il tire son nom de l'espagnol platina, petit argent, en raison de sa ressemblance avec ce métal.

C'est un métal blanc argent, malléable et ductile. Il a six isotopes naturels, il ne s'oxyde pas à l'air, il est insensible aux acides et n'est attaqué que par l'eau régale bouillante (HNO<sub>3</sub>+HCl). Ses températures de fusion et d'ébullition sont 1772°C et 3827°C, respectivement. L'inertie chimique du platine est mise à profit dans les appareils de laboratoire : on en fait des récipients, des creusets, des électrodes et aussi des diaphragmes pour canons à électrons, car il résiste bien à l'échauffement.

Le platine est un catalyseur efficace dans un très grand nombre de réactions chimiques[12].

Le platine peut être obtenu sous différentes formes :

- « éponge » de platine, obtenue en chauffant (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>].
- le platine noir, obtenu en chauffant une solution contenant PtCl<sub>2</sub>, KOH et un alcool.
- le platine colloïdal est préparé en courbant une électrode de platine immergée dans l'eau.

## Chapitre I Rappel bibliographique

Toutes ces formes présentent un pouvoir catalytique, particulièrement pour les réactions d'hydrogénation. En effet, le métal finement divisé peut fortement adsorber l'hydrogène mais à un degré beaucoup plus faible que le palladium.

Le platine existe également sous différents degrés d'oxydation :

- L'état bivalent du platine ressemble étroitement à celui du palladium. Le Pt(II) est beaucoup plus inerte que Pd(II) et il présente beaucoup plus d'isomères *cis/trans*. (Tableau 1)

Tableau 1: Complexes de Pt(II)

Complexes	R	couleur
<i>cis</i> -[Pt(R <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	R=Me, Et, n-Pr, n-Bu, Ph R <sub>3</sub> =Me <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> , MePh <sub>2</sub> , Et <sub>2</sub> Ph	Blanc
<i>trans</i> -[Pt(R <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	R=Et, Pr, n-Bu, OEt, C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Me(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Ph <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> , Et <sub>2</sub> Ph	jaune
Cis-[Pt(R <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	Me, Et, Ph, n-Pr, OEt	Blanc, orange
<i>trans</i> -[Pt(R <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	Et, n-Pr, OEt, C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	Jaune
Cis-[Pt(R <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ]	Et, n-Bu, Ph, OEt	Jaune
<i>trans</i> -[Pt(R <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ]	Me, Et, n-Pr, n-Bu, OEt, C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> R <sub>3</sub> = Et <sub>2</sub> Ph	Jaunefoncé
Cis-[Pt(R <sub>3</sub> As) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	R= Et, n-Pr, Ph R <sub>3</sub> =Me <sub>2</sub> Et, n-Bu <sub>2</sub> Ph, MePh <sub>2</sub>	Blanc
<i>trans</i> -[Pt(R <sub>3</sub> As) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	R= Et, n-Pr, n-Bu, Ph R <sub>3</sub> =Me <sub>2</sub> Et, n-Bu <sub>2</sub> Ph, MePh <sub>2</sub>	Jaune
Cis-[Pt(R <sub>3</sub> As) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	R <sub>3</sub> =Et <sub>3</sub> , MePh <sub>2</sub> , Me <sub>2</sub> Ph	Blanc
<i>trans</i> -[Pt(R <sub>3</sub> As) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	R <sub>3</sub> =Et <sub>3</sub> , MePh <sub>2</sub> , Me <sub>2</sub> Ph	Jaune
Cis-[Pt(R <sub>3</sub> As) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ]	R <sub>3</sub> =Et <sub>3</sub> , MePh <sub>2</sub> , Ph <sub>3</sub>	Jaune
<i>trans</i> -[Pt(R <sub>3</sub> As) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ]	R <sub>3</sub> =Et <sub>3</sub> , MePh <sub>2</sub> , Ph <sub>3</sub>	Orange
Cis-[Pt(R <sub>3</sub> Sb) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	Me, Et, n-Pr, n-Bu, Ph	Jauneverdâtre
Cis-[Pt(R <sub>3</sub> Sb) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	Et, n-Pr	Jauneverdâtre
<i>trans</i> -[Pt(R <sub>3</sub> Sb) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ]	Et, n-Pr	jaune

## Chapitre I Rappel bibliographique

-L'état tétravalent, qui est d'une importance secondaire par rapport à l'état bivalent, le Pt(IV) forme un grand nombre de complexes très stables et cinétiquement inertes, le nombre de coordination étant toujours égale à six. On note une tendance remarquable du Pt(IV) à former des liaisons  $\sigma$  avec le carbone. La plupart mais pas tous les ligands phosphines, arsines et thiols réduisent le Pt(IV) en Pt(II) et forment des complexes avec le métal à l'état d'oxydation le plus bas.

-L'état zérovalent du Pt(0) (Tableau 2) est d'une grande importance en synthèse et en catalyse, le platine est hybridé  $sp^3$  et a une géométrie tétraédrique (Tableau 2).

Tableau 2: complexes de Pt(0)

Ligand	n	Méthode de synthèse
PPh <sub>3</sub>	4	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> + L + KOH+ EtOH
	4	PtCl <sub>2</sub> L <sub>2</sub> + L + N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
	3	PtL <sub>4</sub> ( $\Delta$ )
PEt <sub>3</sub>	4	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> + L + KOH+ EtOH
	3	PtL <sub>4</sub> ( $\Delta$ )
P( <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub>	3	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> + L + Na(Hg)
PCy <sub>3</sub>	2	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> + L + Na(Hg)
P( <i>t</i> -Bu) <sub>3</sub>	2	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> + L + Na(Hg)
P(OPh) <sub>3</sub>	4	Pt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + L
P(OEt) <sub>3</sub>	4	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> + L + KOH
DBA	2	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> + L + EtOH + MeCO <sub>2</sub> Na
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	3	Pt(cod) <sub>2</sub> + L

-L'état d'oxydation +1 n'est pas définitivement établi, bien que le complexe [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) PtCO]<sub>2</sub> contenant le Pt(I) existe.

-Les états d'oxydation +6 et +5 sont confinés à PtF<sub>6</sub>, PtOF<sub>4</sub> et à l'ion [PtF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> une forme dérivée de PtF<sub>6</sub>.

-L'état trivalent n'a pas été reporté dans la littérature.

## Chapitre I Rappel bibliographique

### I-2-Le palladium

Le palladium a été découvert en 1803 par W.H Wollaston. En chimie, il a en tout premier lieu été utilisé comme une entité hétérogène dans les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation[13,14]. C'est un métal malléable blanc argenté quia une grande affinité pour l'hydrogène. Il peut absorber ce gaz à un plus grand degré que tout autre métal. Sous forme d'éponge ou de poudre, il peut adsorber jusqu'à 900 fois son propre volume. La quantité absorbée diminue avec l'augmentation de la température sous une pression donnée. Le palladium est attaqué aisément par les oxydants, il est dissous par l'acide nitrique. Contrairement au platine, il forme un film d'oxyde violet. Une fois chauffé, il prend une couleur rouge mat.

La chimie du palladium est beaucoup plus proche de celle du platine que de celle du nickel. En effet, la similitude entre le palladium et le platine est plus marquée que celle entre le platine et tout autre métal [15,16]. C'est particulièrement la même chose pour l'état bivalent (Tableau 3) qui est plus important pour le palladium. Dans cet état d'oxydation le palladium et le platine font preuve d'un comportement de classe.

Beaucoup de complexes stables sont formés avec des ligands contenant des donneurs "doux" tel:  $CN^-$ , P, As, Sb, S, Se. D'autre part, peu de complexes à ligand oxygène sont connus et aucun avec le fluor, excepté  $PdF_2$ , alors que les complexes  $\pi$ -allylique sont aisément formés. Les complexes du palladium (II) sont modérément labiles, alors que ceux de Pt(II) sont inertes. Seuls quelques exemples d'isomères *cis* et *trans* sont connus pour le Pd(II), tandis qu'il y a de nombreux exemples de ce type d'isomères dans les complexes de Pt(II) de type plan carré et octaédrique pour Pt(IV).

-L'état d'oxydation (IV) est beaucoup moins important pour le palladium que pour le platine. Dans cet état d'oxydation les complexes du palladium se

## Chapitre I Rappel bibliographique

limitent à  $[\text{PdX}_6]^{-2}$  (X = F, Cl, Br),  $[\text{Pd}(\text{amine})_2\text{X}_4]$  (X = Cl, Br) et quelques autres tels  $[\text{Pd}(\text{diarsine})_2\text{Cl}_2]^{+2}$ .

-L'état zerovalent (Tableau 4) est bien établi et un certain nombre de complexes de phosphines, d'arsines et d'isocyanides de Pd (0) ont été caractérisés. Bien que le complexe de cyanure  $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{-4}$  ait été préparé, le composé carbonyle isoélectrique  $\text{Pd}(\text{CO})_4$ , analogue au  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  n'est pas connu.

-L'existence de Pd(I) n'a pas été établie avec certitude, bien que quelques composés tels que  $\text{PdCl}(\text{CO})\text{PPh}_3$  aient été reportés. Plusieurs complexes pour lesquels la stœchiométrie suggère un état d'oxydation (III) sont connus pour contenir Pd(II) et Pd(IV) à la fois. En conséquence il n'a pas été établi que l'état trivalent existe pour le palladium.

Tableau 3 Etat d'oxydation (II) du palladium

Complexes	R	couleur
trans- $[\text{Pd}(\text{R}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$	R=Et, Pr, nBu, OEt, C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Me(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Ph <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> , Et <sub>2</sub> Ph	jaune
trans- $[\text{Pd}(\text{R}_3\text{As})_2\text{Cl}_2]$	R= Et, n-Pr, nBu, Ph R <sub>3</sub> =Me <sub>2</sub> Et, nBu <sub>2</sub> Ph, MePh <sub>2</sub>	Jaune
trans- $[\text{Pd}(\text{R}_3\text{As})_2\text{I}_2]$	R <sub>3</sub> =Et <sub>3</sub> , MePh <sub>2</sub> , Ph <sub>3</sub>	Orange
trans- $[\text{Pd}(\text{R}_3\text{Sb})_2\text{I}_2]$	Et, nPr	jaune

Tableau 4 Etat d'oxydation (0) du palladium

Ligand	n	Méthodes de synthèse
PPh <sub>3</sub>	4	$\text{PdCl}_2\text{L}_2 + \text{L} + \text{N}_2\text{H}_4$
PEt <sub>3</sub>	4	$\text{K}_2\text{PdCl}_4 + \text{L} + \text{KOH} + \text{EtOH}$
P( <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub>	3	$\text{K}_2\text{PtCl}_4 + \text{L} + \text{Na}(\text{Hg})$
PCy <sub>3</sub>	2	$\text{K}_2\text{PdCl}_4 + \text{L} + \text{Na}(\text{Hg})$

### II-Les ligands

Les ligands interagissent avec le métal par leurs orbitales moléculaires frontières[17-19]. Ils peuvent être divisés en deux catégories selon le type de liaison formée :

-Une liaison bicentrique : certains ligands peuvent établir une liaison bicentrique de type M-L, provenant essentiellement de l'interaction entre le métal et une paire d'électrons libre du ligand formant ainsi une liaison  $\sigma$ . Les ligands concernés par ce type de liaison sont en général des bases de Lewis.

Lorsque cette interaction est présente seule, ces ligands sont dits « *purement  $\sigma$ donneurs* » ( $\text{NR}_3$ ,  $\text{PR}_3$ ,...). Les liaisons M-R (R=H, alkyle) peuvent être représentées par  $\text{M}^+\text{H}^-$  et  $\text{M}^+\text{R}^-$ .

Les ligands tels que  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SR}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  et  $\text{I}^-$  ont une ou deux orbitales de symétrie  $\pi$  occupées. Ce sont des paires libres appartenant à des atomes électronégatifs qui présentent avec les orbitales d des différences d'énergie assez grandes et un recouvrement latéral assez faible. Ces ligands sont  *$\sigma$ donneurs et  $\pi$ donneurs*.

Enfin, certains ligands présentent des orbitales de symétrie  $\pi$  vacantes de basse énergie : c'est le cas de  $\text{CO}$ ,  $\text{CN}^-$  et  $\text{NO}$  (ou  $\text{NO}^+$  qui sont iso-électroniques de  $\text{CO}$  et  $\text{CN}^-$ ). Ces trois derniers possèdent également des orbitales  $\pi$  occupées de basse énergie, ces ligands sont  *$\sigma$ donneurs et  $\pi$ accepteurs*.

-Les liaisons polycycliques : certains ligands interagissent par des orbitales (souvent  $\pi$ ) délocalisées sur deux ou plusieurs atomes, c'est le cas de la liaison

métal-ligand polycyclique, dans le cas où plusieurs atomes du ligand sont liés au métal : le nombre  $n$  de ces atomes est appelé *haptacité* de l'interaction et il est symbolisé par  $\eta^n$ . Ce sont les orbitales frontières du ligand qui assurent l'essentiel de l'interaction, les principaux ligands de ce type sont l'éthylène, l'anionallyle, le butadiène, le cyclopentadiényle et le benzène.

## Chapitre I Rappel bibliographique

Les ligands sont classés selon leur structure et le nombre d'atomes donneurs ou le nombre de sites de coordination. (Tableau5)

- Les ligands monodentés se coordinent par un seul site de coordination.
- Les ligands bidentés il existe deux types, ceux qui contiennent un seul site de coordination appelés ligands linéaires ou coudés (bis-monodentate) et ceux qui contiennent deux sites de coordination appelés chélates. ces derniers présentent une stabilité particulière par rapport à des complexes à ligands monodentés.
- Les ligands polydentés contiennent plusieurs sites de coordination. Les ligands liés à deux ou trois ions métalliques sont appelés pontants.

# Chapitre I Rappel bibliographique

Tableau 5 Différents types de ligands

Type de ligand	Exemples
<b>Monodentate</b>  Arsine, stilbine, phosphine, amine tertiaire	
<b>Bidentate</b>  2,2'-bipyridine  Ethylenediamine  Bis(diphénylphodphino) propane: dppp	
<b>Tridentate</b>  Terpyridine (terpy)  Diethylene triamine (dien)  Bis(bis-3- dimethylarsinopropyl)arsine	
<b>Tetradentate</b>  bis (dimethylglyoximato) (dmgH).	

### III-Stabilité des complexes métalliques(Règle de 18 électrons [20])

Les complexes de métaux de transition contenant des ligands organiques et qui peuvent être isolés à température ambiante, possèdent généralement 18 électrons dans la couche de valence du métal

La méthode de comptage d'électrons dans ces complexes de métaux de transition est un outil utile pour comprendre leur stabilité et structure, bien qu'elle ne s'applique pas à tous les complexes. La règle des 18 électrons est une prolongation de l'idée de la règle d'octet, qui s'applique aux atomes du groupe principal (ayant seulement les orbitales s et p). Un concept semblable peut être appliqué aux complexes ayant des électrons d. Le composé est considéré stable quand le nombre d'électrons autour du métal devient le même que celui du gaz noble de la même rangée. Cette méthode de comptage s'avère être simple et facile, on obtient le total de 18 électrons en additionnant les électrons de valence du métal non complexé à ceux qui sont donnés par les ligands coordonnés, selon la formule suivante:

$$N = m + x + 2l$$

N = nombre d'électrons de la couche de valence du complexe

m = nombre d'électrons du métal à l'état d'oxydation zéro (0).

x = nombre de ligands de type X (donneur d'un électron au métal)

l = nombre de ligands de type L (donneur de deux électrons au métal)

L'exigence des 18 électrons vient de la nécessité de remplir une orbitale s, trois orbitales p et cinq orbitales d, avec deux électrons dans chaque orbitale. Ainsi on s'attend à ce que les métaux appartenant à la même triade ayant le même nombre d'électrons d, présentent des caractéristiques structurales et chimiques similaires. Les complexes insaturés sont souvent des intermédiaires très réactifs dans

## Chapitre I Rappel bibliographique

diverses réactions. Dans les composés qui présentent des liaisons métal-métal comme par exemple:  $(\text{CO})_5\text{Mn-Mn}(\text{CO})_5$ , on considère que chaque métal se comporte vis-à-vis de l'autre, comme un ligand X.

C'est par la chimie inorganique, qu'on a montré qu'il y a des exceptions à la règle des 18 électrons. En effet on retrouve la configuration électronique  $d^8$  dans le cas de complexes thermiquement stables contenant des liaisons Carbone-M. Une importante classe de complexes stables à 16 électrons est ainsi formée par des ions métalliques d: [Rh(II), Ir(I), Ni(II), Pd(II), Au(III)], les ligands de ces complexes sont répartis aux sommets d'un carré dont l'atome métallique occupe le centre. Un exemple important d'un complexe de Pd(II) à 16 électrons, avec deux atomes de chlore et deux groupements acétonitriles (MeCN), est le complexe  $(\text{MeCN})_2\text{PdCl}_2$ , il est incapable d'accepter un autre ligand sans en perdre d'abord un. La configuration stable à 16 électrons résulte de la présence d'une orbitale vide de haute énergie due à la géométrie "plan-carré" adoptée par le complexe. L'avantage de cette orbitale vide, est de fournir un site pour d'autres ligands dans les réactions catalytiques.

### IV-Intérêts des composés de coordination

Le but principal de n'importe quel travail est d'aboutir à des résultats utiles et exploitables dans différents domaines et les composés de coordination sont très attrayants vu les vastes champs de recherche dont ils sont la brique unitaire : synthèse de clusters, catalyse, biologie, supraconducteurs...

#### IV-1-Synthèse de clusters

Le terme de cluster a été proposé en 1966 par F.Cotton[4], pour désigner des complexes polynucléaires présentant plusieurs liaisons directes métal-métal.

## Chapitre I Rappel bibliographique

Cette association de plusieurs atomes liés entre eux forme un arrangement polygonal ou polyédrique auquel sont attachés des ligands situés à l'extérieur. Le terme ligand signifie d'une manière générale un substituant atomique ou moléculaire non métallique, lié aux atomes constituant la cage polyédrique et donc situé dans la périphérie immédiate de cette cage.

Jusqu'à 1960, peu de clusters étaient connus par manque de moyens et de techniques de synthèse et de caractérisation. Ce n'est qu'après 1960 que la synthèse et la caractérisation de clusters ont été développées par des techniques physico-chimiques modernes. Il est souvent commode de classer ce genre de composés en deux grandes catégories selon que les ligands soient donneurs ou accepteurs. Les clusters à ligands donneurs sont généralement constitués d'éléments de transition situés à droite du tableau périodique, ils s'associent à des ligands tel :  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  et  $OR^4$ , le métal étant le plus souvent dans les états d'oxydation +II ou +IV.

La seconde catégorie[5], celle des clusters à ligands accepteurs, a été la plus étudiée. Les structures moléculaires à ligands du type CO,  $NO^+$ , CNR,  $PR_3$  ou  $C_5H_5$  sont extrêmement variées et la compréhension de leur stabilité a fait l'objet de nombreuses études théoriques.

### IV-2-Intérêts catalytiques

L'utilisation des complexes de métaux de transition dans les réactions catalytiques [6-9] est devenu un vaste champ de recherche, dans lequel il est intéressant d'étudier un grand nombre de composés très proches les uns des autres. Avec la molécule catalytique adéquatesoigneusement mise au point, on peut toucher le « jackpot » en transformant un sous-produit inutile en un composé de grande valeur !

A un niveau plus réaliste, les composés organométalliques sont utilisés comme catalyseurs dans plusieurs procédés industriels importants. Cependant si

## Chapitre I Rappel bibliographique

c'est intéressant au niveau de la recherche fondamentale, au niveau industriel ce type de catalyseur à métal coûteux tel que le platine pose problème. En effet il suffit que la récupération du catalyseur soit difficile pour détruire la rentabilité d'un procédé théoriquement viable. C'est une des raisons pour lesquelles les catalyseurs hétérogènes, qui impliquent des complexes de surface, sont plus importants que les catalyseurs homogènes, qui impliquent des complexes dissous, sauf si le métal utilisé dans la catalyse homogène est à bon marché, si les produits sont volatils, donc facilement séparables ou si les produits obtenus ont une valeur économique importante.

Les métaux de transition sont utilisés sous forme de tamis métallique ou finement déposés sur un support et ce afin d'augmenter leur surface de contact. On peut considérer les clusters métalliques comme un fragment de métal massif sur lequel on a lié différents ligands.

Catalytiquement, les clusters ne reproduisent pas très fidèlement les surfaces métalliques car :

- les surfaces des clusters sont en général saturées de ligands alors que les surfaces métalliques ne le sont pas.

- les surfaces métalliques ont des défauts et des cavités et autres protubérances qui n'existent pas dans les clusters.

- les ligands modifient de manière significative les propriétés des clusters métalliques ne comportant pas de ligands.

### IV-2-1-Les complexes de platine

Les progrès en catalyse passent nécessairement par la conception et la mise en œuvre de nouveaux systèmes catalytiques et par conséquent contenant des ligands de structures originales.

Les complexes organométalliques du platine sont très utilisés en catalyse homogène pour de nombreuses réactions notamment l'activation et la

## Chapitre I Rappel bibliographique

fonctionnalisation des alcanes[10]. Cependant ces réactions se faisant en solution leur application industrielle souffre d'un grave inconvénient qui est la séparation souvent ardue du catalyseur et sa régénération. Il est donc d'un grand intérêt de préparer des complexes organométalliques de platine sur des surfaces d'oxydes par exemple et d'étudier leur réactivité à la fois moléculaire (notamment pour l'obtention de complexes cationiques) et catalytique (pour l'activation C-H ou l'hydrosilylation des oléfines)[11]. Le greffage et la caractérisation de complexes organométalliques du platine puis leur réactivité à la fois moléculaire et catalytique sur un support à base de silice mésoporeuse[12], présente l'avantage d'avoir une grande surface spécifique. Le choix du complexe organométallique qui sera greffé est par contre plus difficile en raison de la grande stabilité de la liaison Pt-C par rapport à la liaison Pt-O. Toutefois, il a été décrit dans la littérature que dans des complexes du type  $Pt(PR_3)_2R_2$  un clivage électrophile de la liaison Pt-C pouvait être observé. Plusieurs complexes du platine (II) ou du platine(IV) pourront être portés, sur ce type de surface, comme par exemple le complexe  $Pt(allyl)_2$  pour lequel des études ont été publiées il y a une trentaine d'années sans toutefois de caractérisation structurale poussée[13].

De nouveaux phospholes offrent des possibilités dans le domaine catalytique. Les 1, n-bis(2.5-diphénylphosphol-1-yl) alcanes (n=2-6) ont été synthétisés et évalués en réaction d'hydroformylation du 1-hexène, du styrène et de l'acrylate d'éthyle associés à deux systèmes catalytiques différents. L'un est à base de platine  $[PtCl_2(cod)]$  et  $[PtCl_2(PhCN)_2]$  /  $SnCl_2$ / phosphole, il a été utilisé pour l'hydroformylation du styrène. Bien que les systèmes catalytiques soient actifs et sélectifs, les résultats ne sont pas reproductibles traduisant ainsi des conditions opératoires inappropriées ou une instabilité intrinsèque.

### IV-2-2-Les complexes de palladium

La chimie du palladium est régentée par deux degrés d'oxydation, l'état +2 et l'état zerovalent. Le palladium (0) présent dans le tétrakis (triphénylphosphine) palladium, riche en électrons, peut réaliser une addition oxydante avec des substrats tels que les halogénures et les triflates en donnant un complexe de palladium (II). C'est l'échange redox facile entre ces deux états d'oxydation qui en est responsable, chaque état d'oxydation a sa propre et unique chimie. La synthèse organique se sert généralement des deux états d'oxydation des composés de palladium. Des sels de palladium (II) peuvent être employés en tant que réactifs stoechiométriques ou comme catalyseurs, alors que des complexes de palladium (0) sont employés seulement comme catalyseurs[14-16].

Parmi les complexes de palladium les plus utilisés dans les réactions catalytiques, on trouve les complexes de nitriles:  $\text{PdCl}_2(\text{RCN})_2$  (R=Me, Ph), ces derniers sont préparés en chauffant une suspension de  $[\text{PdCl}_2]_n$  dans les nitriles (RCN) comme solvant. Ces solides sont peu solubles dans les solvants organiques et stables au stockage. Le complexe benzonitrile est le plus généralement employé, dans ce dernier la benzonitrile est non-volatile, donc pose problème. Il est plus commode de travailler avec le complexe  $\text{Pd}(\text{MeCN})_2$ , bien qu'il soit légèrement moins soluble, puisque l'acétonitrile est inodore, hydrosoluble et volatil. Il est facilement réduit en complexes  $\text{Pd}(0)$   $(\text{PR}_3)_n$  *insitu* en présence des ligands de phosphine avec les agents réducteurs[17], tels les hydrures métalliques ( $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$ ), les alcènes, les alcools, et les amines tertiaires. La phosphine elle-même peut agir en tant qu'agent réducteur. Par contre dans les complexes  $\text{PdCl}_2(\text{RCN})_2$ , les deux nitriles sont suffisamment labiles pour libérer des emplacements de coordination pendant la réaction, ceci lui permet d'être un excellent choix pour la catalyse. Le traitement

## Chapitre I Rappel bibliographique

de  $[\text{PdCl}_2]_n$  avec la triphénylphosphine donne le complexe  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (cristaux jaunes) stables, facilement stockable et manipulable. Contrairement aux ligands nitriles, les phosphines sont beaucoup moins labiles. Par conséquent le  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  est rarement employé dans les systèmes exigeant le palladium (II) en catalyse [18-19]., bien qu'il soit fréquemment le précurseur de catalyseur de choix pour des processus catalysés par le palladium (0). L'ion de chlorure peut aussi casser l'oligomère  $[\text{PdCl}_2]_n$ , avec traitement de deux équivalents de LiCl dans le méthanol pour donner le produit  $\text{Li}_2\text{PdCl}_4$ , un solide hygroscopique rouge-brun qui est relativement soluble dans les solvants organiques [20].

### IV-3-Intérêts biologiques [21-30]

Le vivant qu'il soit végétal ou animal est composé de cellules. Celles-ci sont le siège de nombreuses réactions chimiques. Parmi les molécules qui constituent ces cellules, nous pouvons distinguer une catégorie particulière : les complexes constitués de cations métalliques et de ligands.

Un grand nombre d'éléments métalliques aujourd'hui appelés oligo-éléments sont nécessaires pour un développement sain des animaux et des plantes. On peut citer : le Fer, le magnésium, le calcium, l'aluminium, le vanadium, le chrome, le manganèse, le cobalt, le nickel, le cuivre, l'étain, le sélénium, le bore... La masse totale de ces éléments correspond à moins d'un pour mille du poids d'un être vivant, mais ces éléments sont indispensables et entrent dans la constitution de divers enzymes-catalyseurs invoquées dans le métabolisme. Une grande partie de ces enzymes sont des complexes qui ont un rôle biochimique très important dans la vie cellulaire. Nous pouvons citer comme exemple de ces complexes :

## Chapitre I Rappel bibliographique

- Pour le monde animal, l'hème : qui est un complexe de fer à la base de l'hémoglobine.
- Pour le monde végétal : la chlorophylle qui est un complexe du magnésium présent dans les parties vertes des plantes.

Ces composés de coordination sont au cœur des processus du monde vivant. On pense en général que les cations du premier groupe ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) sont très mobiles, mais il est possible d'avoir des complexes relativement stables, cette propriété est peut-être à l'origine de la fonction de ces cations mobiles en biochimie, par exemple dans la transmission de l'influx nerveux. Les cations du deuxième groupe sont aussi importants, vraisemblablement à travers les complexes qu'ils forment. Le cation  $\text{Ca}^{2+}$  se trouve dans les structures physiques comme les dents, le squelette et les coquilles, il fonctionne également comme déclencheur dans la neurotransmission, comme messenger pour amorcer l'action d'une hormone et la coagulation du sang. La présence de  $\text{Mg}^{2+}$  dans la chlorophylle est bien connue. L'ion  $\text{Zn}^{2+}$  est présent dans de nombreuses enzymes, mais il semble parfois avoir un rôle structural, en maintenant la protéine dans une conformation particulière.

Certains complexes d'ions de métaux de transition sont d'une importance vitale en biologie. Ils fournissent des mécanismes pour le stockage, le transport des électrons et pour la catalyse, en particulier lorsque de petits ions et molécules comme  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  sont impliqués. On comprend donc que la chimie bio inorganique soit actuellement un des domaines les plus actifs de la chimie inorganique.

La chimie bio inorganique s'intéresse en grande partie à l'étude des complexes métalliques dans lesquels un ligand est une grosse molécule naturelle : une protéine, un sucre...

## Chapitre I Rappel bibliographique

Certaines espèces métalliques ont montré leur efficacité comme agent thérapeutique, tel le Fe<sup>II</sup> ou Fe<sup>III</sup> dans le traitement des maladies de carence telle l'anémie (manque de fer).

Les complexes de platine[23,28,30] sont aujourd'hui parmi les anticancéreux les plus efficaces et les plus utilisés en dépit de leurs effets indésirables reconnus.

La découverte des propriétés anti tumorales du platine a été fortuite. En 1965, Rosenberg a observé une inhibition de la croissance d'une bactérie à Gram négatif responsable de plusieurs pathologies *Escherichia coli*, lorsque le milieu de culture contenant du chlorure d'ammonium fut soumis à un courant électrique établi entre deux électrodes de platine. Il montra que l'effet inhibiteur n'était pas dû au courant parcourant le milieu de culture mais à la formation d'un complexe entre le platine libéré par les électrodes et les molécules d'ammoniac et de chlorure du bain, c'est-à-dire par formation de dichlorodiamineplatine, produit connu depuis 1845.

Cette observation conduisit Rosenberg à étudier le cis-platine[34-38] ainsi que d'autres complexes de ce métal, et mettre en évidence leur effet anticancéreux chez l'animal puis chez l'homme. L'efficacité du cis-platine dans le traitement du cancer des testicules a été rapidement démontrée et largement confirmée depuis

## Chapitre I Rappel bibliographique

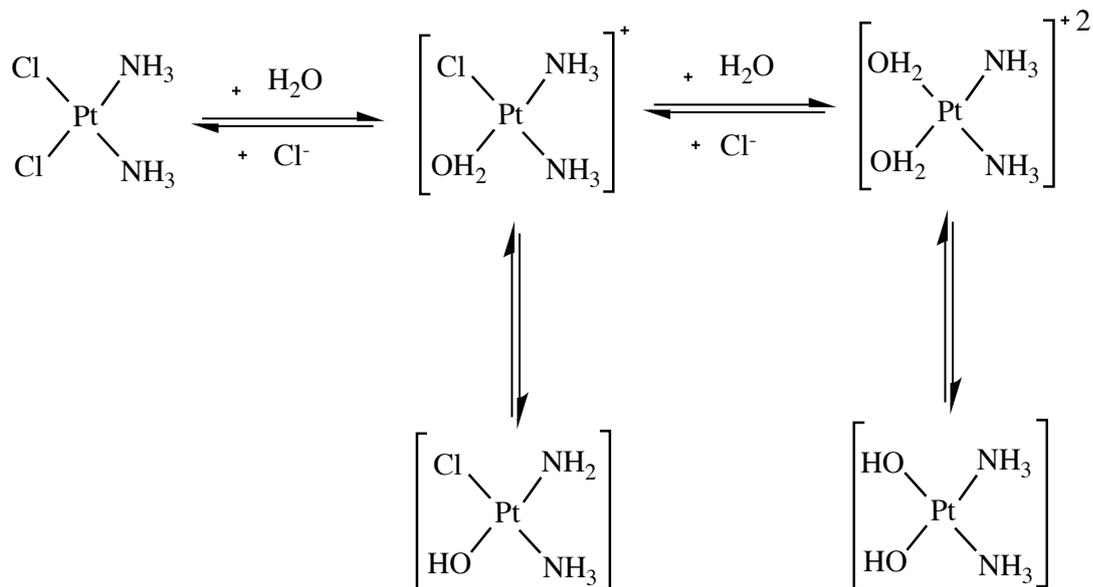


Figure 1 Formation du cis-Platine

### IV-4-Effet supraconducteur

Le premier épisode de ce que nous pouvons appeler « la saga des supraconducteurs inorganiques moléculaires » a été inconsciemment décrit par Knop[31] dès 1842. Il prépara des cristaux de cuivre brillant par oxydation de  $K_2[Pt(CN)_4]$  avec le chlore ou le brome, mais n'a pas pu caractériser entièrement ces cristaux. Knop ne se rendait pas du tout compte que son composé était le premier « conducteur inorganique moléculaire ».

En fait, si Levy avait suggéré la présence de différents états de valence dans ces complexes, plus tard appelés KCP de l'allemand « Kalium tetracyanoplatinat », plus d'un siècle passa avant que Korgman clarifia leur actuelle stœchiométrie en 1968 ;  $K_2[Pt(CN)_4X_{0.3}].nH_2O$  (X=Cl, Br), avec tous les atomes de platine dans le même état d'oxydation. Leur structure a été caractérisée par des colonnes d'anions  $Pt(CN)_4$  empilés le long de la direction perpendiculaire au plan  $Pt(CN)_4$ , avec des distances Pt-Pt de  $2.88\text{Å}$ , c'est-à-dire

## Chapitre I Rappel bibliographique

légèrement plus longues que les distances Pt-Pt dans le platine métallique (2.77Å).

La suggestion faite sur la base de ces dispositifs structuraux montre que les complexes KCP pourrait avoir de nouvelles propriétés électriques, ce qui a été confirmé par Zeller [32]. Par conséquent, les complexes KCP peuvent être décrits comme étant les premiers : « métaux moléculaires unidimensionnels ».

Plusieurs complexes de métaux des ligands cis-1,2-disubstitué ethylene-1,2-dithiol,  $[M(S_2C_2R_2)_2]^{n-}$  (avec par exemple  $M=Ni, Pd, Pt$  et  $Cu$  ;  $R=H, C$  et  $CF_3$ ) ont été utilisés pour préparer des composés  $\pi$  donneur-accepteur avec un grand nombre de donneurs moléculaires organiques ou inorganiques[39].

### IV-5-Propriétés des complexes en optique non-linéaire [40,41]

Les composés organométalliques ou de coordination fournissent de nouvelles opportunités pour la technologie d'hyperpolarisabilité et susceptibilité. Quelques dispositifs attrayants des composés organométalliques et de coordination :

1-Ces composés peuvent avoir une bande de transfert de charge métal-ligand (LMCT) ou ligand-métal (MLCT) dans la région Ultra-Violet jusqu'au visible ; ces bandes d'absorptions optiques sont souvent associées à des non-linéarités optiques importantes du second degré.

2-Les chromophores contenant des métaux sont parmi les matériaux les plus intensément colorés.

3-les composés organométalliques et de coordination sont souvent des agents oxydants et réducteurs forts.

Des exemples de complexes de platine ayant une activité optique non linéaire synthétisés par Takahashi et al, de formule générale

$[Pt\{P(n-Bu)_3\}_2-C\equiv C-X-C\equiv C-]_n$  ( $X=Ph, p$ -xylynyl) se présentent sous forme de polymères liquides cristallins et ont des propriétés magnétiques et électroniques intéressantes.

### V-Préparation des composés de coordination[43-45]

Les composés organométalliques sont instables vis-à-vis de l'oxygène, dans de nombreux cas l'oxydation s'effectue à température ambiante avec vitesse remarquable. Leur sensibilité à l'oxygène est généralement plus grande en solution que dans l'état solide, de sorte que les réactions faisant intervenir des composés organométalliques doivent nécessairement se faire en absence d'oxygène. La plupart des protocoles qu'on utilise pour la préparation des composés organométalliques courants doivent être réalisées sous atmosphère inerte. Evidemment, le choix des conditions expérimentales dans ce domaine nécessite une grande attention.

Un grand nombre de composés organométalliques sont instables à l'air libre, leurs sensibilités à l'oxygène et souvent à l'humidité exigent de les préserver à l'abri dans des récipients contenant un gaz inerte tel que l'azote ou l'argon. La différence entre ces deux gaz est que l'argona une densité plus grande que l'air, ce qui lui permet de stagner dans les récipients même ouverts, ceci limite la diffusion de l'air. Contrairement à l'argon, l'azote est moins dense donc il aura tendance a s'échapper et laisser diffuser l'air à l'intérieur des récipients. Habituellement les organiciens faisaient une atmosphère de gaz inerte par barbotement d'argon ou d'azote dans la solution pour quelques composés organométalliques, mais cette méthode reste insuffisante car une légère contamination par l'oxygene de l'air peut mener à la décomposition de ces produits. Ceci peut être facilement surmonté si un appareil simple pour manipuler les composés sensibles à l'air, est installé dans le laboratoire (boite à gants ou rampe à vide). La plupart des techniques se servent d'une verrerie spécifique qui a été à l'origine présentée en Allemagne et indépendamment développée au Japon.

## Chapitre I Rappel bibliographique

Il existe différentes techniques de manipulation de ce type de composés :

-la boîte à gants : une méthode sûre mais lourde du point de vue manipulation.



*Figure 2 Boite à gants*

- la rampe à vide, une technique plus souple et plus rapide.



*Figure 3 Rampe à vide*

## Chapitre I Rappel bibliographique

### VI-Références

- [1]- A.Z.Werner, *AnorgChem* 3 (1893) 267
- [2]- J.C.Bunzli, *Chimie de coordination* 2008.7-38
- [3]- J.C.Bailar, *The chemistry of the coordination compounds*.Ed Reinhold, New-York1956
- [4]- F. A. Cotton, G. Wilkinson, P.L. Gaus, *Basic inorganic chemistry*, Ed. John Wiley 1995
- [5]- S.F.A.Kettle, *Physico-chimieinorganique*.Ed.DeBoek 1999
- [6]- R.F.Busch, *Introduction to the chemistry of complex compounds* . Pergammon press London 1962.
- [7]- H.J.Eméleus, J.S.Anderson *Modern aspects of inorganic chemistry* London 1938/1952
- [8]- J.C.Bailar, *The chemistry of the coordination compounds*.Ed Reinhold, New-York1956
- [9]- S.J. Lippard , *Progress in inorganic chemistry*, Ed. John Wiley 1988 vol 36
- [10]- S. Komiya, *Synthesis of organometallic compounds*. Ed, John Wiley 1997
- [11]- M.Y. Wayda, M.Y. Darensbourg, Ed., *Experimental organmetallic chemistry*, ACS Symp.Ser. 357, American Chemical Society, Washington DC. (1987)
- [12]-R.B. King, *Organometallic Suntheses* ,vol 1, *Transition Metal Compounds*, Academic Press, New York (1965).
- [13] J. Tsuji, *OrganicSynthesiswith Palladium Compounds*, Springer-Verlag, Heidelberg., **1980**.
- [14]- F. A. Lewis, *The Palladium—Hydrogen System*, AcademicPress, London.,**1967**.
- [15]-U. Muller, *Inorganic Structural Chemistry, InorganicChemistry, A TextbookSeries*, Wiley, Chichester.,**1994**.
- [16]- H. Brunner, *Transition MetalChemistry and Optical Activity-Werner-Type Complexes, Organometallic Compounds*, R. Janoschek (Ed.), Springer, Berlin.,**1991**, pp. 166-179.
- [17]- A.A.Grinberg *An introduction to the chemistry of complex compounds* Pergamon press Oxford 1962
- [18]- G.Wilkinson, R.D.Gillard, J.A.McCleveerty. *Comprehensive coordination chemistry*.

## Chapitre I Rappel bibliographique

- [19]- P.Chaquin, Manuel de chimie théorique, Ed ;.Ellipse 2000
- [20]- F. A. Lewis, *The Palladium—Hydrogen System*, Academic Press, London., 1967
- [21]- Y.S. Kim, R. Song, D.H. Kim, M.J. Jun, Y.S. Sohn, Bioorg.Med. Chem. 11 (2003) 1753–1760.
- [22]- R. Song, Y.-S. Kim, C.O. Lee, Y.S. Sohn, Tetrahedron Lett. 44 (2003) 1537–1540.
- [23]-D. Lebwohl, R. Canetta, Eur. J. Cancer 34 (1998) 1522–1534.
- [24]- E.R. Jamieson, S.J. Lippard, Chem. Rev. 99 (1999) 2467–2498.
- [25]- J. Reedijk, Chem. Commun. (1996) 801–806.
- [27]- E.Pantoja , A.A´ lvarez-Valde´s , J.M. Pe´rez , C.Navarro-Ranninger , J.Reedijk, InorganicaChimicaActa 339 (2002) 525- 531
- [28]- E.I. Montero, S. D´az, A.M. Gonza´lez-Vadillo, J.M. Pe´rez, C. Alonso, C.NavarroRanninger, J. Med. Chem. 42 (1999)4264.
- [29]- G. Natile, M. Coluccia, Coord. Chem. Rev. 216- 217 (2001) 383.
- [30]-E. Pantoja, A. A´ lvarez-Valde´s, J.M. Pe´rez, M.J. Camazo´n, E.I.Montero, C.NavarroRanninger, J. Inorg. Biochem. 86 (2001)122.
- [31]-J. Reedijk, Inorg. Chim. Acta 198 (1992) 873.
- [32]- S.T. Sullivan, A. Ciccarese, F.P. Fanizzi, L.G. Marzilli, J. Am. Chem. Soc. 38 (2001) 9345.
- [33]- M.J. Bloemink, R.J. Heetebrij, K. Inagaki, Y. Kidani, J. Reedijk, Inorg. Chem. 31 (1992) 4656, and references therein.
- [34]- B. Lippert, Cisplatin, Wiley-VCH, 1999.
- [35]- L. Kelland, N. Farrell, Platinum-based Drugs in Cancer Therapy, Humana Press, 2000.
- [36]- B. Lippert (Ed.), Cisplatin: Chemistry and Biochemistry of a Leading Anticancer Drug, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [37]- L.R. Kelland, S.Y. Sharp, C.F. O'Neill, F.I. Raynaud, P.J. Beale,I.R. Judson, J. Inorg. Biochem. 77 (1999) 111–115.
- [38]- Y.P. Ho, K.K.W. To, S.C.F. Au-Yeung, X. Wang, G. Lin, X.Han, J. Med. Chem. 44 (2001) 2065–2068.
- [39]- P.Day. J.Chem.Soc.Dalton.Trans 2002 (3483-3488)
- [40]- P.Day, A.E.Underhill,Metal organic and organic molecular magnets, Royal.Soc.of.Chem, Cambridge 2000.

## Chapitre I Rappel bibliographique

[41]- H. Brunner, *Transition Metal Chemistry and Optical Activity-Werner-Type Complexes, Organometallic Compounds*, R. Janoschek (Ed.), Springer, Berlin., **1991**, pp. 166-179.

[42]- G. B. Kauffman, *Inorganic Coordination Compounds. Nobel Prize Topics in Chemistry, A Series of Historical Monographs on Fundamentals of Chemistry*, Heyden, London., **1981**

[43]- D.F. Shriver, M.A. Drezdson, *Manipulation of air-sensitive compounds*, 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley, New York (1986).

[44]- J.D. Woollins, Ed., *Inorganic Experiments*, VCH, Weinheim (1994)

[45]- D.D. Perrin, W.L.F. Armarego et D.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2<sup>ème</sup> Ed., Pergamon Press, 1980.

**CHAPITRE II**  
**SYNTHESE DE COMPLEXE MONONUCLEAIRE**  
**A BASE DE PALLADIUM**

## I-Synthèse du complexe de départ [PdCl<sub>2</sub> (PhCN)<sub>2</sub>]

Le complexe plan carré bis(benzonitrile) dichloro-palladium est facilement préparé avec un bon rendement par chauffage du complexe mononucléaire PdCl<sub>2</sub>, en suspension dans du benzonitrile (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN) comme solvant. Le ligand se coordine par le doublet libre de l'azote sur l'atome de palladium[1]

Dans un ballon de 100 mL, introduire 1g de PdCl<sub>2</sub> et 40 mL de benzonitrile utilisé comme solvant et réactif (solvolysé). Le solide doit être dissous complètement. On chauffe à reflux dans un bain d'huile avec agitation, à une température de 110°C maintenue par un thermocouple pendant une 1/2 heure. On obtient une solution limpide de couleur marron, on filtre à chaud dans une fiole, on met le filtrat dans un bain de glace pour faire précipiter le produit obtenu. Ce produit est récupéré après une deuxième filtration sous atmosphère d'argon dans un verre fritté, puis lavé à plusieurs reprises avec de l'hexane (75 mL). La filtration suivie d'un séchage sous vide, donne un rendement presque quantitatif (90%)

On obtient un complexe sous forme d'une poudre marron jaunâtre, stable à l'air et soluble dans les solvants polaires. La configuration la plus adoptée par ce complexe est la géométrie *trans*alors que son homologue à base de platine peut avoir une géométrie *cis* ou *trans*. (Schéma 1)

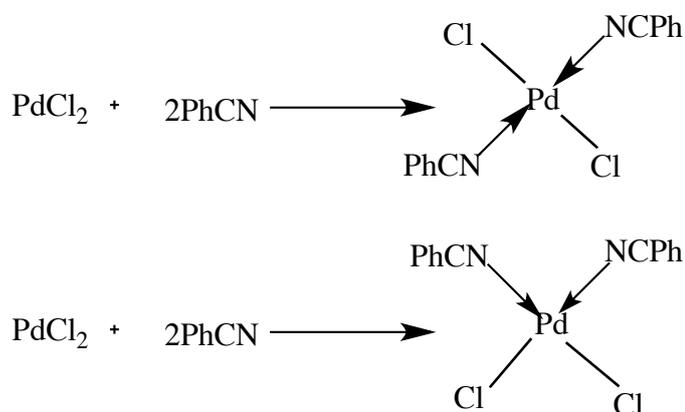


Schéma 1 : Synthèse du complexe de départ [PdCl<sub>2</sub> (PhCN)<sub>2</sub>]

L'intérêt du composé PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub> est la labilité relative du groupement PhCN qui permet des réactions de substitution par des coordinats plus basiques tels que PR<sub>3</sub>, cod ou AsPh<sub>3</sub>.

## Chapitre II Synthèse de complexe mononucléaire a base de palladium

Dans ce chapitre on a visé un but bien précis, c'est de préparer un complexe plan-carré à base de palladium, en partant du complexe de départ  $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ , par substitution d'un ou des deux groupements benzonitrile par différents types de ligands: La tri-*m*-tolylphosphine dans un premier temps ce qui nous a conduit à un nouveau polymorphe du  $\text{PdCl}_2$  ( $m\text{-CH}_3\text{PPh}_3$ )<sub>2</sub> ensuite en deuxième lieu avec un ligand à base de silicium la diphenylsilane conduisant à un nouveau composé ethersilylé  $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Si}_3$

On a pu obtenir des produits sous forme de poudre. Des recristallisations sur ces poudres ont permis l'obtention de cristaux exploitables qui ont fait l'objet d'études structurales par diffraction RX.

## II-Synthèse et étude structurale du *trans*-[PdCl<sub>2</sub> (*m*-CH<sub>3</sub>PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Les complexes à base de palladium, tels que [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][2], ont été mis en évidence et étudiés depuis longtemps. Vu leur grande réactivité, ces composés ont été rapidement utilisés comme précurseurs dans divers réactions en chimie organométallique et en catalyse homogène [3], ceci est dû aux propriétés stériques et électroniques caractéristiques des ligands phosphine tertiaires. Ils permettent de stabiliser des métaux de transition dans des degrés d'oxydation les plus divers. Les complexes à base de phosphines tertiaires sont les catalyseurs actifs dans les processus tels que l'hydrogénation des aldéhydes et cétones aromatiques ou la carbonylation des liaisons métal-méthyle, et sont en tant qu'agents thérapeutiques dans les médicaments anti cancer[4].

La tri-*m*-tolylphosphine constitue avec l'atome du palladium un complexe simple, qui est intéressant en tant que précurseurs catalytiques les plus souvent rencontrés pour la réaction de Heck[5]

Quand on compare les propriétés de certaines phosphines très voisines d'un point de vue structural, on se rend compte que les propriétés qu'elles induisent au niveau de leurs complexes sont parfois différentes.

### II-1-Synthèse

A partir du complexe de départ [PdCl<sub>2</sub> (PhCN)<sub>2</sub>] (0.1g, 0.212 mmol, 1eq) dans 15 ml de toluène fraîchement distillé avec la tri *m*-tolylphosphine (0.128g, 0.424 mmol, 2eq) qui se présente sous forme d'une poudre blanche fine[6] dans 10ml de toluène (Schéma 2) sous agitation à température ambiante pendant la nuit sous atmosphère inerte d'azote(94.38 %)

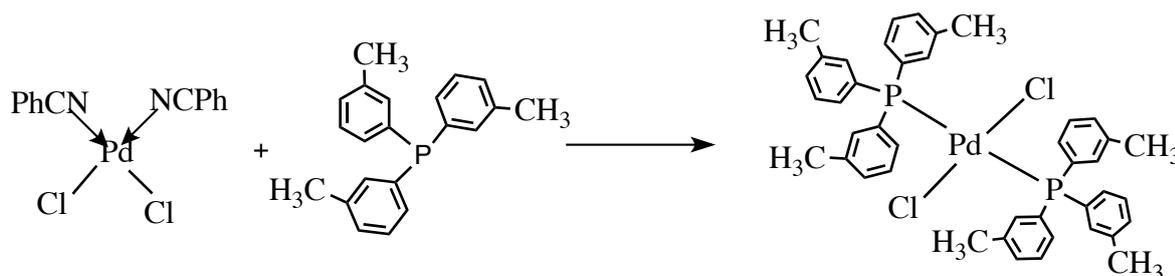


Schéma 2 : Synthèse du *trans*-[PdCl<sub>2</sub> (*m*-CH<sub>3</sub>PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

On obtient un complexe sous forme d'une poudre de couleur beige, stable à l'air,

## Chapitre II Synthèse de complexe mononucléaire a base de palladium

très soluble dans le DCM à froid et peu soluble dans les autres solvants THF, acétone... Après plusieurs essais, la recristallisation a été effectuée par diffusion d'un solvant apolaire, l'hexane dans une solution de dichlorométhane (polaire) en vue d'obtenir des monocristaux pour une analyse structurale par diffraction des Rayons X. On obtient des cristaux de couleur jaune pâle

### II-2-Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal

#### II-2-1 Enregistrement des intensités :

La collecte des données a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles de type Bruker APEXII [7], équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD sur monocristal, en utilisant la radiation  $K\alpha$  de Mo ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) et d'un monochromateur à lame de graphite, selon le mode de balayage  $\omega/2\theta$ .

#### II-2-2 Résolution et affinement de la structure :

La structure a été résolue par la méthode directe au moyen de l'ensemble des programmes du logiciel Olex2 [8]. L'affinement final du modèle structural est effectué par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELX 2014 [9], en considérant les facteurs d'agitation thermiques isotropes des atomes d'hydrogène, contrairement aux autres atomes qui sont définis comme anisotropes. Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement et d'affinement sont reportées dans le tableau 1.

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes, les distances et les angles de liaisons sont consignés dans l'annexe 1

## Chapitre II Synthèse de complexe mononucléaire a base de palladium

Tableau 6 Données cristallographiques du complexe *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(*m*-CH<sub>3</sub>PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

<b>Formule chimique</b>	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>2</sub> Pd <sub>0.50</sub>
<b><i>M</i>(g.mol<sup>-1</sup>)</b>	393.00
<b>Système cristallin, groupe d'espace</b>	Triclinic, <i>P</i> -1
<b>Temperature (K)</b>	150
<b><i>a</i>, <i>b</i>, <i>c</i> (Å)</b>	10.1936 (9), 10.4239 (9), 11.160 (1)
<b><math>\alpha</math>, <math>\beta</math>, <math>\gamma</math> (°)</b>	107.572 (3), 114.429 (3), 102.743 (3)
<b><i>V</i> (Å<sup>3</sup>)</b>	944.27 (15)
<b><i>Z</i></b>	2
<b>Type de radiation</b>	Mo <i>K</i> $\alpha$
<b><math>\mu</math>(mm<sup>-1</sup>)</b>	0.75
<b>Taille du cristal (mm)</b>	0.35 × 0.30 × 0.20
<b><i>R</i><sub>int</sub></b>	0.043
<b><i>R</i>[<i>F</i><sup>2</sup> &gt; 2<math>\sigma</math>(<i>F</i><sup>2</sup>)], <i>wR</i>(<i>F</i><sup>2</sup>), <i>S</i></b>	0.039, 0.103, 1.08

### II-2-3-Etude structurale du complexe *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(*m*-CH<sub>3</sub>PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

L'unité asymétrique du complexe étudié correspond seulement à la moitié du complexe final (Figure 1), elle est constituée d'un ion métallique Pd(II) lié à un atome de chlore et à une seule *m*-tolylphosphine, cette unité permet de générer un complexe mononucléaire de formule *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(*m*-CH<sub>3</sub>PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] d'une géométrie " plan-carré" avec une configuration *trans*. La structure cristalline montre qu'aucune molécule de solvant de recristallisation n'entre dans l'édifice cristallin.

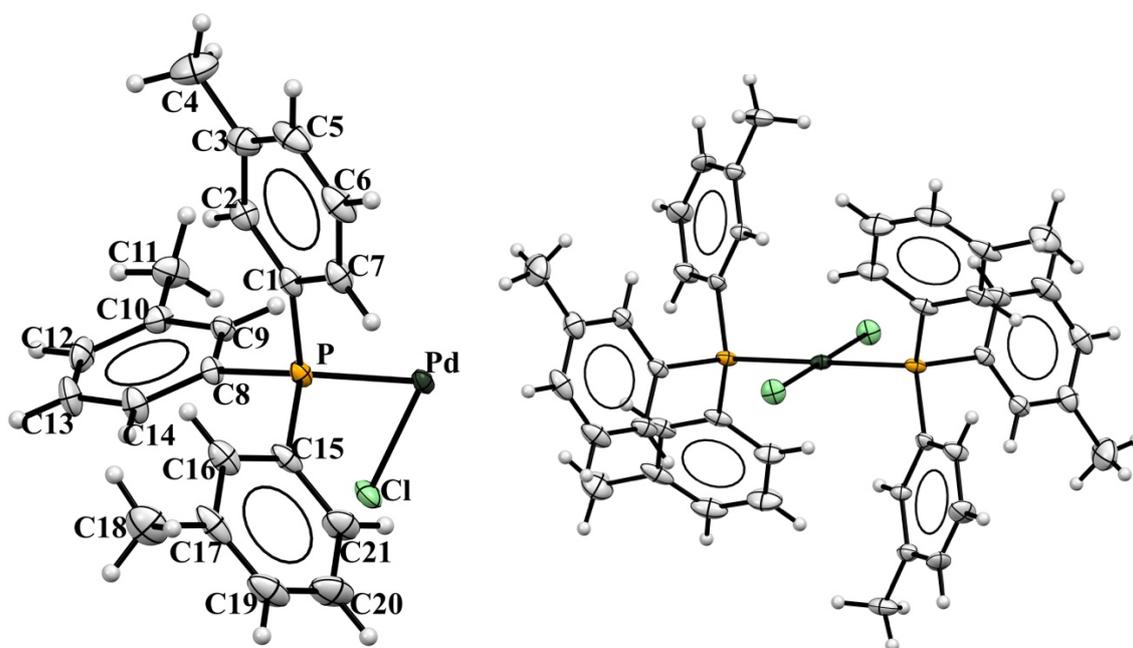


Figure 1 : Ortep-3 [10] Unité assymétrique du  $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\text{m-CH}_3\text{PPh}_3)_2]$  et entité mononucléaire

Code de symétrie  $-x, -y, -z$

Notre composé se présente sous forme d'un complexe mononucléaire. L'atome de palladium de ce complexe est tetracoordiné (Figure 2) entouré par deux atomes de chlore et deux atomes de phosphore ce qui donne lieu à une géométrie plan carré. Le complexe, est un nouveau polymorphe du même composé déjà décrit par R. Meijboom et *coll*[11]

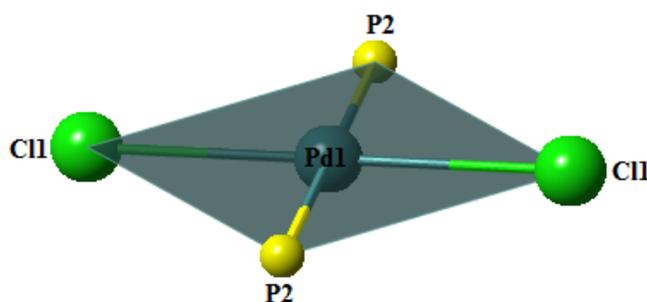


Figure 2 : Plan carré autour de l'ion  $\text{Pd(II)}$

Les distances Pd-Cl sont dans l'intervalle 2.270- 2.460Å, ce qui est comparable aux valeurs rapportées dans la littérature pour les complexes mononucléaires à base de palladium (2.301Å) et également comparable à celles des complexes

## Chapitre II Synthèse de complexe mononucléaire a base de palladium

mononucléaire à base de platine. La distance Pd-P est de 2.259Å, elle est inférieure à celle donnée par la littérature pour les complexes de palladium préparé par L.J.Farrujia (2.362Å) et à celle du complexe du platine mononucléaire (2.308-2.3105Å) [12-19] (Tableau 2)

Tableau 7 Longueurs de liaisons et angles

Distances (Å)		Angles (°)	
Pd(1) - Cl(1)	2.2887(10)	Cl(1) - Pd(1) - P(2)	87.90(3)
Pd(1) - P(2)	2.3250(9)	P(2) - Pd(1) - Cl(1)	92.10(3)
		P(2) - Pd(1) - P(2)	180.00
		Cl(1) - Pd(1) - Cl(1)	180.00

L'empilement cristallin se présente sous forme de chaînes de monomère qui s'enfilent le long de la rangée [100] et à  $b=1/2$  (Figure 3)

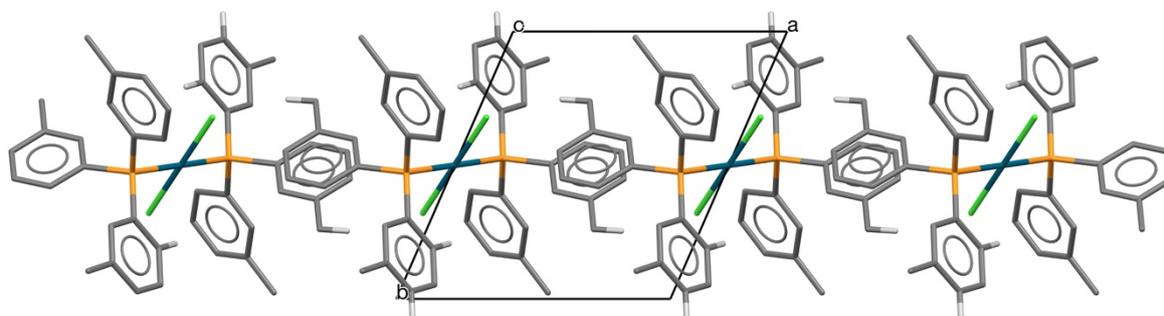


Figure 3 Représentation de la structure cristalline selon le plan(a,c)

Une projection de l'empilement cristallin dans le plan (b,c) (Figure 4) montre que les plan carrés de coordination sont isolés et forment des chaînes simples qui se déploient le long de l'axe c

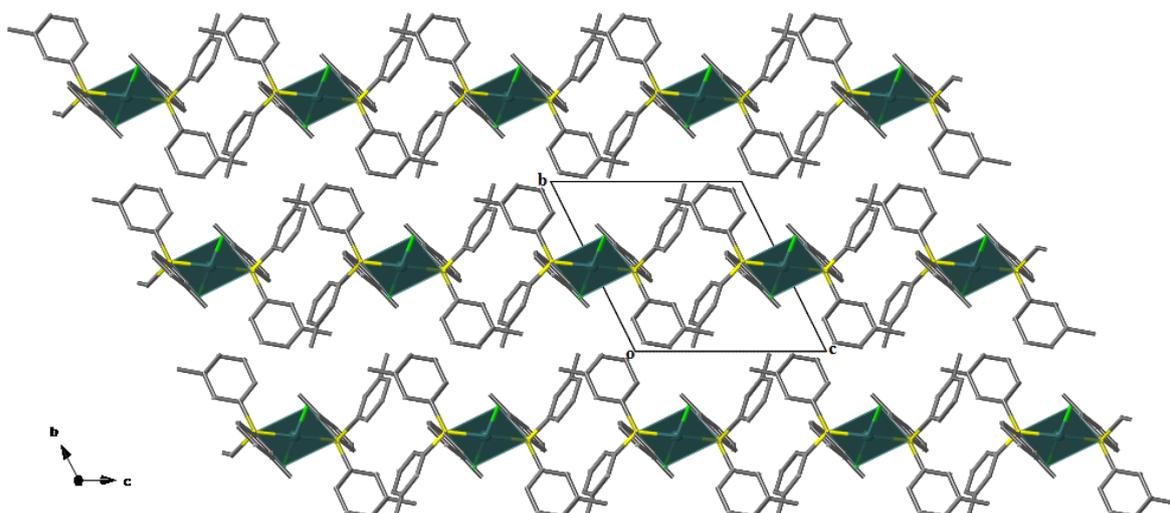


Figure 4 : Enchainement des plan carrés dans le complexe  $trans-[PdCl_2(m-CH_3PPh_3)_2]$

#### II-2-4-Liaison hydrogène

Le  $trans-[PdCl_2(m-CH_3PPh_3)_2]$  établit six liaisons hydrogènes dont une seule intramoléculaire de type C-H...Cl et cinq liaisons intermoléculaire, deux de type C-H...Cl (Figure 4) et trois de type C-H... $\pi$  (Figure 5,6)

Les valeurs des distances et des angles de ces six liaisons sont regroupés dans le tableau 3

Tableau 3: liaisons hydrogènes dans le complexe  $trans-[PdCl_2(m-CH_3PPh_3)_2]$

D - H...A	D - H(Å)	H...A(Å)	D...A (Å)	D - H...A(°)
C(9)-H(9)...Cl(1)	0.95	2.83	3.471(4)	126
C(11)-H(11)...Cl(1) <sup>i</sup>	0.95	2.75	3.529(5)	139
C(20)-H(20A)...Cl(1) <sup>ii</sup>	0.98	2.77	3.725(5)	164
C(20)-H(20C)...Cg(3) <sup>iii</sup>		2.91	3.559(4)	124
C(13)-H(13A)...Cg(3) <sup>iv</sup>		2.98	3.944(5)	168
C(17)-H(17)...Cg(1) <sup>v</sup>		2.72	3.575(5)	149
<b>Codes de symétrie</b> : i : 2-x,2-y,2-z ; ii : 1-x,1-y,2-z ; iii : 1-z,1-y,2-z ; iv : 1-x,1-y,1-z ; v : 1-x,1-y,1-z				
<b>Cg(1)</b> : C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5)-C(7)				
<b>Cg(3)</b> : C(15)-C(16)-C(17)-C(18)-C(19)-C(21)				

## Chapitre II Synthèse de complexe mononucléaire a base de palladium

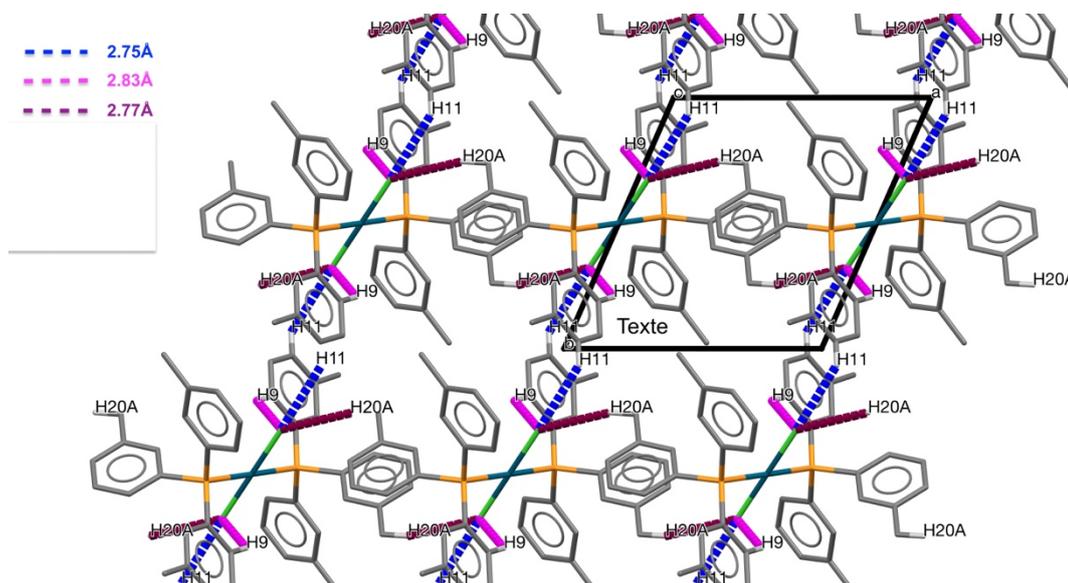


Figure 4 : Réseau de liaisons de type C-H...Cl dans le complexe  $\text{trans-[PdCl}_2(\text{m-CH}_3\text{PPh}_3)_2]$

La présence de ces liaisons hydrogènes renforce l'empilement cristallin et assure la tridimensionnalité de la structure. La jonction entre les monomères appartenant à deux chaînes différentes est assurée via la combinaison des trois liaisons de type C-H... $\pi$  suivant [101] et [010]

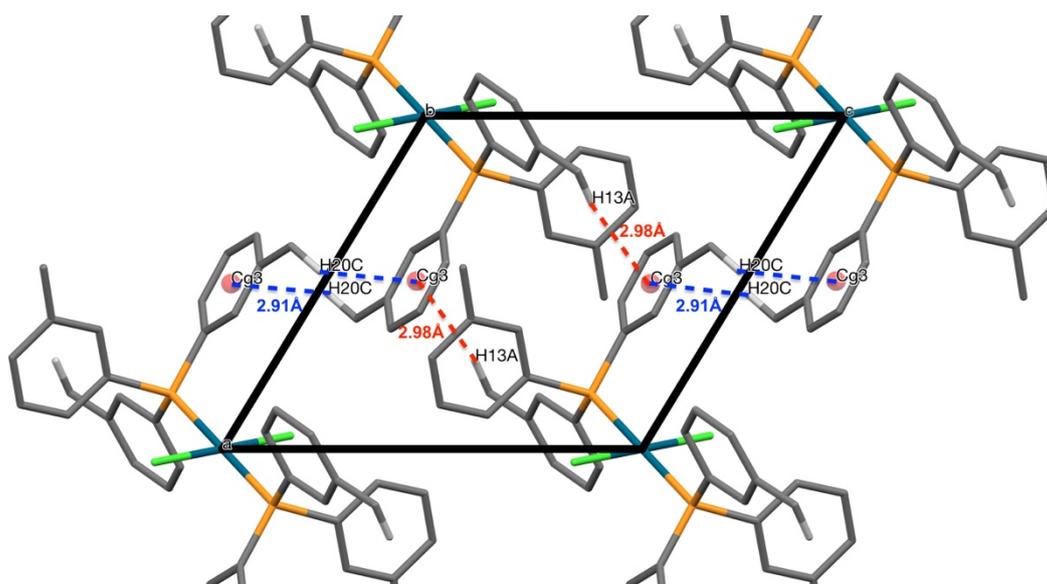


Figure 5

## Chapitre II Synthèse de complexe mononucléaire a base de palladium

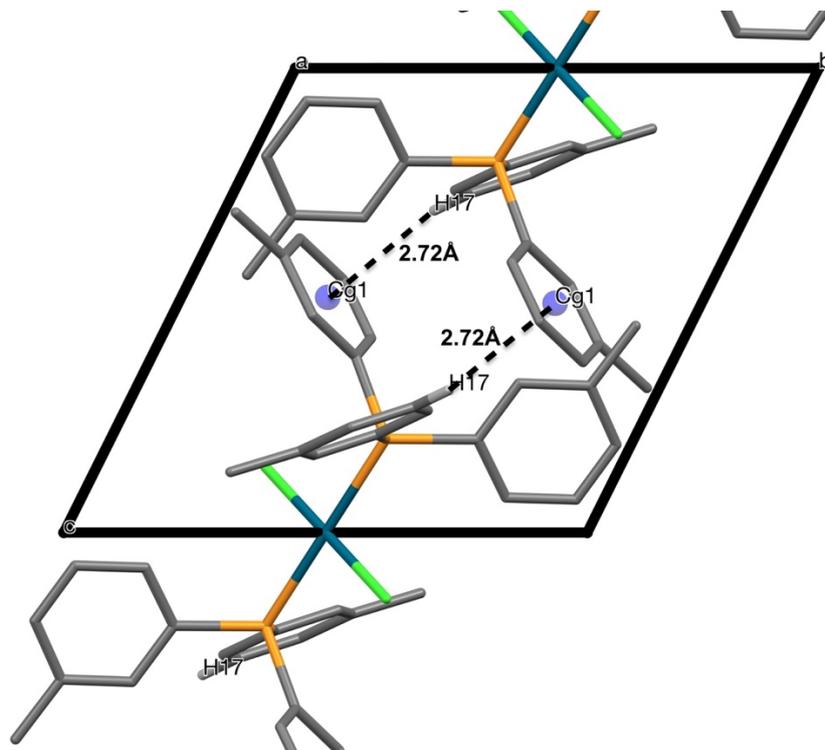


Figure 6 : Interactions intermoléculaires de type C-H... $\pi$  dans le complexe *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(*m*-CH<sub>3</sub>PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

### III-Synthèse et étude structurale d'un nouvel ethersilylé $C_{36}H_{30}O_3Si_3$

Adschiri et Arai[20] ont été les premiers à mettre en œuvre la synthèse hydrothermale en conditions supercritiques dans les années 1990. De nombreux articles ont été publiés depuis afin de montrer les avantages de ce type de synthèse pour le développement de matériaux nanostructurés fonctionnels [21] et leur utilisation dans des domaines tels que les applications biomédicales[22,23] ou la catalyse [24,25].

La synthèse par voie hydrothermale ou solvothermale est un procédé en milieu fluide de type liquide aqueux ou non aqueux typiquement effectué dans des autoclaves en téflon scellés et chauffés dans la gamme de température (120 à 200°C) sous pression. Cette voie de synthèse a pour objectif d'augmenter la réactivité entre un précurseur sous forme particulaire et un fluide (solide/liquide) qui sous l'effet de la température en milieu confiné va s'expandre et donc générer une pression. La réactivité sera maîtrisée par les paramètres pression et température. Il est ainsi possible par exemple de faire croître des cristaux de grandes tailles qu'il serait impossible d'obtenir à la même température à pression ambiante, ces mêmes cristaux ne pouvant être obtenus par les techniques classiques de croissance étant donné la présence de polymorphes.

La synthèse hydro(solvo)thermale est la technique qui a été utilisée pour l'élaboration de l'ethersilylé qui fait l'objet de cette étude le **-2,4,6-hexaphényl-1,3,5, -trioxatrisilinane**

#### III-1-Synthèse

Dans un autoclave, en téflon on introduit le complexe de départ [ $PdCl_2(PhCN)_2$ ] (0.1g, 0.212mmol, 1eq), on a essayé de préparer d'autres complexes par substitution d'un ou des deux ligands benzonitriles par différents ligands à base de silicium par voie solvothermale. Nous avons choisi à cet effet le **diphényl silane** (0.11g, 0.424mmol, 2eq) qui se présente sous forme d'une poudre blanche fine La réaction est conduite dans le toluène, donne un rendement de (75%)(Schéma 3). Le but étant d'obtenir un nouveau complexe plan carré à base de palladium

## Chapitre II Synthèse de complexe mononucléaire a base de palladium

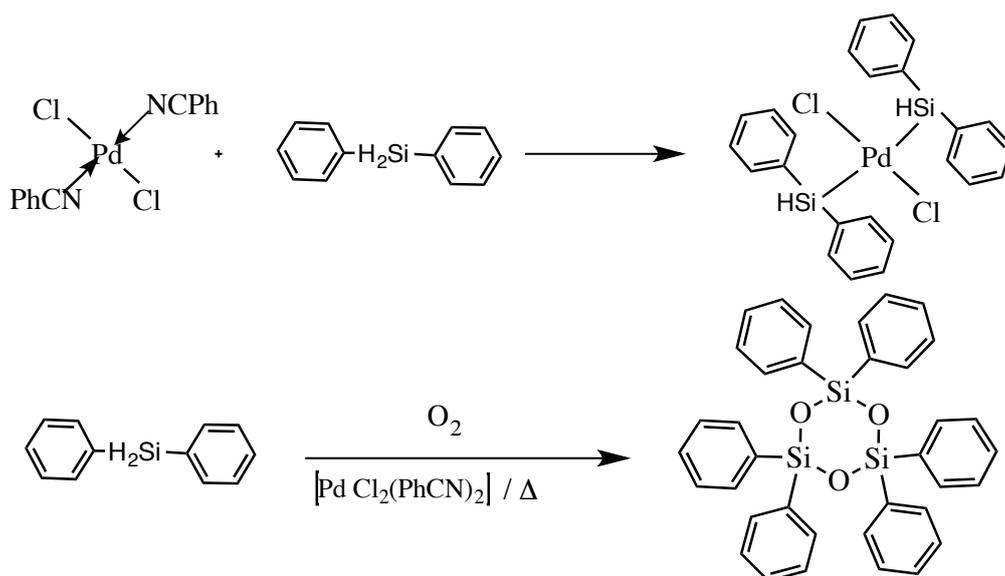


Schéma3 : Synthèse du  $C_{36}H_{30}O_3Si_3$

Après refroidissement de l'autoclave, la solution mère initialement marron donne une poudre cristalline de couleur noire qui après lavage donne des monocristaux marrons qu'on a pu isoler et identifier. L'étude par diffraction des rayons X de la structure a montré qu'on a obtenu un éthersilyle le  $C_{36}H_{30}O_3Si_3$

### III-2-Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal

#### III-2-1 Enregistrement des intensités :

La collecte des données a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles de type Bruker APEXII [7], équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD sur monocristal, en utilisant la radiation  $K\alpha$  de Mo ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) et d'un monochromateur à lame de graphite, selon le mode de balayage  $\omega/2\theta$ .

#### III-2-2 Résolution et affinement de la structure :

La structure a été résolue par la méthode directe au moyen de l'ensemble des programmes du logiciel Olex2 [8]. L'affinement final du modèle structural est effectué par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELX 2014 [9], en considérant les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes d'hydrogène, contrairement aux autres atomes qui sont définis comme anisotropes. Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement et d'affinement sont reportées dans le tableau 4

## Chapitre II Synthèse de complexe mononucléaire a base de palladium

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes, les distances et les angles de liaisons sont consignés dans l'annexe 2

Tableau 4 :Données cristallographiques du  $C_{36}H_{30}O_3Si_3$

<b>Formule chimique</b>	$C_{36}H_{30}O_3Si_3$
<b><math>M(g \cdot mol^{-1})</math></b>	615.71
<b>Système cristallin, groupé d'espace</b>	Orthorhombic, $P2_12_12_1$
<b>Temperature (K)</b>	296
<b><math>a, b, c</math> (Å)</b>	10.1129 (4), 15.8293 (6), 20.2469 (7)
<b><math>\alpha, \beta, \gamma</math> (°)</b>	90, 90, 90
<b><math>V</math> (Å<sup>3</sup>)</b>	3241.1 (2)
<b><math>Z</math></b>	4
<b>Type de radiation</b>	Mo $K \alpha$
<b><math>\mu</math> (mm<sup>-1</sup>)</b>	0.47
<b><math>R_{int}</math></b>	0.037
<b><math>R[F^2 &gt; 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S</math></b>	0.085, 0.270, 1.05

### III-2-3 : Etude structurale du $C_{36}H_{30}O_3Si_3$

L'analyse structurale des cristaux de couleur marron, montre que l'unité assymétrique est constituée d'un cycle à six, trois atomes d'oxygènes alternés par trois atomes de silicium qui sont liés chacun à deux cycles benzylques (figure 7)

## Chapitre II Synthèse de complexe mononucléaire a base de palladium

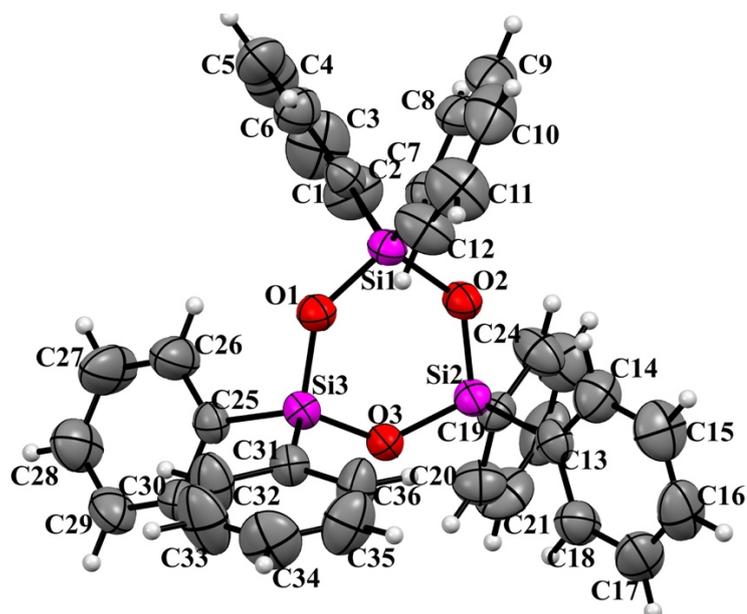


Figure 7 : L'unité assymétrique du  $C_{36}H_{30}O_3Si_3$

L'ethersilylé s'est formé après réaction de déshydrogénation du ligand catalysée par le complexe de palladium, les atomes d'oxygène provenant plus probablement de l'air que de l'eau résiduelle du solvant non séché. sur chaque atome de silicium on retrouve les deux phenyl du ligand de départ.

Les distances Si-O sont de l'ordre de  $1.633\text{\AA}$  et les angles Si-O-Si de  $132.2^\circ(4)$  (Tableau 5). Ces valeurs sont en accord avec celles observées dans la littérature [25,26] avec un environnement tétraédrique autour de chaque atome de silicium (Figure 8)

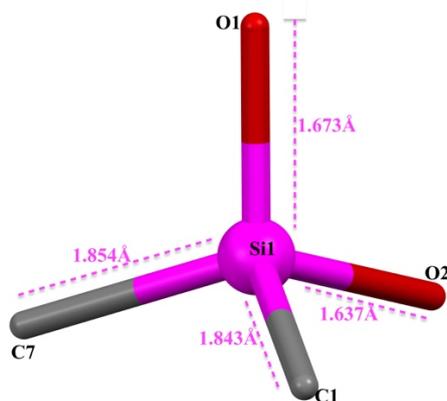


Figure 8 : Sphère de coordination de l'atome de Si

## Chapitre II Synthèse de complexe mononucléaire a base de palladium

Tableau 5: Valeurs des angles et des longueurs de liaisons de la sphère de coordination du  $C_{36}H_{30}O_3Si_3$

Distances (Å)		Angles (°)	
Si(1) - O(1)	1.637(3)	O(1) - Si(1) - O(2)	106.69(13)
Si(1) - O(2)	1.637(3)	O(2) - Si(2) - O(3)	107.51(13)
Si(2) - O(2)	1.634(2)	O(1) - Si(3) - O(3)	106.07(14)
Si(2) - O(3)	1.639(3)	Si(1) - O(1) - Si(3)	133.36(17)
Si(3) - O(1)	1.644(2)	Si(1) - O(2) - Si(2)	132.38(17)
Si(3) - O(3)	1.640(3)	Si(2) - O(3) - Si(3)	132.68(16)

L'empilement cristallin est formé de chaînes en forme de zig zag le long de l'axe cristallographique b alternés à  $a = 1/4$  et  $a = 3/4$  en positions spéciales 'x, y, z' '-x+1/2, -y, z+1/2' '-x, y+1/2, -z+1/2' 'x+1/2, -y+1/2, -z' (Figure 9)

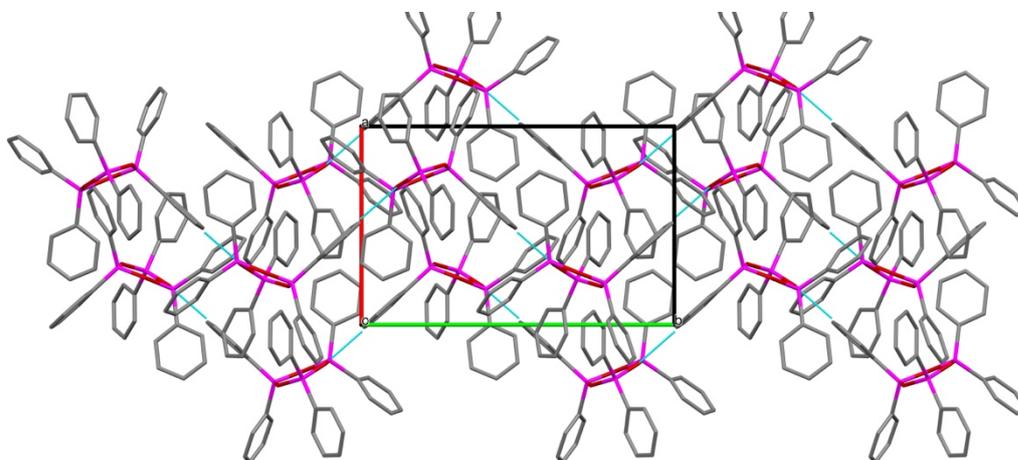


Figure 9 : Empilement cristallin du  $C_{36}H_{30}O_3Si_3$ . (Les atomes d'hydrogène sont omis pour des raisons de clarté).

Les tétraèdres dans le composé  $C_{36}H_{30}O_3Si_3$  sont connectés par les sommets O1, O2 et O3. Ces polyèdres se regroupent en trois tétraèdres isolés formant des files qui s'alignent le long de l'axe c (Figure 10)

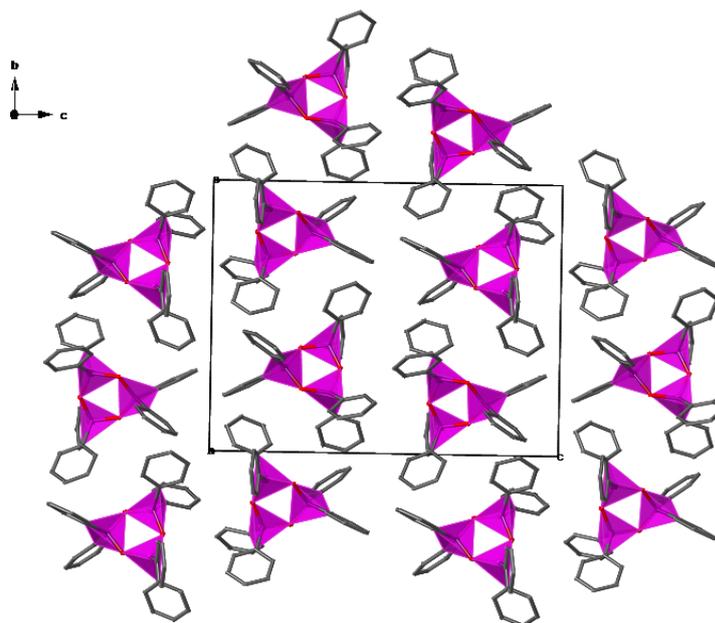


Figure 10 : Déploiement des polyèdres de coordination dans le composé  $C_{36}H_{30}O_3Si_3$

### III-2-4- Liaisons hydrogènes

Le 2,2,4,4,6,6-hexaphényl-2,4,6-trioxa-1,3,5-trisilinanep présente trois liaisons hydrogènes intermoléculaires, deux de type C-H... $\pi$ , où chaque molécule est liée à quatre autres molécules donnant des chaînes à  $c = 1/8, 3/8, 5/8$  et  $7/8$  (Figure 11). Il présente également hydrogènes intermoléculaire de type C-H...O, qui se déploient en chaînes parallèles à l'axe c (Figure 12)

Les valeurs des distances et des angles de liaisons de ces trois liaisons sont regroupés dans le tableau 6.

Tableau 6: liaisons hydrogènes dans le composé  $C_{36}H_{30}O_3Si_3$

D—H...A	D - H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D - H...A(°)
C(21)-H(21)...O(3) <sup>i</sup>	0.93	2.54	3.420(7)	159
C(4)-H(4)...Cg(4) <sup>ii</sup>		2.69	3.522(6)	149
C(35)-H(35)...Cg(5) <sup>iii</sup>		2.74	3.654(6)	167
<b>Codes de symétrie</b> : i : $1/2+x, 1/2-y, 2-z$ ; ii : $2-x, -1/2+y, 3/2-z$ ; iii : $1+x, y, z$				
<b>Cg(4)</b> C(13)-C(14)-C(15)-C(16)-C(17)-(18)				
<b>Cg(5)</b> C(19)-C(20)-C(21)-C(22)-C(23)-C(24)				

## Chapitre II Synthèse de complexe mononucléaire a base de palladium

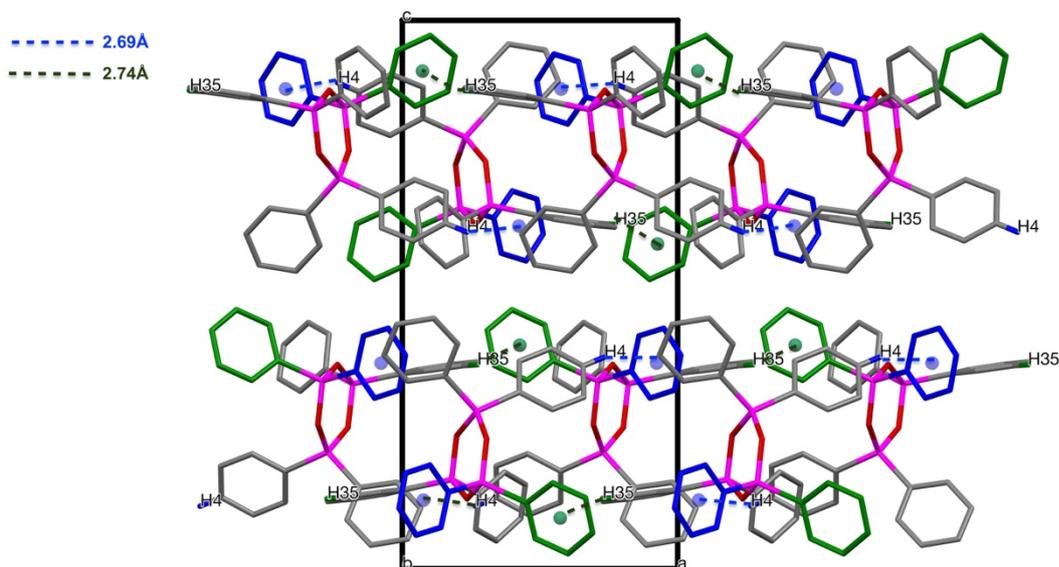


Figure 11 : Réseau de liaisons hydrogène de type C-H... $\pi$

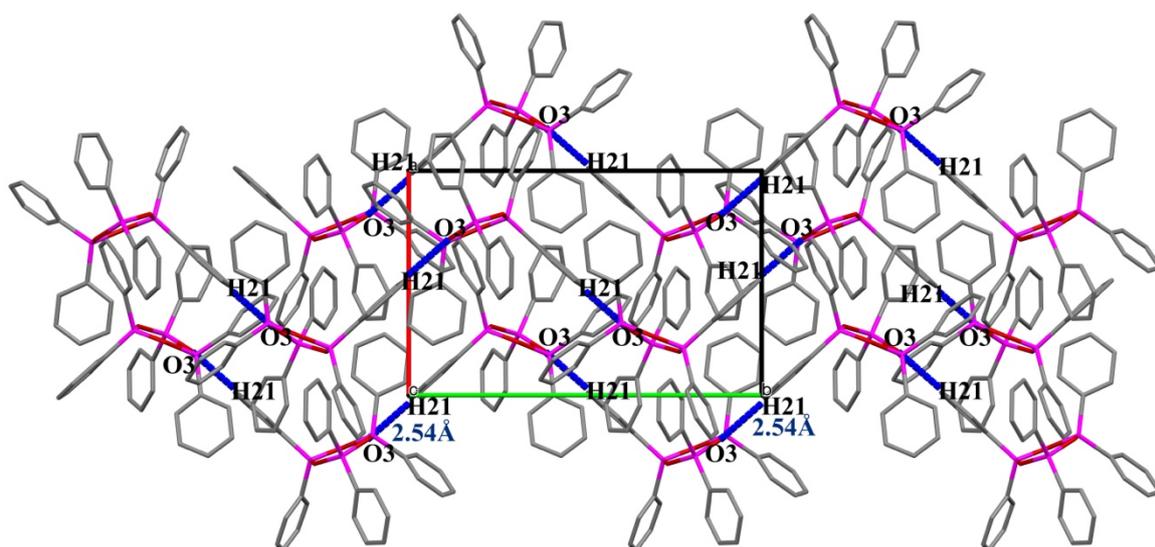


Figure 12: Réseau de liaisons hydrogène type C-H...O

La présence de ces liaisons hydrogène renforce l'empilement cristallin et assure la tridimensionnalité de la structure

### IV-Conclusion

Dans ce deuxième chapitre nous nous sommes intéressés aux complexes mononucléaires à base de palladium.

Nous avons synthétisé et caractérisé par diffraction des rayons X le premier complexe mononucléaire qui est le *trans*-[PdCl<sub>2</sub> (m-CH<sub>3</sub>PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], l'atome de palladium est relié par deux atomes de chlore. La sphère de coordination du métal est complétée par les deux tri-*m*-tolylphosphine, ce qui donne une coordination quatre. Chaque atome de palladium compte 16 électrons.

L'étude cristallographique, réalisée sur des cristaux obtenus par lente diffusion d'hexane dans une solution du complexe dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, montre que ce complexe a une configuration *trans*, cette structure est tout à fait différente de celle obtenue généralement avec les éléments du groupe dix qui donnent les complexes mononucléaires du type MCl<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (M = Pd, Pt, Ni). Ces complexes mononucléaires ont une géométrie *trans*. On a pu aboutir à la géométrie "plan carré" idéale autour des atomes de palladium.

Toujours dans le but de synthétiser un complexe mononucléaire plan carré à base de palladium avec comme ligand le diphenylsilane dans des conditions de température et de pression très élevées dans un autoclave en teflon avec le toluène comme solvant, nous avons obtenu des cristaux marron. Après étude cristallographique, ce composé s'est révélé être un nouvel ethersilylé C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> qui présente des similitudes avec les ethers couronnes. L'utilisation du complexe de départ s'est révélée intéressante dans la mesure où ce dernier semble se comporter comme un catalyseur efficace dans la réaction de déshydrogénation du diphenylsilane, menant à un ethersilylé de structure plane cyclique.

## Chapitre II Synthèse de complexe mononucléaire a base de palladium

### V-Références

- [1] : J.R.Holden, N.C.Baenziger, *Acta Crystallographica*, 9(1956) 194a
- [2] :V.G.Andrianov, I.S.Akhrem, N.M.Chistovalova, Yu.T.Struchkov, *ZhurnalStrukturnoiKhimii*, 17(1976) 135
- [3] : G. O Spessard, G. L. Miessler, *OrganometallicChemistry*(1996)131– 135.
- [4] : R. F. Heck, *Palladium Reagents in OrganicSyntheses*, (1985)Wiley-VCH
- [5] : Leznoff, D. B., Rancurel, C., Sutter, J., Rettig, S. J., Pink, M. & Kahn, O. *Organometallics*, 18, (1999). 5097–5102.
- [6] : Meijboom, R., Muller, A. &Roodt, A. *Acta Cryst. E*61. (2005). m699-m701.
- [7] : Bruker (2006). APEX2 and SAINT.Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [8] :Dolomanov, O.V.;Bourhis, L.J.; Gildea, R.J.; Howard, J.A.K.; Puschmann, H., *J. Appl. Cryst.*, 42(2009). 339-341
- [9] :Sheldrick, G.M*ActaCryst. C*71. (2015)., 3-8.
- [10] :L.J. Farrugia. *J. Appl. Cryst.*, 45, (2012). 849–854
- [11] :Ferguson, G., McCrindle, R., McAlees, A. J., &Parvez, M.. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 38(1982) 2679–2681.
- [12] :ReinoutMeijboom, Alfred Muller and Andreas Roodt *Acta CrystE*62. (2006)., m1603–m1605
- [13] :Vladimir V. Grushin, and Howard Alper*Chem. Rev*, 94 (1994) 1047–1062
- [14] :Christine M. DiMeglio, Linda A. Luck, Christopher D. Rithner, Arnold L. Rheingold, Wendy L. Elcesser, John L. Hubbard, and C. Hackett. Bushweller *J. Phys. Chem*, 94 (1990) 6255–6263
- [15] :Meij, A. M. M., Otto, S., &Roodt, A. *InorganicaChimica Acta*, 358(2005)1005–1011.
- [16] :DB Leznoff, C Rancurel, JP Sutter, SJ Rettig*Organometallics*,18 (1999) 5097–5102

## Chapitre II Synthèse de complexe mononucléaire a base de palladium

- [17] :S. Kim, J Jackiw, E Robinson, KS Schanze*Macromolecules*, 31 (1998) 964–974
- [18] :Andrew D. Burrows Mary F. Mahon and Mark T. Palmer*J. Chem. Soc., Dalton Trans.*(2000) 1669-1677
- [20] :T.Aschiri, K. Kanazawa, and K. Arai, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 1019-1024
- [21] :A. William . S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature* (2002)416, 304
- [22] : M. Yoshimura and K. Byrappa *J. Mater. Sci.*,43(2008) 2085-2103.
- [23] : H. Hayashi, K. Torii, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3671– 3676
- [24] : H. Cui ,M.Zayat , D. Levy *The Journal of Physical Chemistry* . 48(2006) 24305-24310
- [25] : J. A. Bnrth, A. Leipzi. *Z anorg. allg. Chem.* i02(1983),55-60
- [26] :F.Yagihashi, M. Igarashi, Y.Nakajima*Organometallics*, 33 (2014)6278–6281

## **Chapitre III**

### **Synthèse de complexes mononucléaire et dinucléaire base de platine**

## I-Synthèse du complexe de départ le *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>]

Le complexe plan-carré [PtCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>] est obtenu à partir du complexe mononucléaire PtCl<sub>2</sub>, en présence de benzonitrile. Ce dernier se coordine sur l'atome de platine, grâce au doublet libre de l'azote

Dans un ballon de 100 mL, on introduit 1 g de PtCl<sub>2</sub> et 50 ml de benzonitrile (il y a dissolution complète du solide) puis on porte à reflux le mélange réactionnel (110°C) maintenue par un thermocouple (Schéma1), on laisse sous agitation durant ½ heure, on obtient une solution limpide jaune. On filtre à chaud dans une fiole, on met l'eren contenant le filtrat dans un bain de glace. Un solide se forme il est alors filtré sous atmosphère d'argon, lavé avec de l'hexane, puis séché sous vide. On obtient le complexe attendu avec un rendement de (80%) C'est un complexe stable qu'on obtient sous forme d'une poudre jaune, stable à l'air, soluble dans le THF et le toluène, sa température de fusion est de 222°C.



Schéma1 : Synthèse du [PtCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>]

L'intérêt de ce complexe est qu'il présente des ligands benzonitriles labiles ce qui les rend aptes à subir des réactions de substitution par d'autres ligands possédant un caractère nucléophile plus prononcé, (PR<sub>3</sub>, AsR<sub>3</sub>, SbR<sub>3</sub>, amines,...).(Schéma2)

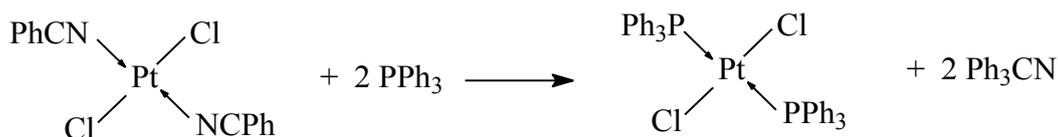


Schéma 2 : Réaction de substitution

Le complexe plan-carré [PtCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>], existe sous forme de deux isomères [1] l'isomère *cis* (Figure1) et l'isomère *trans* (Figure2)

### Chapitre III Synthèse de complexes mononucléaire et dinucléaire base de platine

L'analyse par diffraction des RX des cristaux jaunes du complexe préparé montre qu'il est de configuration *cis*

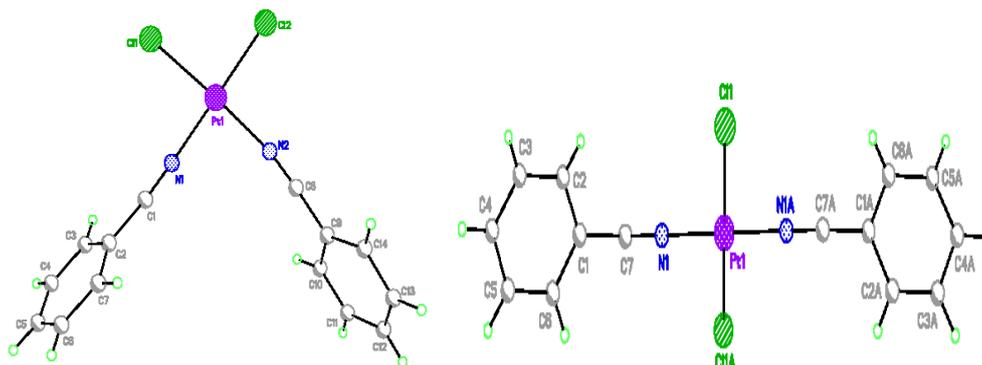


Figure1 isomère *cis* du  $[PtCl_2(PhCN)_2]$

Figure2 Isomère *trans* du  $[PtCl_2(PhCN)_2]$

Les données cristallographiques sont reportées dans le tableau 1

Tableau1 Données cristallographiques du complexe  $[PtCl_2(PhCN)_2]$

Complexe	<i>cis</i> - $[PtCl_2(PhCN)_2]$	<i>trans</i> - $[PtCl_2(PhCN)_2]$
Formule	$C_{14}H_{10}N_2Cl_2Pt$	$C_{14}H_{10}N_2Cl_2Pt$
M (g.mol <sup>-1</sup> )	470.986	470.986
Système cristallin	monoclinique	triclinique
Groupe d'espace	P 2 <sub>1</sub> /c	P -1
a (Å)	9.856(3)	5.806(2)
b (Å)	11.820(4)	8.401(4)
c (Å)	13.420(4)	8.638(4)
α (°)	90	117.14(3)
β (°)	103.32(2)	95.03(3)
γ (°)	90	92.92(3)



### II-1-Synthèse

Dans un tube Schlenk de 100 mL placé sous atmosphère inerte, on introduit 0.2 g de  $[\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$  ( $4.23 \cdot 10^{-4}$  moles) dissous dans 30 mL de toluène anhydre fraîchement distillé. On obtient une solution limpide jaune, puis on ajoute à température ambiante une solution de 0.411 g de  $(\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{AsPh}_2)$ , ( $8.45 \cdot 10^{-4}$  moles) dissous dans 5 mL de toluène (Schéma 4). La réaction est instantanée, un précipité blanc se forme, on filtre sous argon, puis lave à l'hexane et sèche sous vide. On obtient un rendement de (95%).

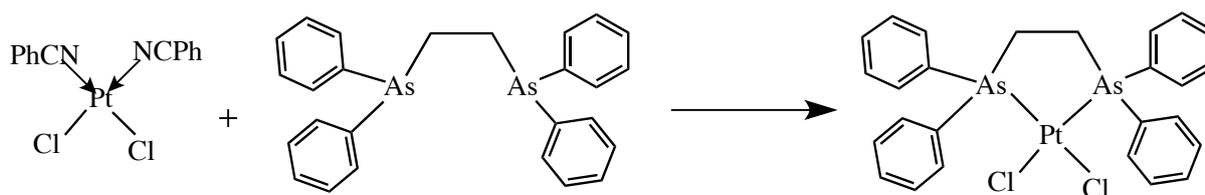


Schéma 4 Synthèse du  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{Ph}_2\text{As-CH}_2\text{-CH}_2\text{-AsPh}_2)]$

Le produit obtenu est stable à l'air, il se présente sous forme d'une poudre blanche. Les essais de recristallisation du complexe dans différents systèmes, par diffusion d'un non solvant (hexane) dans une solution de THF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  et Acétone à température ambiante et dans le THF à chaud, on a obtenu de beaux cristaux blancs de forme parallélépipédique, sauf pour l'acétone dans laquelle il est peu soluble.

### II-2-Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal

#### II-2-1 Enregistrement des intensités :

L'enregistrement des intensités diffractées par un cristal de couleur blanche ont été réalisés sur un diffractomètre automatique à quatre cercles ENRAF-NONIUS Mach3 [11] muni d'un détecteur bidimensionnel CCD, utilisant la radiation  $\text{K}\alpha$  du molybdène.

#### II-2-2 Résolution et affinement de la structure :

La structure cristalline a été résolue à l'aide de l'ensemble des programmes disponibles dans l'interface WinGX [12]. Le modèle structural a été déterminé à l'aide du programme Sir92 [13]. L'affinement final du modèle

### Chapitre III Synthèse de complexes mononucléaire et dinucléaire base de platine

structural est effectué par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL-97 [14]

Les données cristallographiques pour les deux complexes sont reportées dans le tableau 2

Tableau 2 Données cristallographiques du complexe *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>As-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-AsPh<sub>2</sub>)]

Complexe	<i>cis</i> -[PtCl <sub>2</sub> (Ph <sub>2</sub> As-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -AsPh <sub>2</sub> )].THF	<i>cis</i> -[PtCl <sub>2</sub> (Ph <sub>2</sub> As-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -AsPh <sub>2</sub> )]. CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Formule	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> As <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Pt.C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> As <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Pt.CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
M (g.mol <sup>-1</sup> )	794.95	810.88
Système cristallin	monoclinique	orthorhombique
Groupe d'espace	P 2 <sub>1</sub> /c	P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
a (Å)	12.471(3)	9.575(5)
b (Å)	15.975(2)	13.571(3)
c (Å)	15.623(4)	21.636(1)
α (°)	90	90
β (°)	106.728(6)	90
γ (°)	90	90

#### II-2-3 : Etude structurale des complexes *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>As-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-AsPh<sub>2</sub>)].THF(1-a) et *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>As-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-AsPh<sub>2</sub>)]. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(1-b)

La structure cristalline montre que chaque molécule de complexe est accompagnée par une molécule de solvant. Une molécule de tétrahydrofurane (THF) pour le premier complexe 1-a (Figure 3), et une molécule de dichlorométhane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) pour le deuxième complexe 1-b (Figure 4).

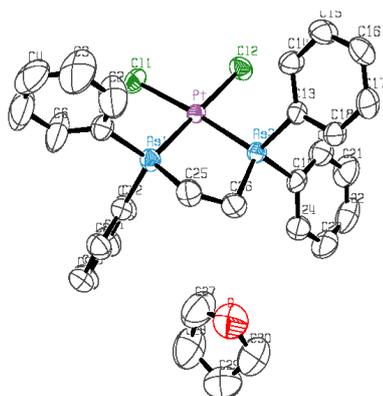


Figure 4 Diagramme ORTEP du *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>As-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-AsPh<sub>2</sub>)].THF

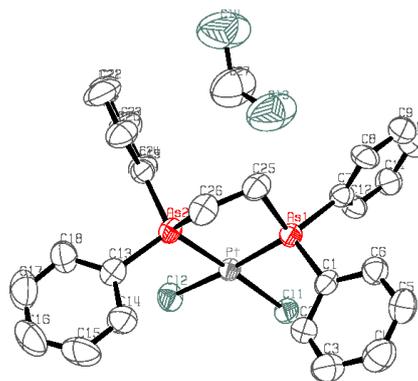


Figure 5 diagramme ORTEP

du *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>As-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-AsPh<sub>2</sub>)]. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Le composé cristallise sous forme d'un complexe mononucléaire avec une géométrie pseudo plan-carré avec les deux atomes de chlore en configuration *cis*. Les distances Pt-Cl sont comprises entre 2.338 et 2.345 Å, ce qui est similaire aux valeurs citées dans la littérature (2.32-2.35 Å)

Les distances Pt-As (2.32-2.33 Å), sont inférieures aux valeurs citées par la littérature (2.35-2.37 Å) et inférieure à la somme des rayons covalents de As et de Pt 1.210 Å et 1.37 Å respectivement. Tous les angles autour de l'atome de platine sont proches de 90°. Pour les deux complexes 1-a et 1-b respectivement, elles sont de 86.89° et 86.43° pour As<sub>1</sub>-Pt-As<sub>2</sub>. On pourrait expliquer cela par la contrainte que constitue le pont éthylène (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) entre les deux atomes d'arsenic, l'angle Cl<sub>1</sub>-Pt-Cl<sub>2</sub> est de 91.56° pour le complexe 1-a et 90.73° pour le complexe 1-b. Ces valeurs sont légèrement supérieures à 90° à cause de la répulsion entre les deux atomes de chlore.

Les valeurs des angles et des distances pour les deux complexes sont regroupées dans le tableau 3

Tableau 3 : Valeurs des angles et des longueurs de liaisons

Angles(°)	Complexe 1-a	Complexe 1-b
Cl <sub>1</sub> -Pt-As <sub>1</sub>	92.25(4)	92.36(5)
As <sub>1</sub> -Pt-As <sub>2</sub>	86.89(3)	86.43(3)
As <sub>2</sub> -Pt-Cl <sub>2</sub>	89.35(5)	90.66(6)
Cl <sub>2</sub> -Pt-Cl <sub>1</sub>	91.56(6)	90.73(7)
Pt-As <sub>1</sub> -C <sub>25</sub>	107.77(3)	107.29(3)
As <sub>1</sub> -C <sub>25</sub> -C <sub>26</sub>	111.13(5)	109.20(6)

Distances(Å)	Complexe1-a	Complexe 1-b
Pt-Cl <sub>1</sub>	2.338(8)	2.345(17)
Pt-Cl <sub>2</sub>	2.339(7)	2.335(2)
Pt-As <sub>1</sub>	2.332(7)	2.335(8)
Pt-As <sub>2</sub>	2.32(8)	2.333(7)
As <sub>1</sub> -C <sub>25</sub>	1.962(5)	1.975(7)
C <sub>25</sub> -C <sub>26</sub>	1.473(8)	1.527(5)
C <sub>26</sub> -As <sub>2</sub>	1.957(9)	1.952(7)

### III-Synthèse du complexe *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(PPh)<sub>2</sub> *o*-MeOPh]

En chimie de coordination comme en catalyse homogène, les phosphines tertiaires PR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup> constituent la classe de coordinats la plus employée, à cause de leurs propriétés électroniques et stériques remarquables, les phosphines permettent en effet de stabiliser des métaux de transition dans des degrés d'oxydation les plus divers. Lorsqu'elles sont utilisées en catalyse homogène[15-21], elles permettent de contrôler la réactivité d'un centre métallique donné et d'orienter la réaction dans un sens précis.

#### III-1-Synthèse

Dans un tube Schlenk de 100 mL, on introduit une solution de 0.2 g (4.23 10<sup>-4</sup> moles) de [PtCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>] dans 12 ml de toluène fraîchement distillé, on obtient une solution limpide jaune, on y rajoute une solution de 0.237 g (8.45 10<sup>-4</sup> moles) de diphenyl-2-methoxyphenyl phosphine (*o*-MeOPh(PPh)<sub>2</sub>) poudre blanche dans 12 ml de toluène (Schéma 5). Sous agitation et sous atmosphère d'argon à température ambiante, la solution qu'on obtient est jaune après 20 mn la couleur change et une suspension de couleur jaune pâle se forme, on laisse sous agitation une nuit puis on filtre sous argon puis on lave à l'hexane et on sèche sous vide. On obtient une poudre de couleur jaune blanchâtre (65%) soluble dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> à froid et peu soluble dans l'acétone et le THF.

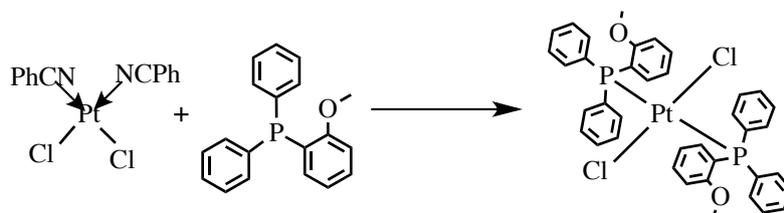


Schéma 5 : Synthèse du  $[\text{PtCl}_2(\text{PPh})_2 \text{o-MeOPh}]$

### III-2-Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal

#### III-2-1 Enregistrement des intensités :

La collecte des données a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles de type Bruker APEXII [22], équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD sur monocristal, en utilisant la radiation  $K\alpha$  de Mo ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) et d'un monochromateur à lame de graphite, selon le mode de balayage  $\omega/2\theta$ .

#### III-2-2 Résolution et affinement de la structure :

La structure a été résolue par la méthode directe au moyen de l'ensemble des programmes du logiciel Olex2 [23]. L'affinement final du modèle structural est effectué par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELX 2014 [24], en considérant les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes d'hydrogène, contrairement aux autres atomes qui sont définis comme anisotropes. Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement et d'affinement sont reportées dans le tableau 4

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes, les distances et les angles de liaisons sont consignés dans l'annexe 3

Tableau 4 Données cristallographiques du *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(PPh)<sub>2</sub> *o*-MeOPh]

<b>Formule chimique</b>	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> Cl O P Pt <sub>0.5</sub>
<b><i>M</i>(g.mol<sup>-1</sup>)</b>	425.29
<b>Système cristallin, groupe d'espace</b>	Monoclinique, P21/n
<b>Temperature (K)</b>	296(2)
<b><i>a</i>, <i>b</i>, <i>c</i> (Å)</b>	12.9296(7), 10.1607(5), 13.5959(7)
<b>α, β, γ (°)</b>	90, 105.269(2), 90
<b><i>V</i> (Å<sup>3</sup>)</b>	1723.09(15)
<b><i>Z</i></b>	4
<b>Type de radiation</b>	Mo Kα
<b>μ (mm<sup>-1</sup>)</b>	0.75
<b>Taille du cristal (mm)</b>	0.13 × 0.12 × 0.1
<b><i>R</i><sub>int</sub></b>	0.027
<b><i>R</i>[<i>F</i><sup>2</sup> &gt; 2σ(<i>F</i><sup>2</sup>)], <i>wR</i>(<i>F</i><sup>2</sup>), <i>S</i></b>	0.025, 0.065, 1.07

### III-2-3 : Etude structurale du *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(PPh)<sub>2</sub> *o*-MeOPh]

L'unité asymétrique correspond à la moitié du complexe (figure 5). Suite à l'application des éléments de symétrie du groupe d'espace, cette unité asymétrique permet de générer le complexe mononucléaire plan carré de configuration *trans* de formule *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(P(Ph)<sub>2</sub> *o*-MeOPh)<sub>2</sub>].

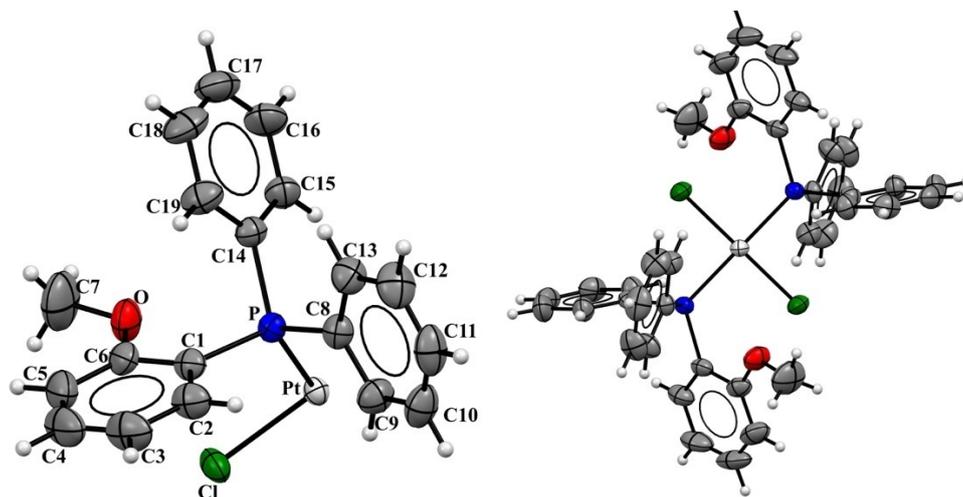


Figure 5 : Ortep-3 [25]. L'unité asymétrique et du complexe  $trans-[PtCl_2(PPh)_2 o-MeOPh]$

L'atome de platine est tetracoordiné (figure 6), il se trouve au centre d'un plan carré dont les sommets sont occupés par deux atomes de chlore et deux atomes de phosphore avec des distances Pt-Cl et Pt-P égales à 2.3114(6) Å et 2.3255(5) Å respectivement, ces distances comparables avec celles observées dans la littérature [25]. (Tableau 5)

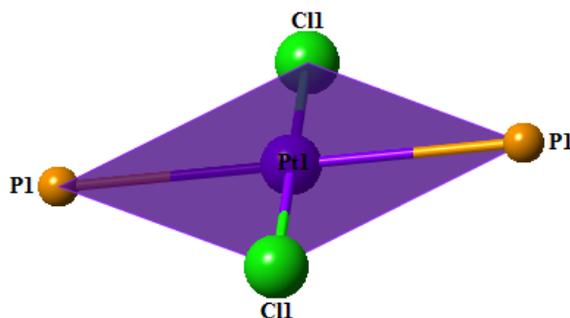


Figure 6 : plan carré autour de l'ion Pt(II)

Tableau 9 : Angles et longueurs de liaison autour de la sphère de coordination dans le complexe  $trans-[PtCl_2(P(Ph)_2 o-MeOPh)_2]$

Distances (Å)		Angles (°)	
Pt(1) - Cl(1)	2.3114(6)	Cl(1) - Pt(1) - P(1)	93.12(2)
Pt(1) - P(1)	2.3255(5)	Cl(1) - Pt(1) - P(1)	86.88(2)
		Cl(1) - Pt(1) - Cl(1)	180.00
		P(1) - Pt(1) - P(1)	180.00

### Chapitre III Synthèse de complexes mononucléaire et dinucléaire base de platine

L'empilement cristallin (figure 7) se présente sous forme de chaînes de monomère qui s'enfilent le long de la rangée [100] à  $b=0$  et  $1/2$

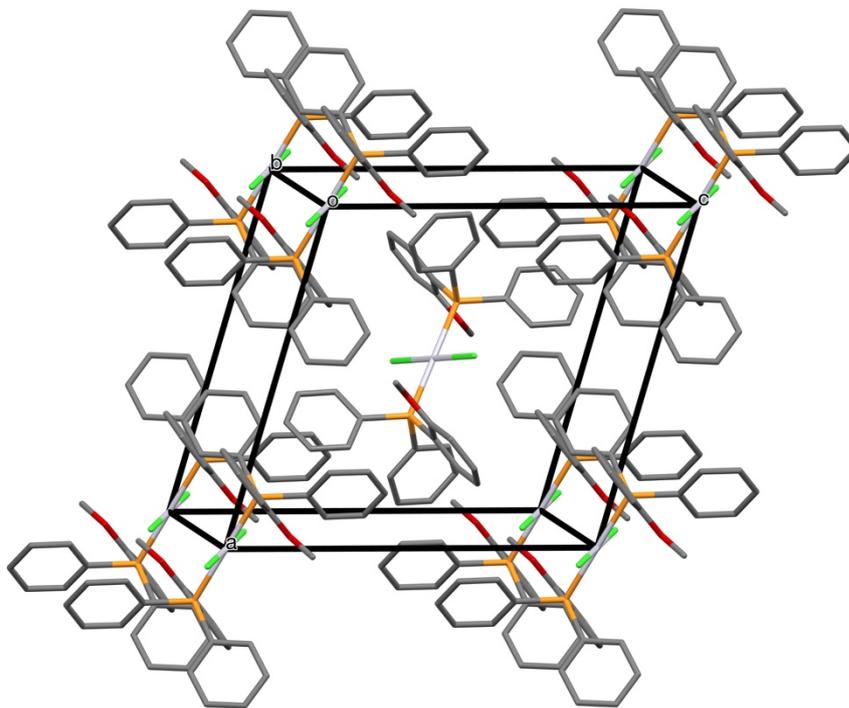


Figure 7 : Empilement cristallin du  $trans$ -[PtCl<sub>2</sub>(P(Ph)<sub>2</sub> o-MeOPh)<sub>2</sub>]. (Les atomes d'hydrogène sont omis pour des raisons de clarté).

Les polyèdres de coordination dans le complexe  $trans$ -[PtCl<sub>2</sub>(PPh)<sub>2</sub> o-MeOPh] se développent sous forme de chaînes parallèles au plan (a,b) (Figure 8)

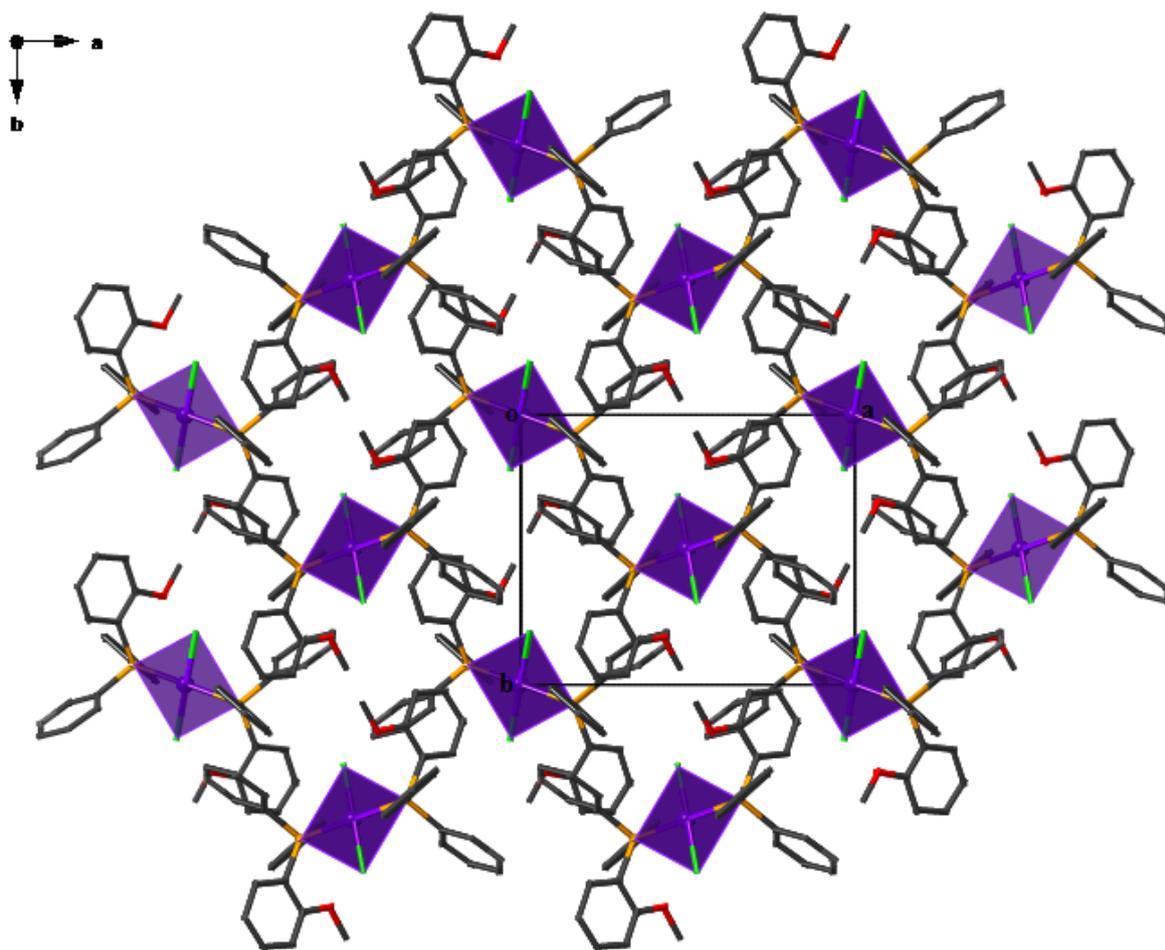


Figure 8 : Enchaînement des polyèdres de coordination suivant le plan (a, b).

### III-2-4- Liaisons hydrogènes

L'étude des interactions dans le complexe *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(PPh)<sub>2</sub> *o*-MeOPh] a mis en évidence la présence d'une seule liaison hydrogène intramoléculaire de type C-H...Cl (tableau 10)

Tableau 10: Liaisons hydrogène dans le complexe *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(PPh)<sub>2</sub> *o*-MeOPh].

D-H...A	D - H(Å)	H...A(Å)	D...A (Å)	D - H...A(°)
C(13) --H(13) ..Cl(1)	0.93	2.67	3.421(2)	138
Code de symétrie : -x,-y,2-z				

Ces liaisons hydrogène forment un réseau tridimensionnel, ce qui assure la stabilité de l'édifice cristallin (figure 9).

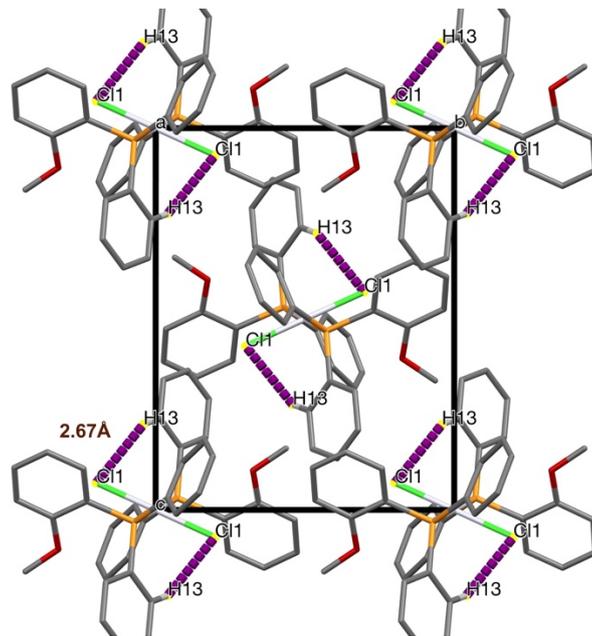


Figure 9: Réseau de liaisons hydrogène type C-H...Cl

## IV-Synthèse du $Pt_2(-H)(-PPh_2)Br_2(PPh_3)_2$

Le terme de cluster a été proposé en 1966 par F.Cotton[26] pour désigner des complexes polynucléaires présentant plusieurs liaisons directes métal-métal. Cette association de plusieurs atomes liés entre eux forme un arrangement polygonal ou polyédrique auquel sont attachés des ligands situés à l'extérieur. Le terme ligand signifie d'une manière générale un substituant atomique ou moléculaire non métallique, lié aux atomes constituant la cage polyédrique et donc situé dans la périphérie immédiate de cette cage.

Les hydrures des métaux de transition [27-30], jouent un rôle central dans de nombreuses réactions catalytiques et sont très importants pour l'hydrogénation et l'hydroformylation, leur caractérisation est généralement faite par spectroscopie RMN, analyse structurale par diffraction des rayons X ou bien par diffraction de neutrons.

Les hydrures de platine [31-34], sont les plus répandus du groupe des hydrures de métaux de transition. En général, en plus de la présence du ligand hydrure, le complexe est invariablement coordonné à un ligand phosphine [35-37]. Ces complexes sont généralement stables à l'air.

### IV-1-Synthèse

Dans un ballon schlenk de 100mL, à une solution de  $[Pt_2(\mu-PPh_2)(\mu-PPh_2C_6H_5)(PPh_3)_2]$  (135mg, 0.1mmol) dans 30mL de THF fraîchement distillé, puis on ajoute une solution aqueuse de HBr (230  $\mu$ L 0.2 mmole) et on laisse sous agitation à température ambiante pendant trois heures (Schéma 5). On obtient une poudre jaune recristallisée avec comme éluant un mélange Ether/Pentane, des cristaux jaunes pâles sont formés.

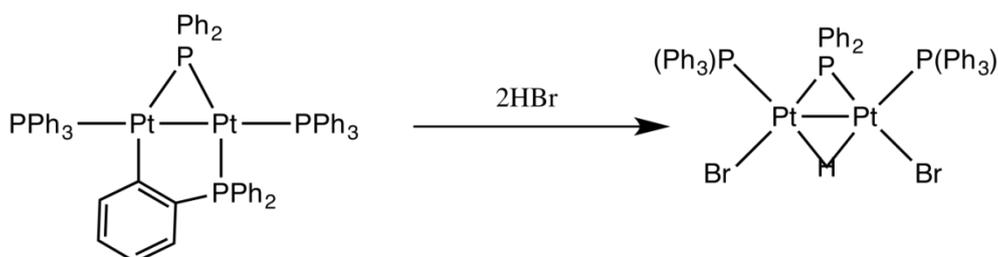


Schéma 5 : Synthèse du  $Pt_2(-H)(-PPh_2)Br_2(PPh_3)_2$

## IV-2-Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal

### IV-2-1 Enregistrement des intensités :

La collecte des données a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles de type Bruker APEXII [22], équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD sur monocristal, en utilisant la radiation  $K\alpha$  de Mo ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) et d'un monochromateur à lame de graphite, selon le mode de balayage  $\omega/2\theta$ .

### IV-2-2 Résolution et affinement de la structure :

La structure a été résolue par la méthode directe au moyen de l'ensemble des programmes du logiciel Olex2 [23]. L'atome d'hydrogène du pont hydruure a été placé par différence-FOURIER,  $Pt1-H$  et  $Pt2-H = 1.73(3) \text{ \AA}$

L'affinement final du modèle structural est effectué par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELX 2014 [24], en considérant les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes d'hydrogène, contrairement aux autres atomes qui sont définis comme anisotropes. Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement et d'affinement sont reportées dans le tableau 11

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes, les distances et les angles de liaisons sont consignés dans l'annexe de l'article

Tableau 18 : Données cristallographiques du  $[Pt_2(-H)(-PPh_2)Br_2(PPh_3)_2]$

<b>Données cristallographiques</b>	
<b>Formule chimique</b>	$C_{52}H_{51}Br_2OP_3Pt_2$
<b><math>M(g.mol^{-1})</math></b>	1334.83
<b>Système cristallin, groupe d'espace</b>	Triclinique, $P-1$
<b>Temperature (K)</b>	173
<b><math>a, b, c</math> (Å)</b>	11.0257 (5), 14.0341 (6), 17.4469 (7)
<b><math>\alpha, \beta, \gamma</math> (°)</b>	113.411 (1), 94.083 (1), 96.681 (1)
<b><math>V</math> (Å<sup>3</sup>)</b>	2440.09 (18)
<b><math>Z</math></b>	2
<b>Type de radiation</b>	Mo $K\alpha$
<b><math>\mu</math> (mm<sup>-1</sup>)</b>	7.50
<b>Taille du cristal (mm)</b>	0.25 × 0.16 × 0.08
<b><math>R_{int}</math></b>	0.033
<b><math>R[F^2 &gt; 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S</math></b>	0.023, 0.057, 1.02

#### IV-2-3 : Etude structurale du $[Pt_2(-H)(-PPh_2)Br_2(PPh_3)_2]$

L'unité assymétrique du composé, consiste en une molécule organométallique qui est un complexe dinucléaire neutre du Pt(II),  $[Pt_2(-H)(-PPh_2)Br_2(PPh_3)_2]$  avec une molécule de solvant de recristallisation (éther diéthylique). Le complexe dinucléaire est composé de deux ponts formés par deux atomes de platine Pt1, Pt2 et un atome de phosphore P2, le deuxième par les deux atomes de platine et l'atome d'hydrogène H (Figure 10)

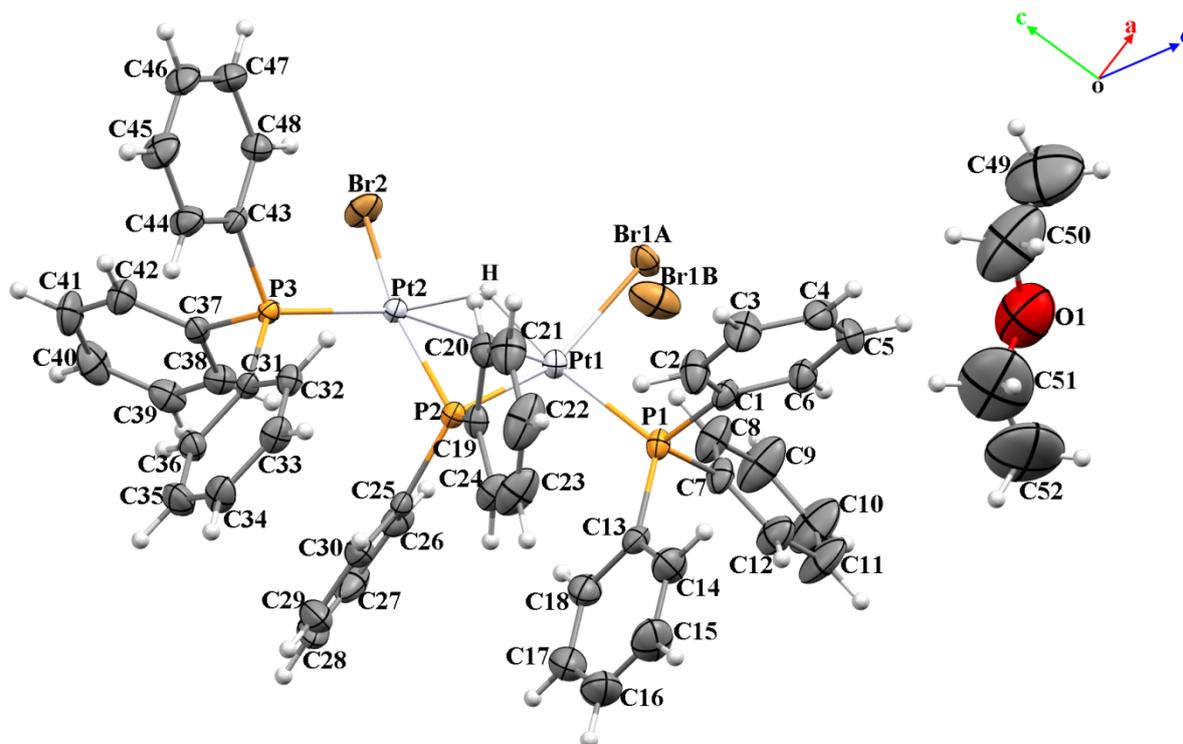
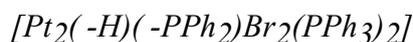


Figure 10 : Ortep-3 [25]. L'unité asymétrique du complexe



Le pont phosphido du complexe homodinuéaire permet la stabilisation de la liaison métal-métal. Plusieurs complexes phosphido avec ou sans la liaison directe métal-métal ont été largement étudiés de par leur structures et leurs réactivités

La sphère de coordination de chaque atome de platine est complétée par une triphénylphosphine terminale (P1, P3) et deux atomes de brome (Br1, Br2)

Les atomes de platine sont liés par deux ponts, hydrido et phosphido et une liaison directe métal-métal. Cette liaison de 2.667 (3) Å dans le complexe de départ augmente à 2.8365 (4) Å dans notre composé. Cette augmentation est causée par la différence de la nature des ligands ponteurs, la répulsion entre les bromes qui étant très volumineux repoussent les deux phosphines terminales.

La valeur de cette longueur de liaison est l'une des plus longues mais elle est comparable à celle trouvée dans la littérature (2.58–2.9 Å), et l'angle du pont phosphido Pt1-P2-Pt2 est l'un des plus grand avec une valeur de 79.24 (3)

### Chapitre III Synthèse de complexes mononucléaire et dinucléaire base de platine

Les atomes de platine sont coordonnés dans un arrangement plan-carré déformé avec les deux ponts hydrido et phosphido dans une configuration *trans*. Les longueurs de liaisons Pt1-P1 et Pt2-P3 (2.2616(13) Å et 2.2731(11) Å respectivement) sont comparables avec les valeurs trouvées dans la littérature [38-43]. Les longueurs de liaisons Pt-Br (2.5023(5) Å et 2.5084(6) Å) sont légèrement plus grandes.

Tableau 19 Distances et angles

<b>Pt1—Pt2</b>	2.8365 (4)	<b>Pt1—P2</b>	2.2217 (10)
<b>Pt1—Br1A</b>	2.5084 (6)	<b>Pt2—Br2</b>	2.5023 (5)
<b>Pt1—Br1B</b>	2.364 (9)	<b>Pt2—P2</b>	2.2266 (11)
<b>Pt1—P1</b>	2.2616 (13)	<b>Pt2—P3</b>	2.2731 (11)
<b>Pt2—Pt1—Br1A</b>	112.09 (2)	<b>Pt1—Pt2—P3</b>	154.61 (3)
<b>Pt2—Pt1—Br1B</b>	124.3 (3)	<b>Br2—Pt2—P2</b>	157.93 (3)
<b>Pt2—Pt1—P1</b>	155.02 (3)	<b>Br2—Pt2—P3</b>	93.56 (3)
<b>Pt2—Pt1—P2</b>	50.46 (3)	<b>P2—Pt2—P3</b>	104.41 (4)
<b>Br1A—Pt1—P1</b>	91.84 (3)	<b>P1—Pt1—H</b>	169.7 (10)
<b>Br1A—Pt1—P2</b>	158.53 (3)	<b>P2—Pt1—H</b>	85.5 (8)
<b>Br1B—Pt1—P1</b>	80.7 (3)	<b>Pt2—Pt1—H</b>	35.1 (9)
<b>Br1B—Pt1—P2</b>	174.7 (3)	<b>Br2—Pt2—H</b>	77.7 (11)
<b>P1—Pt1—P2</b>	104.59 (4)	<b>P2—Pt2—H</b>	85.4 (11)
<b>Pt1—Pt2—Br2</b>	111.58 (1)	<b>P3—Pt2—H</b>	169.6 (12)
<b>Pt1—Pt2—P2</b>	50.31 (3)	<b>Pt1—P2—Pt2</b>	79.24 (3)

#### IV-2-4- Liaisons hydrogènes

La cohésion dans le cristal est renforcée par cinq liaisons hydrogène intramoléculaires de type C-H...Br, et du type C-H... $\pi$  et une seule liaison intermoléculaire du type C-H...O qui relie la molécule organométallique à la

### Chapitre III Synthèse de complexes mononucléaire et dinucléaire base de platine

molécule du solvant tout au long de l'axe b (figures 11,12 ) générant ainsi un réseau tridimensionnel (tableau 13)

Tableau 13: Liaisons hydrogène dans le complexe  $[Pt_2(-H)(-PPh_2)Br_2(PPh_3)_2]$

D-H...A	D - H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D - H...A(°)
C(8) --H(8) ..Br(1A)	0.95	2.73	3.460(6)	134
C(48) --H(48) ..Br(2) <sup>i</sup>	0.95	2.54	3.484(8)	170
C(45) --H(45) ..O(1)	0.95	2.65	3.520(5)	153
C(2) -H(2) -> Cg(5) <sup>ii</sup>		2.70	3.637(6)	168
C(24) -H(24) -> Cg(4) <sup>ii</sup>		2.83	3.459(6)	125
C(30) -H(30) -> Cg(7) <sup>ii</sup>		2.84	3.340(5)	114

Codes de symétrie : i : -1+x,1+y,z ; ii : x,y,z  
**Cg(4)** C(13)-C(14)-C(15)-C(16)-C(17)-C(18)  
**Cg(5)** C(19)-C(20)-C(21)-C(22)-C(23)-C(24)  
**Cg(7)** C(31)-C(32)-C(33)-C(34)-C(35)-C(36)

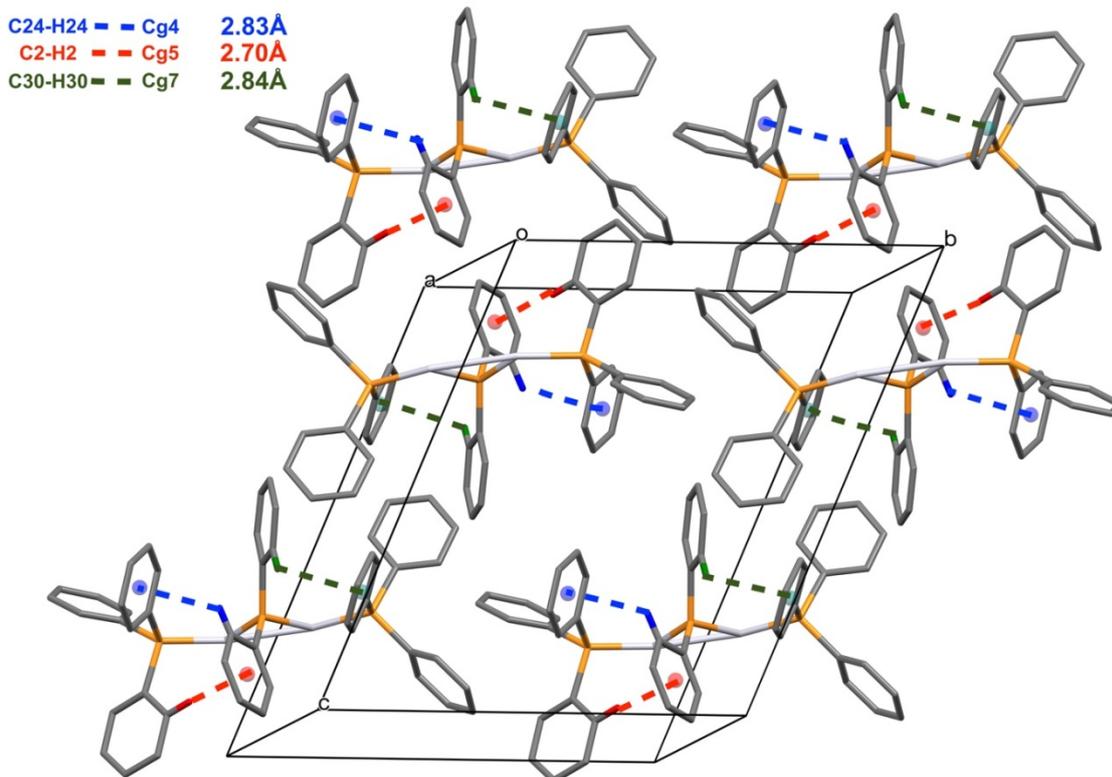


Figure 11 : liaisons hydrogènes du type C-H... $\pi$

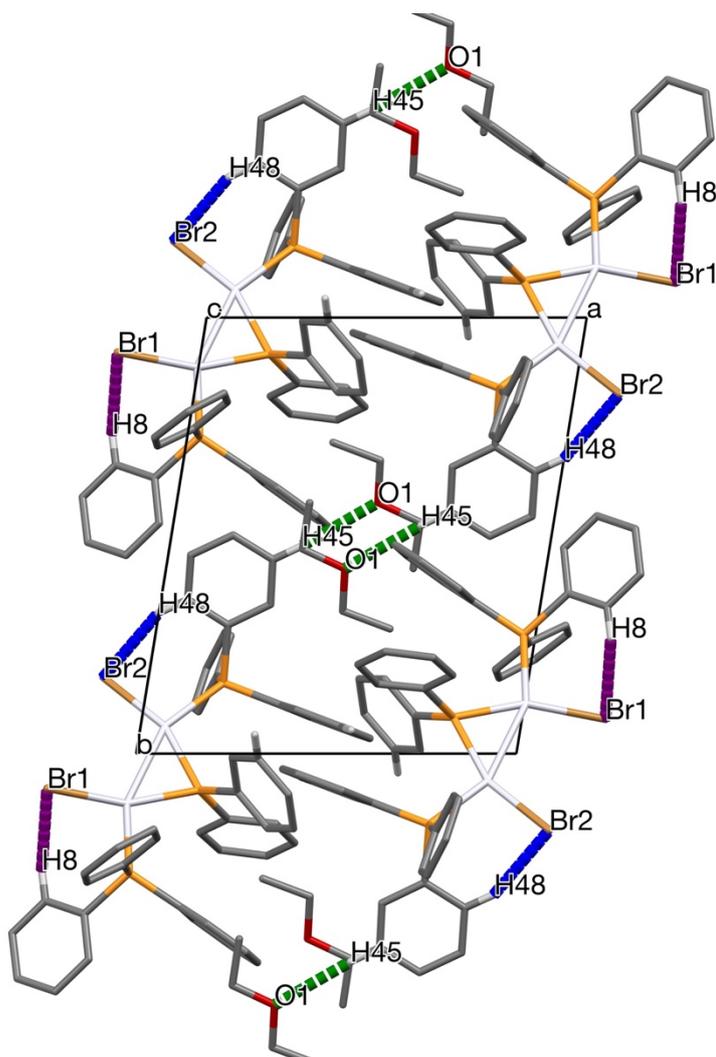


Figure 12 : liaisons hydrogènes du type C-H...Cl et C-H...O

L'édifice cristallin présente des interactions faibles de type Van Der Waals intermoléculaires C21-H21...Br1 et C33-H33...Br1 qui assurent la jonction entre les molécules organométalliques de différentes couches.

#### IV-3-Etude par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du complexe [Pt<sub>2</sub>(-H)(PPh<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Le complexe que nous avons préparé, contient des noyaux actifs en RMN : proton (<sup>1</sup>H), carbone (<sup>13</sup>C), phosphore (<sup>31</sup>P), et platine (<sup>195</sup>Pt). Les spectres de ces noyaux possèdent des signaux très complexes mais en même temps très

### Chapitre III Synthèse de complexes mononucléaire et dinucléaire base de platine

instructifs quant à la structure de ce composé.

Le spectre  $^1\text{H}$  RMN est enregistré dans  $\text{CDCl}_3$  sur un appareil Bruker AVANCE III (500MHz) à 296K. Le spectre montre un pic à champ très fort qui à -4,5ppm ce qui indique la présence de l'hydrure et avec des couplages  $^1J_{\text{Pt-H}}=445\text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{P2-H}}=13\text{Hz}$ ,  $^2J_{\text{P1-H}}=87\text{ Hz}$  identique à  $^2J_{\text{P3-H}}$  (figure 13)

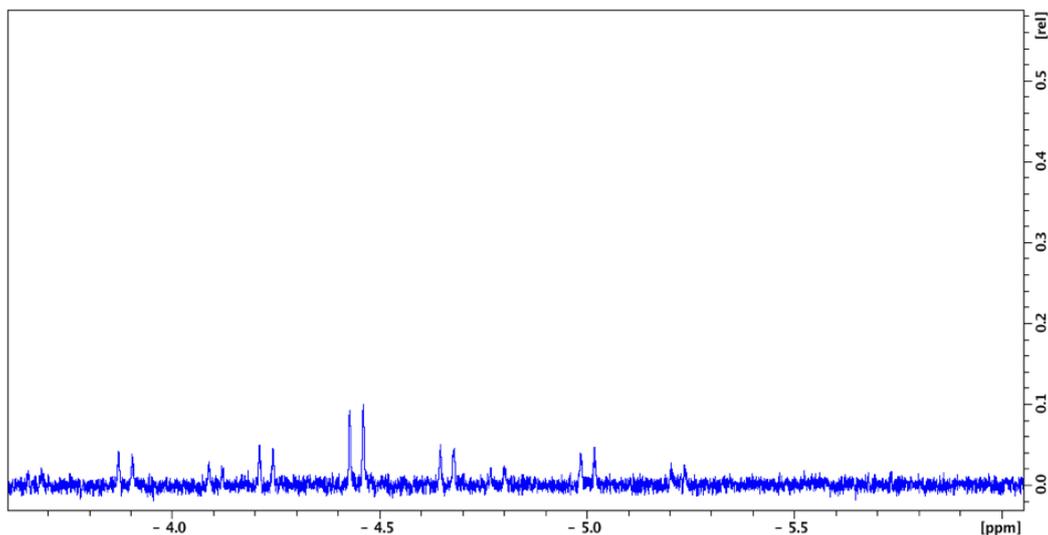


Figure 13 : Partie du spectre RMN du proton montrant l'hydrure

### V-Synthèse d'un nouveau polymorphe du AuCl(PPh<sub>3</sub>)

Les clusters hétérométalliques sont des molécules constituées d'au moins trois atomes métalliques reliés (au moins partiellement) entre eux par des liaisons métal-métal et constitués d'au moins deux métaux différents. Leur chimie est très riche, puisque la nature des métaux mis en jeu ainsi que celle des ligands permet d'imaginer un très grand nombre d'associations moléculaires. Leur synthèse s'apparente à un jeu de construction, puisqu'elle passe généralement par la réaction entre différents complexes de métaux de transition, qui agissent comme des briques élémentaires dans la formation du cluster final. De nombreuses motivations accompagnent l'obtention de ces clusters hétérométalliques. Tout d'abord, au niveau structural, ils présentent souvent des architectures moléculaires très originales. De plus, constitués de divers métaux ils permettent de combiner les propriétés intrinsèques de ceux-ci. En effet, certains systèmes hétérométalliques se sont révélés très efficaces en catalyse[45], et des effets de coopérativité entre les centres métalliques ont pu être observés [46-50]. Par ailleurs, leur synthèse peut s'avérer très utile en chimie des matériaux, pour la formation de couches minces ou encore de nanoparticules supportées sur des matrices poreuses[51]. En effet, ces complexes de stoechiométrie parfaitement connue sont de très bons précurseurs, puisqu'en plus d'offrir un contrôle total du ratio intermétallique de la couche voulue, ils contiennent tous les éléments nécessaires à sa préparation.

On recense neuf polymorphes de notre complexe et tous cristallisent dans le même système cristallin et même groupe d'espace avec des paramètres de mailles linéaires différents

#### V-1-Synthèse

Les complexes d'or(I) (type R<sub>3</sub>PAuX) peuvent être considérés comme un 'gros' proton. L'isolobalité permet d'expliquer très simplement la réactivité de ces complexes [52,53]. Une variété de clusters de platine et d'or ont été synthétisés par addition de l'or (I) à un complexe mononucléaire ou polynucléaire de platine [54,55]

## Chapitre III Synthèse de complexes mononucléaire et dinucléaire base de platine

Partant de ce principe, on a tenté de substituer l'hydrure du complexe dinucléaire de platine  $[\text{Pt}_2(-\text{H})(-\text{PPh}_2)\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_2]$  par l'or, en vue d'obtenir un cluster mixte de platine et d'or. (Schéma 6)

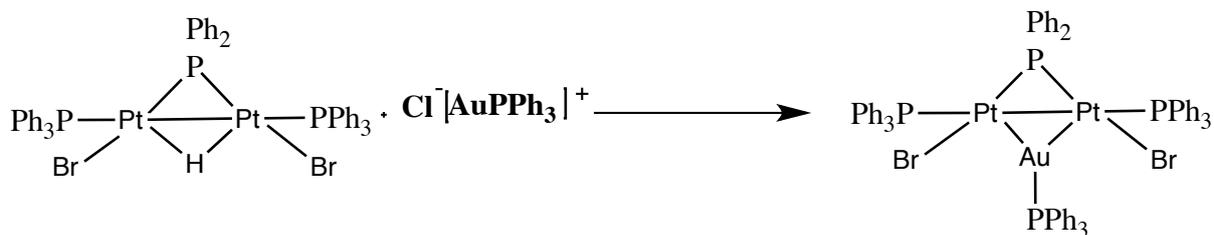


Schéma 6 Synthèse de cluster mixte Pt-Au

### V-2-Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal

#### V-2-1 Enregistrement des intensités :

La collecte des données a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles de type D8 VENTURE Bruker AXS [56], équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD sur monocristal, en utilisant la radiation  $K\alpha$  de Mo ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) et d'un monochromateur à lame de graphite, selon le mode de balayage  $\omega/2\theta$ .

#### V-2-2 Résolution et affinement de la structure :

La structure a été résolue par la méthode directe au moyen de l'ensemble des programmes du logiciel Olex2 23. L'affinement final du modèle structural est effectué par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELX 2014 [24], en considérant les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes d'hydrogène, contrairement aux autres atomes qui sont définis comme anisotropes. Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement et d'affinement sont reportées dans le tableau 14

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes, les distances et les angles de liaisons sont consignés dans l'annexe 4

Tableau 14 : Données cristallographiques du AuCl(PPh<sub>3</sub>)

<b>Données cristallographiques</b>	
<b>Formule chimique</b>	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> AuClP
<b>M<sub>r</sub></b>	494.69
<b>Système cristallin, groupe d'espace</b>	Orthorhombic, P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
<b>Temperature (K)</b>	150
<b>a, b, c (Å)</b>	10.1170 (13), 12.2906 (17), 13.0775 (19)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	1626.1 (4)
<b>Z</b>	4
<b>Type de radiation</b>	Mo Kα
<b>μ(mm<sup>-1</sup>)</b>	9.30
<b>Taille du cristal (mm)</b>	0.27 × 0.21 × 0.14
<b>R<sub>int</sub></b>	0.027
<b>R[F<sup>2</sup> &gt; 2σ(F<sup>2</sup>)], wR(F<sup>2</sup>), S</b>	0.025, 0.066, 1.07

### V-2-3 : Etude structurale du [AuCl(PPh<sub>3</sub>)]

L'unité assymétrique du composé, consiste en une molécule organométallique qui est un complexe mononucléaire neutre de Au(I), le complexe a une géométrie linéaire, l'atome central est lié à un atome de chlore et à une triphenylphosphine(Figure 14)

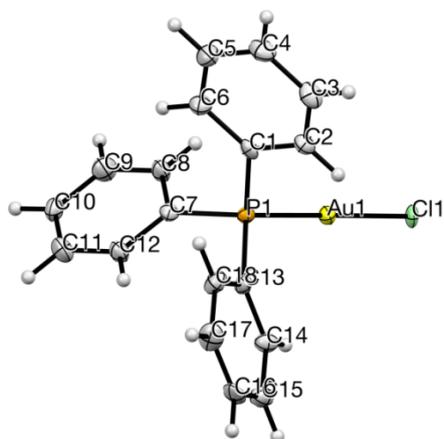


Figure 14 : Ortep-3 [25]. L'unité asymétrique du complexe  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$

Les longueurs de liaisons et angles sont comparables à celles trouvées en littérature (Tableau 15)

Tableau 15 Distances et angles

Distances (Å)		Angles (°)	
Au1—P1	2.2355 (19)	C13—P1—C1	103.9 (4)
Au1—Cl1	2.3192 (17)	C7—P1—C1	107.7 (3)
P1—C13	1.806 (8)	C13—P1—Au1	113.9 (3)
P1—C7	1.810 (8)	C7—P1—Au1	111.9 (3)
P1—C1	1.814 (8)	C1—P1—Au1	113.0 (2)
C1—C6	1.392 (11)	P1—Au1—Cl1	179.48 (7)

#### V-2-4- Liaison hydrogène

La cohésion de la structure cristalline est renforcée par trois liaisons hydrogène intermoléculaires du type C-H...Cl qui se déploient en double files parallèles à l'axe b (Figure 15), et du type C-H... $\pi$  où chaque molécule est liée à quatre autres molécules (Figures 16) générant ainsi un réseau tridimensionnel (Tableau 16)

### Chapitre III Synthèse de complexes mononucléaire et dinucléaire base de platine

Tableau 16: Liaisons hydrogène dans le complexe  $[AuCl(PPh_3)]$

	<b>D - H(Å)</b>	<b>H...A(Å)</b>	<b>D...A(Å)</b>	<b>D - H...A(°)</b>
<b>C(10) -H(10) ..Cl(1)<sup>i</sup></b>	0.95	2.80	3.686(8)	156
<b>C(5) -H(5) -&gt; Cg(3)<sup>ii</sup></b>		2.95	3.629(10)	130
<b>C(14) -H(14) -&gt; Cg(1)<sup>iii</sup></b>		2.80	3.500(10)	131
<b>Codes de symétrie</b> : i : $-1/2+x, 1/2-y, -z$ ; ii : $1/2-x, 1-y, -1/2+z$ ; iii : $1-x, -1/2+y, 1/2-z$ <b>Cg(3)</b> C(13)-C(14)-C(15)-C(16)-C(17)-C(18) <b>Cg(1)</b> C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5)-C(6)				

### Chapitre III Synthèse de complexes mononucléaire et dinucléaire base de platine

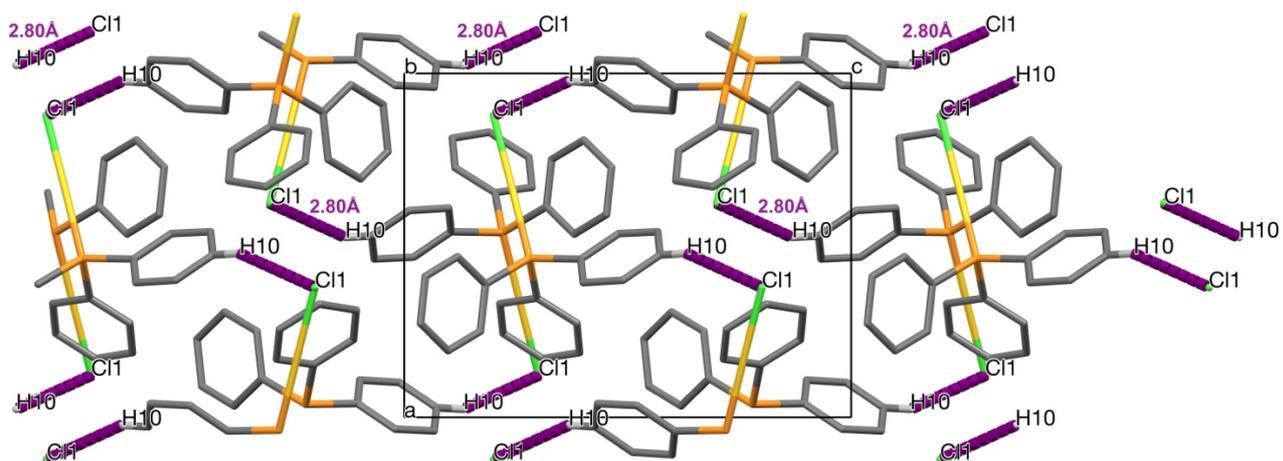


Figure 15 : liaisons hydrogènes du type C-H...Cl

C5-H5 — Cg3 2.95Å  
C14-H14 — Cg1 2.80Å

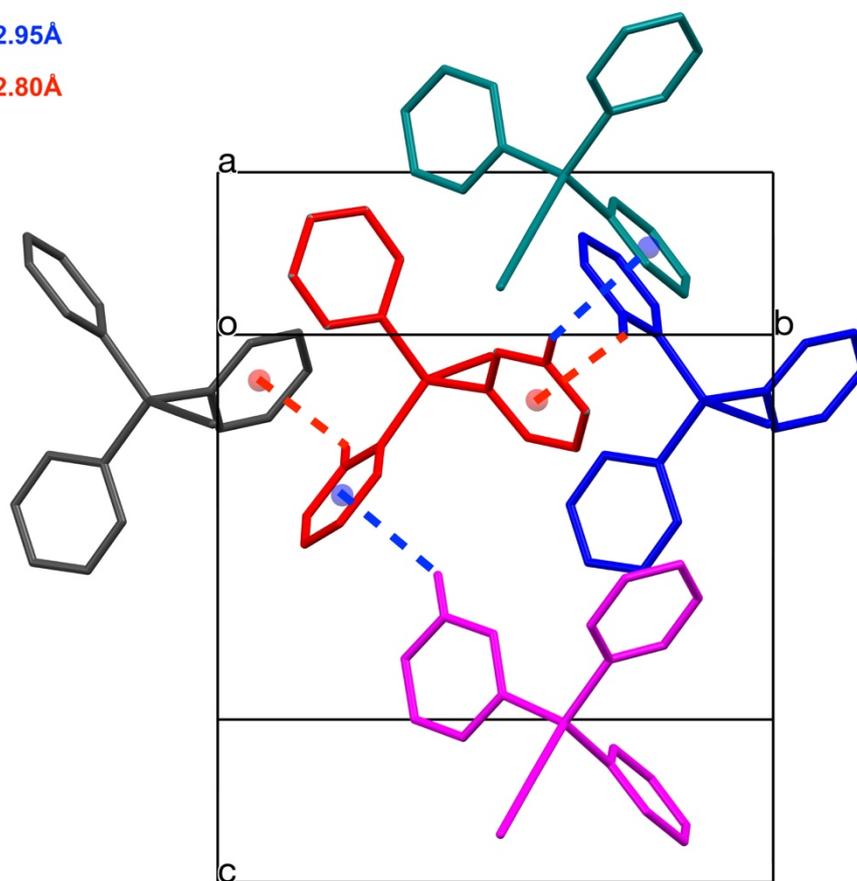


Figure 16 : liaisons hydrogènes du type C-H... $\pi$

## VI-Conclusion

Le but recherché dans ce chapitre est la synthèse de complexe mononucléaire et dinucléaire à base de Platine

En un premier lieu nous avons synthétisé deux complexes mononucléaires qui sont de nouveaux polymorphes de structures déjà connues, le premier complexe est le *cis*-PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>AsCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>AsPh<sub>2</sub>) cristallisant dans deux systèmes cristallins différents, dans le système monoclinique avec une molécule de tetrahydrofurane et dans le système orthorhombique avec une molécule de dichlorométhane.

Le deuxième complexe mononucléaire est le *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(PPh)<sub>2</sub> *o*-MeOPh] et l'étude structurale par diffraction RX nous a permis d'aboutir à un complexe mononucléaire plan carré du platine, les ligands diphenyl methoxyphenyl phosphine, vu l'encombrement stérique sont en position *trans*.

Ensuite nous avons procédé à la synthèse d'un complexe dinucléaire de platine doublement ponté, par un pont hydruure et un pont phosphido, [Pt<sub>2</sub>(-H)(-PPh<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] la prochaine étape étant de synthétiser un complexe trinucléaire à base de platine et d'or vu leur intérêt catalytique

Enfin dans le but de synthétiser un cluster hétéro nucléaire à base de platine et d'or, nous avons tenté la réaction entre le complexe dinucléaire [Pt<sub>2</sub>(-H)(-PPh<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] avec un complexe mononucléaire d'or ; l'étude structurale des cristaux jaunes qu'on avait obtenu nous conduit à un nouveau polymorphe du réactif de départ AuCl(PPh<sub>3</sub>)

## VII-Références

- [1]: H.H.Eysel, E.Guggolz, M.Kopp, M.L.Ziegler, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 499(1983), 31
- [2]: W.Levason, « Phosphines, Arsines and Stibine complexes of the transition elements », (1979) Ed., ELSEIVIER, Amsterdam,.
- [3]: F.Novio, R.Mas-Balleste, I.Gallardo, P.Gonzalez-Duarte, A.Lledos, N.Vila, *Dalton Transactions*, (2005), 2742
- [4]: W. Clegg, *CSD Communication*, 2016
- [5]: M.A.Bennett, S.K.Bhargava, A.M.Bond, A.J.Edwards, Si-Xuan Guo, S.H.Priver, A.D.Rae, A.C.Willis, *Inorganic Chemistry*, 43, (2004), 7752
- [6]: M.A.Bennett, S.K.Bhargava, E.C.-C.Cheng, Wai Han Lam, T.K.-M.Lee, S.H.Priver, J.Wagler, A.C.Willis, V.W.-W.Yam, *Journal of the American Chemical Society*, 132, (2010), 7094
- [7]: M.A.Bennett, S.K.Bhargava, A.M.Bond, A.J.Edwards, Si-Xuan Guo, S.H.Priver, A.D.Rae, A.C.Willis CCDC 185734: Experimental Crystal Structure Determination, (2014),
- [8]: Thèse de doctorat, D.ROUAG, Université Mentouri de Constantine Mai 2002
- [9]: I.M.Muller, W.S.Sheldrick, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (1998), 1999
- [10]: Li-Cheng Song, Guo-Xia Jin, Wen-Xiong Zhang, Qing-Mei Hu, *Organometallics*, 24, (2005), 700
- [12]: L.J. Farrugia. *J. Appl. Cryst.*, 45, (2012). 849–854,
- [13]: A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi. *J. Appl. Cryst.* 26, (1993) 343-350.
- [14]: G.M. Sheldrick. *Acta Cryst.*, A64, (2008) 112–122.
- [15]: B.Croxtall, J.Fawcett, E.G.Hope, A.M.Stuart, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (2002), 491
- [16]: Jian-Feng Wen, Wei Hong, Ke Yuan, T.C.W.Mak, H.N.C.Wong, *Journal of Organic Chemistry*, 68, (2003) 8918
- [17]: G.K.Anderson, H.C.Clark, J.A.Davies, G.Ferguson, M.Parvez, *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research*, 12(1982), 449
- [18]: A.J.Jircitano, K.B.Mertes, *Inorganica Chimica Acta*, 103, (1985) L11
- [19]: R.A.Baber, A.G.Orpen, P.G.Pringle, M.J.Wilkinson, R.L.Wingad, *Dalton Transactions*, (2005), 659
- [20]: M.H.Johansson, S.Otto, *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications*, 56(2000), e12
- [21]: H.Ogutu, R.Meijboom, *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 67, (2011) m1662

### Chapitre III Synthèse de complexes mononucléaire et dinucléaire base de platine

- [22]: Bruker (2006). APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [23]: Dolomanov, O.V.; Bourhis, L.J.; Gildea, R.J.; Howard, J.A.K.; Puschmann, H., OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program *J. Appl. Cryst.*, 42, (2009). 339-341
- [24]: Sheldrick, G.M. *Acta Cryst.* C71, (2015). 3-8.
- [25]: A. Müller, *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 68(2012), m1475
- [26]: F. A. Cotton, G. Wilkinson, P.L. Gaus, *Basic inorganic chemistry*, Ed. John Wiley (1995)
- [27]: Ciriano, M., Green, M., Howard, J. A. K., Proud, J., M., Spencer, J. L., Gordon, F., Stone, A., Tsipis, C. A.. *J. C. S. Dalton.* (1978) 801-808
- [28]: Roundhill, D. M.. *Bau ; Transition Metal Hydrides Advances in chemistry.* American Chemical Society : Washington, DC. (1978) 160-168
- [29]: Bachechi, F., Bracher, G., Grove, D. M., Kellenberger, B., Pregosin, P. S., Venanzi, L. M., Zambonelli, L. *Inorg. Chem.* 22, (1983). 1031-1037
- [30]: Bachechi, F., Mura, P., Zambonelli, L. *Acta Cryst.* C49, (1993). 2072-2074
- [31]: Bertolasi, V., Ferretti, V., Gilli, P. & De Benedetti, P. G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1993). 213-219.
- [32]: Clegg, W., Capdevilla, M., Gonzalez-Duarte, P., Sola, J.. *Acta Cryst.* B52, (1996) 270-276
- [33]: Comte, V., Blacque, O., Kubicki, M. M., Moise, C. *Organometallics.* 16, (1997), 5763-5769
- [34]: Craig, A., Hall, M. B.. *J. Am. Chem. Soc.* 121(1992), 1348-1358
- [35]: P. Braunstein, J. Dehand, J.F. Nennig, *J. Organometal. Chem* 92(1975) 117
- [36]: Archambault, C., Bender, R., Braunstein, P., Bouaoud, S. E., Rouag, D., Golhen, S., Ouahab, L. *Chem. Comm.* (2001). 849-850
- [37]: Bender, R., Bouaoud, S. E., Braunstein, P., Dusausoy, Y., Merabet, N., Raya, J., Rouag, D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1999). 735-741
- [38]: He, Z., Luang, P., Neibecker, D., Mathieu, R., Bonnet, J. J. *J. Organomet. Chem.* 426, (1992). 247-259
- [39]: Jans, J., Naegeli, R., Venanzi, L. M. *Journal of Organometallic Chemistry.* 247, (1983). C37-C41

### Chapitre III Synthèse de complexes mononucléaire et dinucléaire base de platine

- [40]: Lavastre, O., Bonnet, G., Boni, G., Kubicki, M. M., Moise, C. J. *Organomet. Chem.* 547, (1997). 141-147
- [41]: Leoni, P., Manetti, S., Pasquali, M. *Inorg. Chem.* 34, (1995). 749-752
- [42]: Mohamed, A. S., Jourdain, I., Knorr, M., Rousselin, Y., Kubicki, M. *MActa Cryst.* E71 (2015). 241-243
- [43]: Stephan, D. W. *Coord. Chem. Rev.* 95, (1989). 41-107.
- [44]: Braunstein, P.; Oro, L. A.; Raithby, P. R. *Metal Clusters in Chemistry, Volume 2: Catalysis and Dynamics and Physical Properties of Metal Clusters; (1999) Wiley-VCH: Weinheim (Germany); Vol. 2.*
- [45]: Sinfelt, J. H. *Bimetallic Catalysts, Discoveries, Concepts and Applications, (1983); Wiley: New York*
- [46]: van den Beuken, E. K.; Feringa, B. L. *Tetrahedron* 54, (1998), 12985.
- [47]: Steinhagen, H.; Helmchen, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 35, (1996), 2339.
- [48]: Esteruelas, M. A.; Garcia, M. P.; Lopez, A. M.; Oro, L. A. *Organometallics* 10, (1991), 127.
- [49]: He, Z.; Lugan, N.; Neibecker, D.; Mathieu, R.; Bonnet, J.-J. *J. Organomet. Chem.* 426, (1992), 247.
- [50]: Braunstein, P.; Oro, L. A.; Raithby, P. R. *Metal Clusters in Chemistry, Volume 3: Nanomaterials and Solid-State Cluster Chemistry; (1999); Wiley-VCH: Weinheim (Germany), Vol. 3.*
- [51]: Thèse de doctorat de Yann Odabachian (2011) Développement de nouvelles réactions catalysées à l'or pour la synthèse organique
- [52]: Hoffman, R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 21, (1982), 711.
- [53]: M.A. Bennett, D.E. Berry, K.A. Beveridge *Inorg. Chem.* 29, (1990), 4148-4152
- [54]: Gilles J. Arsenault, Ljubica Manojlović-Muir,\* Kenneth W. Muir, Richard J. Puddephatt,\* and Ilse Treurnicht *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 86-87
- [55]: Sheldrick, G.M. (2014). *SADABS* Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA

**CHAPITRE IV  
SYNTHESE ET COMPLEXATION DE  
NOUVEAUX LIGANDS CYCLODEXTRINES**

### I-Introduction

Du Big bang à l'homme, des particules élémentaires au vivant, l'univers tel que nous le percevons est sous-tendu dans son ensemble par les lois qui régissent la matière. Particules subatomiques s'agrégeant en atomes, atomes formant des molécules se rassemblant en constructions supramoléculaires [1], puis en cellules, et enfin en organismes vivants : telle est la longue chaîne de l'élémentaire au complexe que nous découvrons peu à peu. La chimie moléculaire a commencé avec la synthèse de l'urée par Wöhler en 1828 cette chimie repose en quelque sorte sur les liaisons fortes, appelées "covalentes", qui connectent entre eux les atomes formant des molécules. Ainsi, au-delà de la chimie moléculaire, existe-t-il un domaine appelé chimie supramoléculaire avec des associations de deux ou plusieurs espèces chimiques, des complexes et des liaisons intermoléculaires. Ces molécules sont capables de former des complexes moléculaires. Parmi les molécules qui peuvent jouer ces rôles, on peut citer les éthers couronnes, les clathrates, les zéolithes, les porphyrines, les cryptates, les cyclophanes et enfin, celles qui feront l'objet de notre étude les cyclodextrines.

### II-Structure des cyclodextrines

Les cyclodextrines (CDs) sont des oligosaccharides cycliques, issus de la dégradation enzymatique de l'amidon, constitués par l'assemblage de 6 à 12 motifs de glucose reliés par des liaisons  $\alpha$ -1,4. Ces molécules ont une forme torique tronconique [2]. De façon très schématique, on peut représenter ces composés sous forme de godet, d'abat-jour (Figure1). Grâce à la conformation C<sub>1</sub> de l'unité glucopyranose, tous les groupes hydroxyles secondaires sont situés sur un des deux bords du godet, tandis que tous les hydroxyles primaires sont sur l'autre bord. En réalité, le godet est un cylindre ou plus exactement un cylindre conique.

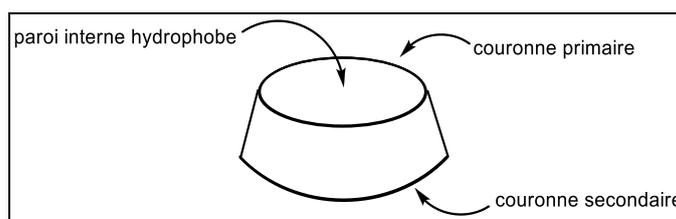
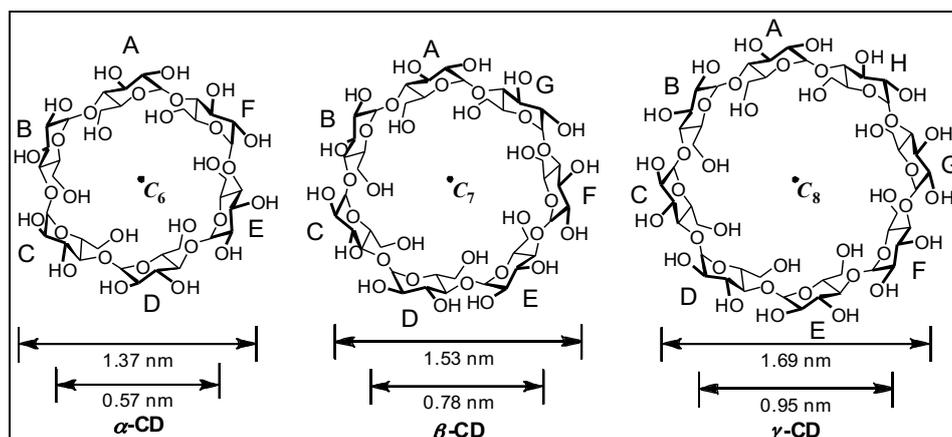


Figure 1 : Représentation schématisques des Cyclodextrines

Les paires d'électrons non liants des ponts glucosidiques de l'oxygène sont orientées sur l'intérieur de la cavité, produisant une densité électronique élevée ce qui permet aux cyclodextrines d'avoir des propriétés basiques (selon Lewis). Dans la molécule cyclodextrine, une ceinture secondaire complète est constituée par ces liaisons d'hydrogène, de sorte que la CD aura une structure plutôt rigide et ceci explique probablement que la CD a la plus basse solubilité de toutes les CDs.

Les protons H3 et H5 sont situés à l'intérieur du cône, alors que les protons H1, H2, et H4 sont dirigés vers l'extérieur. Grâce à cette structure amphiphile, la cyclodextrine est soluble dans l'eau et possède une cavité interne hydrophobe [3]. Le tableau 1 donne les inscriptions dans les collèges locaux, les dimensions et quelques caractéristiques des cyclodextrines  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ [4].

Tableau 10 Caractéristiques des trois principales cyclodextrines

Caractéristique	Alpha CD	Beta CD	Gamma CD
Nombre d'unités glucoses	6	7	8
Masse molaire(g/mol)	972	1135	1297
Diamètre de la cavité(Å)	4,7-5,2	6,0-6,4	7,5-8,3
Hauteur du tore(Å)	7,9-8,0	7,9-8,0	7,9-8,0
Diamètre de la périphérie(Å)	14,2-15,0	15,0-15,8	17,1-17,9
Volume approximatif de la cavité(Å <sup>3</sup> )	174	262	427
Solubilité dans l'eau à 25°C(g/100mL)	14,5	18,5	23,2

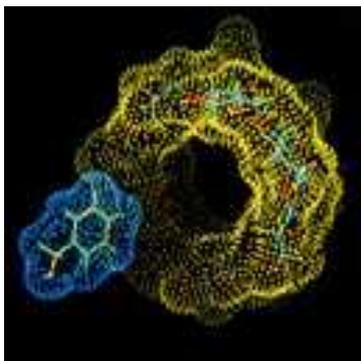
Les cyclodextrines ne sont pas toxiques, elles s'hydrolysent lentement dans l'organisme pour libérer des unités glucoses. La propriété la plus remarquable des cyclodextrine découlant de la structure macrocyclique et de la distribution spécifique des différents groupements fonctionnels le long des surfaces interne (hydrophobe) et externe (hydrophile), sont qu'elles peuvent se combiner avec des molécules très diverses, pour donner des complexes d'inclusion de type hôte – invité « host-guets »

Les cyclodextrines peuvent être considérées comme des capsules vides de taille variable (Tableau 1) pouvant accueillir des molécules. Le terme "composé d'inclusion" a été formulé en 1950 [5]. Lors de la formation du complexe d'inclusion, il n'y a aucune liaison covalente qui se forme, l'équilibre entre les constituants du complexe en solution est caractérisé par la constante d'équilibre (entre les deux phénomènes association- dissociation). La détermination de cette constante d'équilibre fait l'objet de nombreuses publications dans la littérature car elle donne une idée sur la stabilité du complexe.

Les interactions mises en œuvre entre l'hôte et l'invité peuvent être de différentes natures, telles des interactions coulombiennes, dipolaires, de Van der Waals ou de liaison hydrogène[6]. Par contre si l'invité interagit avec l'hôte à l'extérieur de la cavité, on parle plutôt de complexe d'association. Les cyclodextrines sont des molécules hôtes, appelées aussi molécules "cages" ou molécules "refuges", elles peuvent accueillir partiellement ou entièrement un très grand nombre de substrats. (Figure 2). Les molécules complexées sont très variées, allant des réactifs polaires comme les acides ou les amines, jusqu'aux

## Chapitre IV Synthèse et complexation de nouveaux ligands cyclodextrines

hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, en passant par les ions et les halogénures.



*Figure 2 : Schéma de l'inclusion d'une molécule dans la cavité hydrophobe de cyclodextrine[7]*

### III-Applications des cyclodextrines

Depuis les années 1970, les CDs trouvent de plus en plus d'applications industrielles, dues principalement à leur capacité de former des complexes d'inclusion. Une molécule invitée est encapsulée dans une cyclodextrine ou une dérivée, ce qui altère ses propriétés chimiques et physiques. Ceci est exploité en (bio) chimie, dans les industries pharmaceutiques, textile, alimentaire et cosmétique, tout comme dans l'agriculture.

#### III-1-Industrie pharmaceutique

Depuis que l'on a découvert que la cyclodextrine n'est pas nocive pour l'organisme humain, c'est le champ d'application le plus classique des CDs, par exemple pour augmenter la solubilité des drogues dans des solutions aqueuses, leur stabilité ainsi que leur bio-viabilité.

Pour développer leur utilisation dans la formulation des médicaments, plusieurs dérivés ont été développés. Pour avoir une meilleure solubilité des CDs, deux-tiers des groupes hydroxyles sont méthyles. Elles n'agissent pas seulement comme simples agents solubilisants, mais aussi comme stabilisateurs du composé actif contre la dégradation par hydrolyse, oxydation ou chauffage. Cela permet très souvent de réduire les doses utilisées, tandis que la biodisponibilité et l'effet pharmacologique du composé actif sont augmentés. Spécialement pour les médicaments anti-cancéreux, cela peut permettre de diminuer les effets indésirables du traitement. Bien qu'elles ne puissent pas pénétrer dans les

## Chapitre IV Synthèse et complexation de nouveaux ligands cyclodextrines

membranes cellulaires elles-mêmes, elles servent comme transport pour des principes actifs lipophiles à la surface des cellules et améliorent assurément leurs passages à travers la membrane. La formation de complexes CD-médicament réduit la volatilité des substances pharmaceutiques, comme cela peut masquer un goût amer ou une mauvaise odeur [8].

### III-2-Industrie cosmétique, alimentaire

Dans les cosmétiques, les CDs sont surtout utilisés pour diminuer la volatilité des parfums, agissant comme stabilisateurs ou additifs. Elles sont utilisées dans les dentifrices, désodorisants, crèmes pour la peau,... La complexation des molécules de parfum dans la cavité permet de les libérer lentement (dépendant de la constante de stabilité) ainsi que de les stabiliser par leur encapsulation, pouvant ainsi fabriquer des produits qui libèrent des parfums ou autres molécules plus longtemps. L'effet opposé peut être obtenu en utilisant les CDs dans les couches, papiers toilettes, où les mauvaises odeurs ainsi être emprisonnées par complexation des molécules responsables de celles-ci. L'utilisation des CDs pour améliorer le procédé de production se résume à faciliter la conversion des ingrédients liquides dans une forme solide, et quelques fois à corriger les propriétés rhéologiques des fluides.

Par leur non-toxicité, les CDs sont utilisés intensivement dans l'industrie alimentaire où elles sont essentiellement utilisées pour la protection du goût et lors du transport. Elles sont capables d'établir des complexes avec tout genre de molécule, dont les acides gras, les molécules responsables du goût et les vitamines. En encapsulant ces composés, les CDs peuvent les protéger de la dégradation durant la décongélation ou le réchauffement, améliorant ainsi la qualité de la nourriture. Avec la demande de plus en plus forte de produits avec de moins en moins de cholestérol, la  $\beta$ -CD est utilisée pour enlever le cholestérol des denrées alimentaires, comme elle a cette capacité d'extraire sélectivement cette molécule des membranes lipidiques. Une autre application intéressante de ces molécules concerne l'amélioration du goût [9].

### III-3-Industrie chimique et agricole

Les cyclodextrines sont importantes dans l'industrie chimique pour séparer les isomères et les énantiomères, catalyser des réactions, aider dans des préparations chimiques, et éliminer les déchets. En chromatographie (HPLC,...), la purification énantiomérique est possible en utilisant ces macrocycles chiraux.

## Chapitre IV Synthèse et complexation de nouveaux ligands cyclodextrines

Seules les dérivées récentes ont démontré une participation notable dans les réactions de catalyse. En attachant des groupes catalytiques à la cavité, qui est aussi capable de reconnaissance moléculaire ou énantiomérique, ces composés peuvent agir comme des mimes d'enzymes. L'efficacité des procédés de fermentation et de bioconversion est souvent diminuée par des effets d'inhibition ou toxiques provenant du substrat, du produit ou du biocatalyseur. Ajouter des CDs lors de réaction améliore de façon conséquente le taux de bioconversion, car la complexation réduit la toxicité des composés et améliore la biocompatibilité. Les CDs peuvent jouer un rôle très important dans la protection de l'environnement et le traitement des eaux usées. Grâce à leur capacité de complexation, elles sont utilisées pour solubiliser des polluants organiques, pour l'enrichissement ou le retrait des métaux lourds ainsi que des contaminants organiques du sol, de l'air et de l'atmosphère [10].

Les CDs peuvent inclure dans leur cavité un grand nombre de produits chimiques agricoles tels que des herbicides, des insecticides, des fongicides, des répulsifs, des phéromones... Ainsi, des complexes avec une meilleure solubilité et une plus grande stabilité peuvent être obtenus, augmentant l'activité biologique des herbicides et des fongicides, étant plus facilement en contact avec les organismes cibles et permettant un déploiement plus efficace de ces produits chimiques [11].

### III-4-Environnement

Les cyclodextrines peuvent jouer un rôle important dans la science environnementale en termes de solubilisation des contaminants organiques, de l'enrichissement et du déplacement des polluants organiques et des métaux lourds du sol, de l'eau et de l'atmosphère [12]. Les cyclodextrines sont également utilisées dans le traitement de l'eau afin d'éliminer les agents contaminant [13]. Les eaux usagées contenant des composés aromatiques inacceptables tels que le phénol, le p-chlorophénol et le benzène, peuvent être débarrassées de ces produits par le traitement avec la bêta-CD [14]. Un rôle important des CDs dans la protection de l'environnement est son utilisation dans la formulation d'insecticide.

### III-5-Catalyse

Les cyclodextrines et leurs dérivés sont utilisés dans le domaine de la chimie catalytique. Par exemple, Atwood [15] a expliqué l'utilisation de l' $\alpha$ CD

## Chapitre IV Synthèse et complexation de nouveaux ligands cyclodextrines

modifiée dans la réduction de porphyrine de Mn(III). Ye et al [16] ont constaté que l'utilisation d'un dérivé  $\beta$  CD comme catalyseur fait augmenter le taux de conversion d'alcool benzylique en aldéhyde. En raison de leurs effets stériques, les CDs jouent un rôle significatif dans des processus biocatalytiques en augmentant l'énantiosélectivité. Leventis et Silvius [17] ont démontré que les  $\beta$ ,  $\gamma$ -cyclodextrines accélèrent le taux de transfert de cholestérol entre les vésicules de lipide.

### III-6-Analyse

En chromatographie, les cyclodextrines sont utilisées intensivement dans les séparations en raison de leur capacité de distinguer entre les isomères de position, les groupes fonctionnels, les homologues et les énantiomères [18]. Cette propriété en fait un des agents les plus utiles pour une large gamme de séparation. Elles sont encore utilisées en tant que ligands chimiquement collés ou absorbés dans la phase stationnaire ou dans la phase mobile [19].

Différents composés à activité antiépileptique ou antifongique ont été séparés énantiomériquement par les cyclodextrines natives, hydroxypropylées, diméthylées ou sulfobutyl-éthérées. Les CDs ont été fréquemment utilisées dans l'électrophorèse capillaire [20] et l'électrophorèse sur gel [21], la chromatographie en phase gazeuse [22], la chromatographie d'échange ions la chromatographie d'affinité [23] et la séparation sur des membranes [24].

### III-7-Textile

Le finissage de textile est un autre secteur dans lequel les cyclodextrines attirent de plus en plus l'attention. Wacker-chimie a greffé un dérivé de CD substitué par le monochlorotriazinyl (MCT) sur les textiles. Les cyclodextrines greffées sur les textiles ont pour but d'éliminer ou de masquer les odeurs indésirables par exemple la fumée de cigarette et la sueur. Les cyclodextrines sont également utilisées pour renforcer la prise des colorants par le tissu et par suite de réduire la quantité de colorant perdue lors de lavage [26].

### IV-Synthèse de ligands bi-cyclodextrines

Les complexes de fer et de cobalt contenant des pont azoté tridentate basée sur la 2,6 bis(iminoaryl)pyridine sont les plus étudiées à cause de leur abilité à promouvoir efficacement la formation de polyéthylène linéaire[27].une alternative se présente en encapsulant le fragment métallique dans une cavité

## Chapitre IV Synthèse et complexation de nouveaux ligands cyclodextrines

moléculaire de différentes tailles, Matt et *al.* [28]. ont décrit la synthèse et la complexation de Cyclodextrines  $\alpha$  et  $\beta$  rigidement ponté par la 2,6-bis(imino)pyridine et l'activité catalytique de leur complexe de fer dans la polymérisation de l'éthylène (Figure 3 )

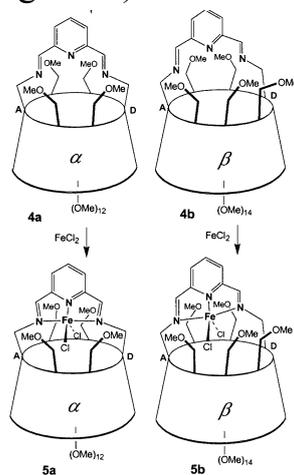


Figure 3 : Complexe de Fer

L'objectif que nous nous étions fixé dans cette partie du travail est la construction de complexes entonnoirs obtenus à partir d' $\alpha$ -cyclodextrines et de  $\beta$ -cyclodextrines. Dans ces cyclodextrines, un métal sera maintenu dans la partie étroite du cône par un ligand  $N_3$  pontant les deux couronnes primaires d'un ligand bicyclodextrine, plusieurs sites métalliques vacants se situant ainsi à l'intérieur des deux cavités. La stratégie de fonctionnalisation des cyclodextrines que nous avons adoptée repose sur la différence de réactivité des différentes fonctions hydroxyles. En effet, les alcools primaires (6-OH) sont bien plus réactifs vis-à-vis de réactifs électrophiles que leurs homologues secondaires (2- et 3-OH)[28].

#### IV-1-Préparation du ligand bi-cyclodextrine $\alpha$ et $\beta$ modifiée

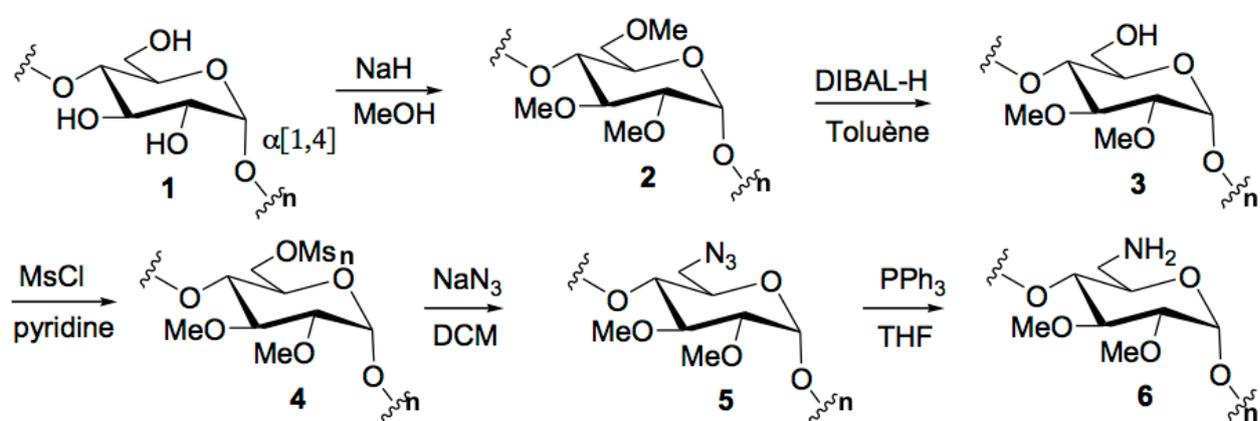


Figure 3 : Schéma synthétique général

##### IV-1-1- Préparation de la cyclodextrine hyperméthylée

A une solution contenant (10g, 10,26 mmol) d' $\alpha$ -CD dans 200ml de DMF on rajoute ( 14,8g, 18,370 mmol) de NaH dans un ballon et laisse sous agitation à température ambiante pendant une heure. On refroidit le mélange réactionnel à  $0^\circ\text{C}$  puis on additionne lentement (19,6ml , 18,315 mmol) de MeI. On étend la solution avec 100ml de MeOH, on laisse sous agitation durant 30mn. On extrait, separe, sèche la phase organique, elimine le solvant sous pression réduite. Onobtient le **composé 2**

## Chapitre IV Synthèse et complexation de nouveaux ligands cyclodextrines

La même réaction est faite pour le  $\beta$ -CD on obtient le **composé 2'** (Schéma 1)

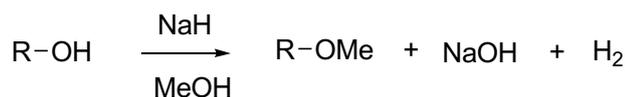


Schéma 1: La réaction d'hyperméthylation [28]

### IV-1-2-Déprotection sélective, régénération d'une seule fonction OH en position 6 [29-30]

A 5g (4,08mmol) d'  $\alpha$  cyclodextrine hyperméthylée dans 250mL de toluène, on ajoute (16,32 mL, 16,32 mmol) de DIBAL à 50°C, après agitation pendant une nuit, on refroidit la solution à 0°C, puis on ajoute HCl(2N) goutte à goutte jusqu'à obtention d'un pH 5. On laisse sous agitation pendant une heure puis on ajoute une solution saturée de NaCl, on sépare, sèche puis évapore la solution on obtient le **composé 3**

La même réaction est faite pour le  $\beta$ -CD, on obtient le **composé 3'**. (Schéma 2)

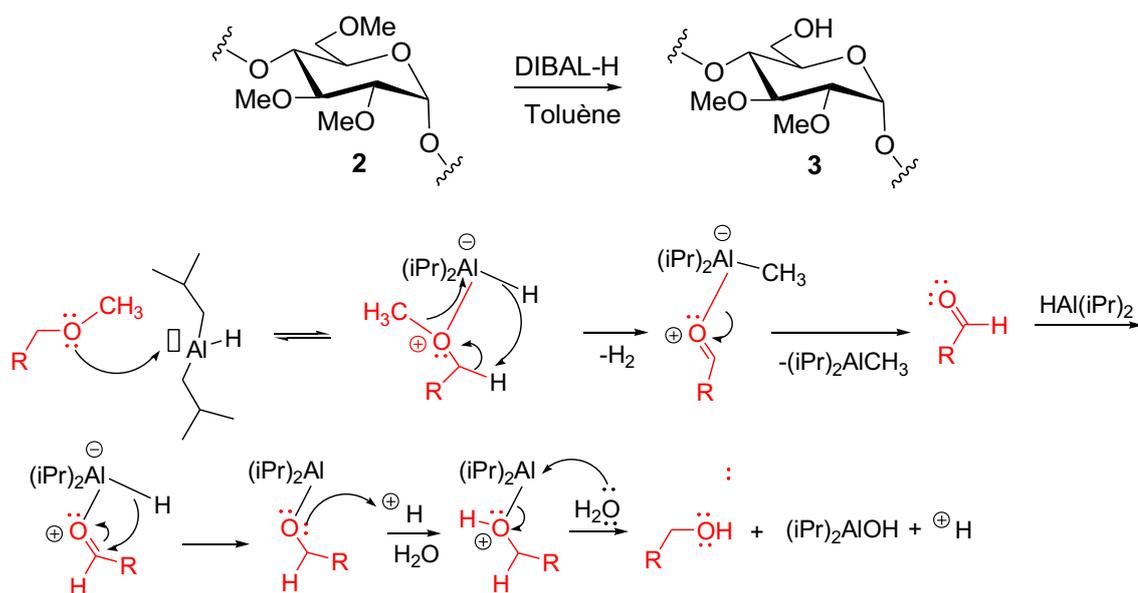


Schéma 2 : Mécanisme de la déprotection sélective

### IV-1-3- Protection de la fonction OH par le groupement Mesyle

0,474 g (0,32 ml, 4,139 mmol) de chlorure de mésyle sont ajoutés à une solution contenant (2,253 g, 1,88 mmol) du **composé 3** et (0,376 g, 3,01 mmol)

## Chapitre IV Synthèse et complexation de nouveaux ligands cyclodextrines

de DMAP dans (30 ml) de la pyridine puis on laisse le mélange sous agitation une nuit à la température ambiante, puis on extrait avec de l'acétate d'éthyle (3 x 80 ml). L'extrait organique est successivement traité par HCl 2M (3 x 80ml), NaOH 2M (80 ml), puis de l'eau (80 ml). La phase organique est séparée puis séchée sur MgSO<sub>4</sub>. une fois le solvant éliminé on obtient un solide incolore **composé 4** (2,3g, 90%).

La même réaction est faite pour la d'β-CD on obtient le **composé 4'** (Schéma 3)

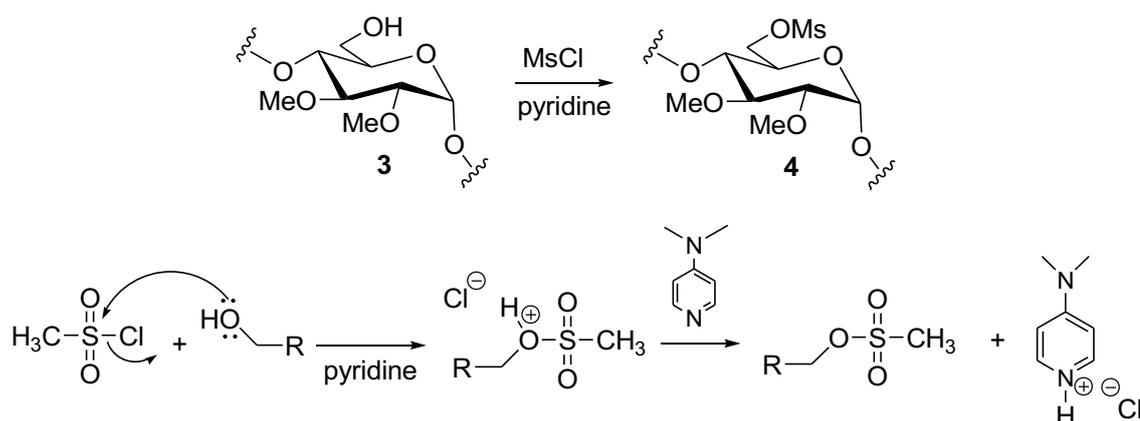


Schéma 3 Protection de la fonction OH

### IV-1-4- Substitution du mesylate par l'azoture

A une solution contenant le **composé 4** (2,200 g, 1,62 mmol) dissous dans 80 mL de DMF, on ajoute (2,113 g, 32,5 mmol) d'azoture de sodium. On porte le mélange réactionnel à 65°C et laisse sous agitation toute une nuit, une fois revenu à température ambiante, le mélange est versé dans un bain d'eau glacée (500 mL). Le produit est ensuite extrait à l'ether diéthylique (4 x 150 mL), lavé à l'eau (200 mL), séché sur MgSO<sub>4</sub>, puis le solvant évaporé. On obtient un solide incolore **composé 5** (1,684 g, 83%)

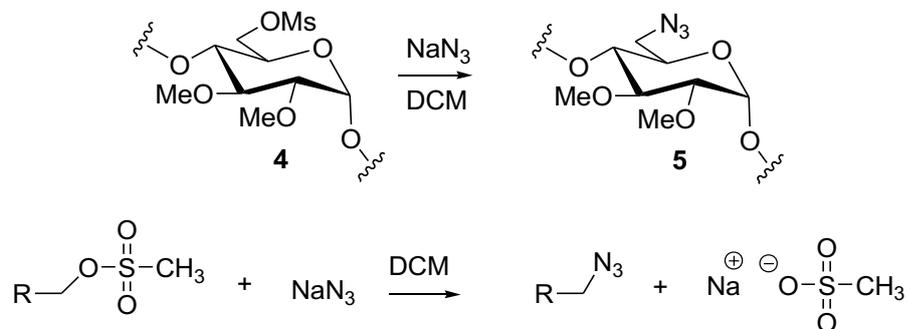
Le même mode opératoire a été utilisé avec la β-CD avec les quantités suivantes.

## Chapitre IV Synthèse et complexation de nouveaux ligands cyclodextrines

**composé 4'** (1,1 g, 0,738 mmol) dans DMF (50 ml)

Azoture de sodium (0,91 g, 14,76 mmol)

L'évaporation du solvant conduit à un produit incolore **composé 5'** (0,74 g, 70%). (Schéma 4)



### IV-1-5- Réduction de la fonction azide en amine

A une solution 1,652 g (1,32 mmol) du **composé 5** dans du dioxane (20 mL), on ajoute (1,650 g, 6,29 mmol) de triphénylphosphine PPh<sub>3</sub> et laisse sous agitation pendant une heure à température ambiante. On additionne ensuite goutte à goutte (1,25 mL) d'ammoniaque. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation une nuit, on étend la solution avec de l'eau (160 mL). Le pH du mélange est ajusté à pH 4 par ajout lent d'une solution de HCl 2M puis 0,1M. La solution est lavée au toluène (5 x 80 mL) puis alcalinisée avec du NaOH 2M (15 ml). On extrait la phase organique au DCM (4 x 80 ml), réunit les phases qui sont séchées sur MgSO<sub>4</sub> puis le solvant est éliminé sous pression réduite. Le solide obtenu est recristallisé dans de l'heptane. **composé 6** (0,890 g, 56%).

Le même mode opératoire avec le β-CD avec les quantités suivantes.

**composé 5'** (0,74 g, 0,52 mmol) Triphénylphosphine PPh<sub>3</sub> (0,647 g, 2,47 mmol)

On obtient un solide blanc **composé 6'** (0,87g, 80,5%). (Schéma 5)

## Chapitre IV Synthèse et complexation de nouveaux ligands cyclodextrines

Pour la réaction de réduction de l'azide en amine, nous avons utilisé la réaction de Staudinger ( $\text{PPh}_3/\text{THF}$ ), qui est décrite comme une réaction chimio et stéréosélective.

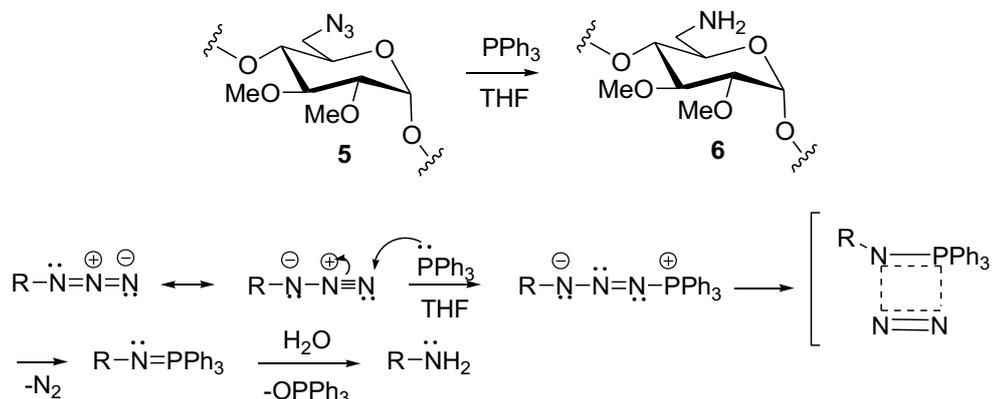
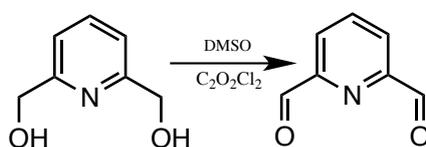


Schéma 5 Réduction de la fonction azide en amine

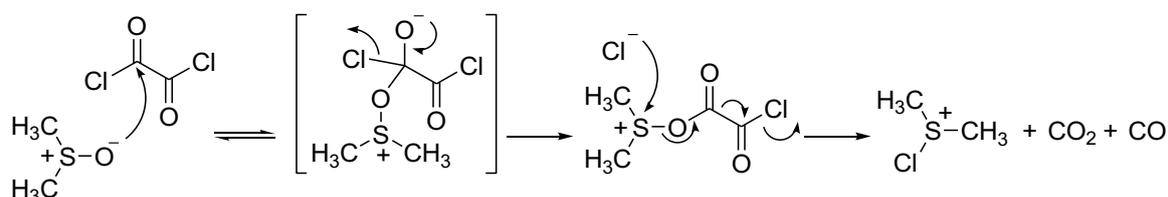
### IV-2-Synthèse de la pyridine-2,6-dicarboxaldehyde (composé 7)

Divers agents d'oxydation des alcools primaires en aldéhydes sont rapportées dans la littérature tel que le réactif de Collins [ $\text{CrO}_3\text{-(pyridine)}_2/\text{DCM}$ ] [31] et autres réactions qui utilisent des catalyseurs et autres systèmes catalytiques onéreux et difficiles à mettre en œuvre pour la plupart. Pour notre part nous avons opté pour l'utilisation de la réaction d'oxydation de Swern ( $\text{DMSO-C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_3\text{N}$ ) [32], pour sa sélectivité, l'accessibilité des réactifs, et qui nécessite pas de conditions particulières (conditions douces). La réaction se déroule en une seule étape et donne de bons rendements.



Le mécanisme de la réaction est illustré dans le schéma suivant :

Activation du DMSO avec le chlorure d'oxalyle ( $\text{COCl}_2$ )



Activation de l'alcool et formation de l'aldéhyde

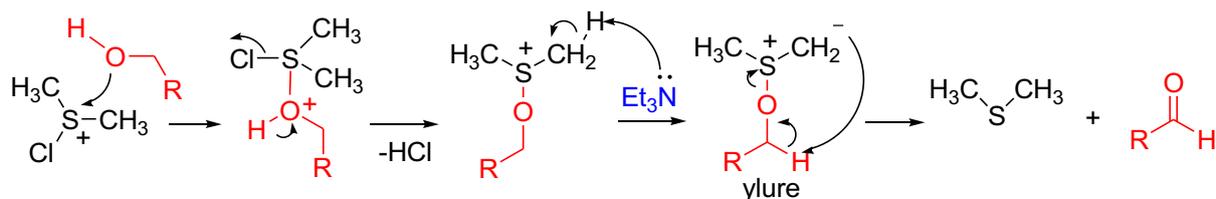


Schéma 6 : Mécanisme de la réaction d'oxydation de Swern

### IV-3- Condensation avec la pyridine-2,6-dicarboxaldehyde:

Dans un ballon schlenk de 100ml, une suspension de tamis moléculaire activé dans la  $\text{CH}_3\text{CN}$ , qui a été agitée pendant une heure on rajoute simultanément une solution du **composé 6** (0.1g, 0.084mmol) dans 20ml de  $\text{CH}_3\text{CN}$  et une solution de **pyridine-2,6-dicarboxaldehyde** (0.006g, 0.042mmol) dans 20ml de  $\text{CH}_3\text{CN}$ , on laisse tourner pendant la nuit. Le mélange réactionnel est filtré sur célite, séché et le solvant est éliminé sous pression réduite. On obtient un solide blanc (0.06g) **composé 8**

Le même mode opératoire avec la  $\beta$ -CD **composé 6'** avec les quantités suivantes **composé 6'** (0.2g, 0.14mmol)

**pyridine-2,6-dicarboxaldehyde** (0.009g, 0.07mmol)

On obtient un solide blanc (0.087g) **composé 8'**

### IV-4-Complexation avec $\text{FeCl}_2$

La complexation des ligands bidentate avec  $\text{FeCl}_2$  devrait nous mener à des complexes d'inclusion d'une géométrie bipyramide à base triangulaire avec chaque atome de chlore dans une cavité de cyclodextrine **composé 9** et **composé 9'**.

A une solution du **composé 8** (0.06g, 0.024mmol) dans 2mL de n-butanol bien dégazé, est lentement ajoutée à une solution de  $\text{FeCl}_2$  (0.003g, 0.0024mmol) dans 3mL de n-butanol à  $80^\circ\text{C}$  (Schéma 7). La solution bleue résultante est agitée à cette température pendant 30 minutes puis on laisse revenir à la température ambiante. On évapore le solvant presque à sec, on rajoute 20mL de diisopropylether, pour que le produit précipite sous forme

## Chapitre IV Synthèse et complexation de nouveaux ligands cyclodextrines

d'une poudre bleue qui est filtrée puis lavée avec de l'éther diéthylique (3\*10mL). Le solvant est éliminé sous pression réduite.

Le même mode opératoire est utilisé pour la  $\beta$ -CD **composé 8'** (Schéma 7) avec les quantités suivantes

**composé 8'** (0.15g, 0.05mmol)

**FeCl<sub>2</sub>**(0.007g, 0.05mmol)

On obtient le **composé 9'** sous forme d'un solide de couleur bleue

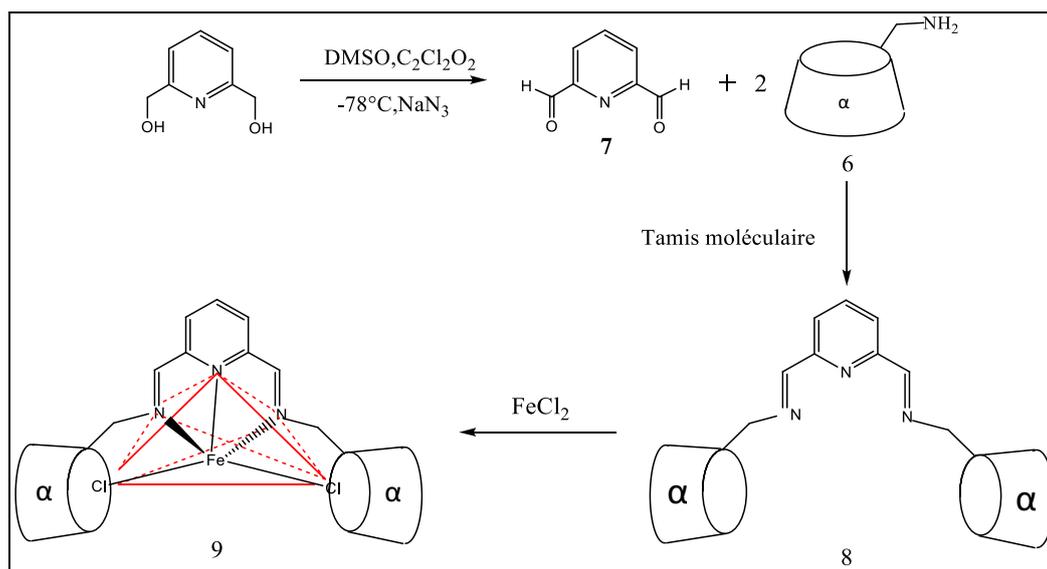


Schéma7 : condensation et complexation de l' $\alpha$ -( $\beta$ )cyclodextrine

Les composés 9 et 9' sont en cours d'identification

### IV-5- Etude structurale par spectroscopie RMN

La résonance magnétique nucléaire constitue une des techniques d'analyse moderne des plus efficaces pour la détermination de structure. Nous avons étudié la structure des différents composés synthétisés par enregistrement de spectres RMN<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C

Les spectres de l' $\alpha$ -cyclodextrine et de la  $\beta$ -cyclodextrine, sont comparables sur la forme native de ces deux cyclodextrines avec quelques légères modifications. Sur le spectre RMN 1H on recense sept protons sur chaque unité glucosidique nous pouvons distinguer six protons

## Chapitre IV Synthèse et complexation de nouveaux ligands cyclodextrines

Dans le spectre des cyclodextrines native, le proton H1 est le plus déblindé, il apparaît à 5.01ppm, les autres protons H2, H4, H3, H5, H6 et H6' apparaissent dans l'intervalle apparaissent à 3.5ppm-3.8ppm

### IV-5-1-Spectre RMN de cyclodextrine hyperméthylée (composé 2, 2')

Le proton H1 apparaît sous forme d'un large singulet dans l'intervalle 4.95-5.09 ppm qui en fait est un doublet avec une constante de couplage faible ( $J_{H1-H2cis}$ )

On observe une série de pics d'intégration **6H** pour le **composé 2** et **7H** pour **composé 2'**

Les CH<sub>3</sub>O apparaissent comme un singulet d'intégration **54H** pour le **composé 2** et **63H** pour **composé 2'** dans l'intervalle 3.03-3.71 ppm

Les protons H2, H3, H4, H5, H6 et H6' apparaissent comme sous forme de multiplets avec une intégration **36H** pour le **composé 2**, **42H** pour **composé 2'** entre 2.88 et 4.77 ppm

### IV-5-2-Spectre RMN de cyclodextrine OMs (composé 4) (Figure4), (composé 4') (Figure5)

Le spectre RMN est similaire au précédent et on remarque l'apparition d'un singulet à 3.5 ppm correspondant aux trois protons du méthyl de la fonction OSO<sub>2</sub>Me

### IV-5-3-Spectre RMN de cyclodextrine N<sub>3</sub> (composé 5, 5') (Figure 4, 5)

On remarque en particulier la disparition du singulet correspondant au méthyl de la fonction mesylate

**IV-5-4-Spectre RMN de cyclodextrine NH<sub>2</sub> (composé 6, 6') (Figure 4, 5)** Apparition d'un singulet large attribué aux deux protons de la fonction amine à 1.56 ppm

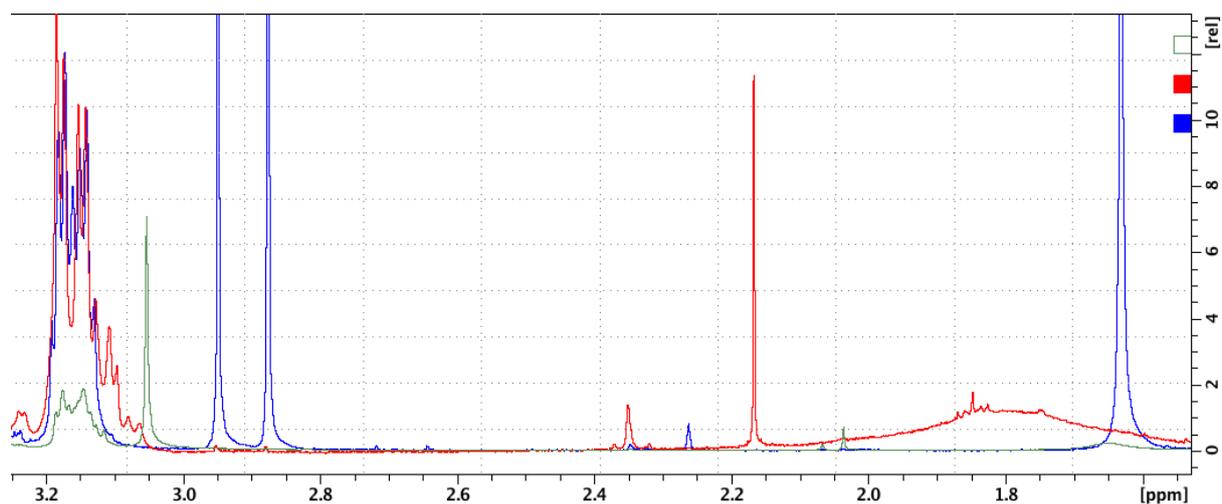


Figure 4 spectres RMN des composés 4, 5 et 6

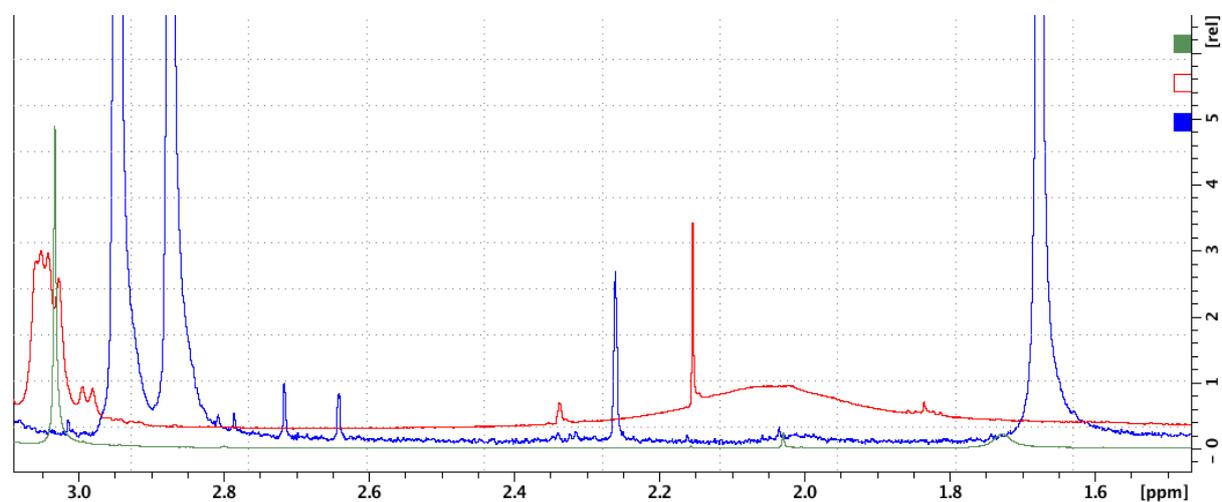


Figure 5 spectres RMN des composés 4', 5' et 6'

#### IV-5-5-Spectre RMN de la condensation (composé 8, 8') (Figure 6)

On remarque l'apparition des pics correspondant à la pyridine, en particulier un doublet à 8,02 ppm d'intégration 2H avec une constante de couplage  $^2J=8.1$  Hz correspondant aux deux protons H3' et H5', un triplet à 7.81 ppm d'intégration 1H correspondant au proton H4' et un autre singulet à 8.41 ppm correspondant aux deux protons identiques de la fonction CH=N

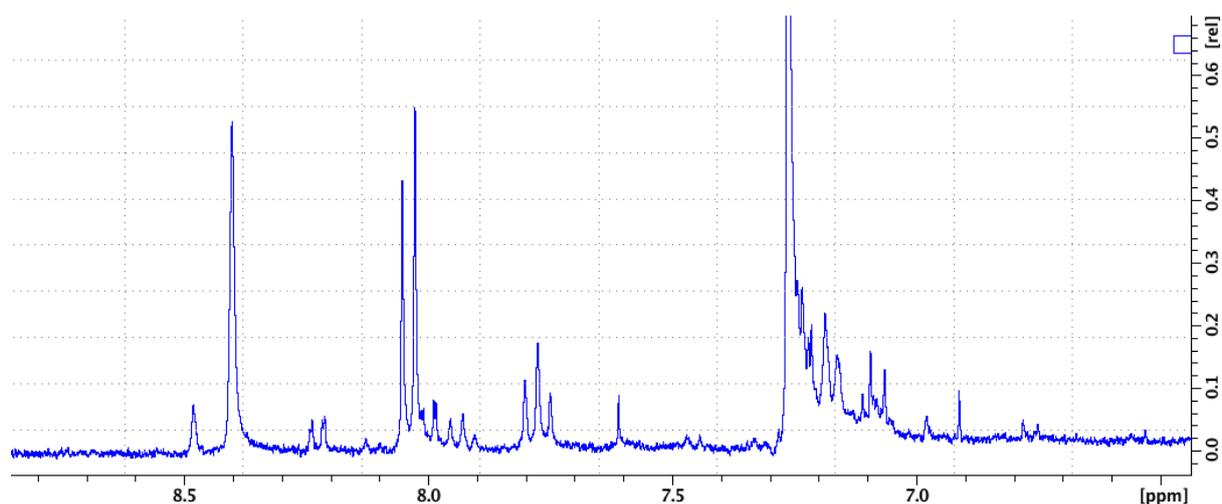


Figure 6 spectres RMN des composés 8 et 8'

### IV-6- Etude structurale par spectrométrie de masse

Des spectres de masse ont été fait pour les deux composés **8** (Figure 7) et **8'**(Figure 8) pour voir s'il y a eu vraiment condensation et que le ligand que nous avons synthétisé est bel et bien composé de deux cyclodextrines pontées. Sur le spectre du composé **8**, on voit que le pic moléculaire est à 2520 ce qui correspond exactement à la masse molaire du composé  $C_{113}H_{195}O_{58}N_3$

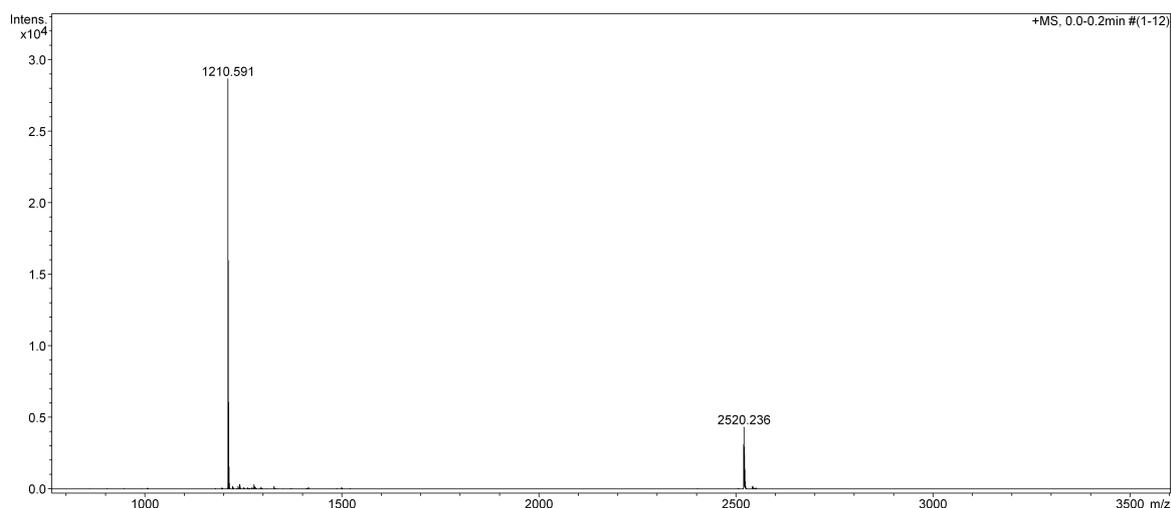


Figure 7 spectre de masse du composé 8

Sur le spectre du composé **8'**, on voit que le pic moléculaire est à 2950 ce qui correspond exactement à la masse molaire du composé  $C_{122}H_{201}O_{66}N_3$

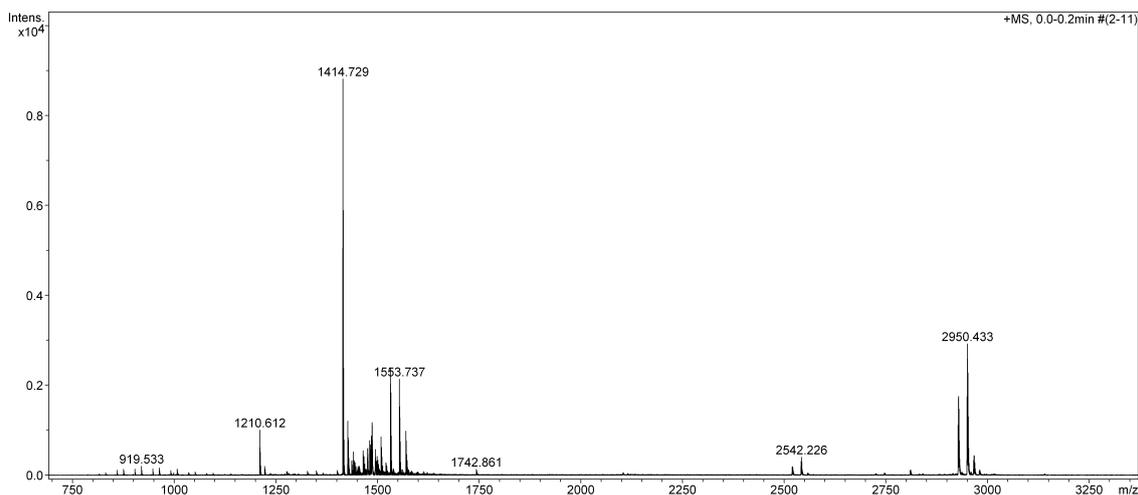


Figure 8 spectre de masse du composé 8'

### V- Conclusion

Une série de réactions de protection, déprotection, protection puis fonctionnalisation (OMe--OH--OMs--N<sub>3</sub>—NH<sub>2</sub>) nous a permis de préparer des cyclodextrines  $\alpha$  et  $\beta$  aminées. Ces dérivées ont été par la suite soumises à une réaction de condensation avec la pyridine-2,6- dicarboxaldehyde conduisant ainsi au ligand Di-cyclodextrine où les deux entités cyclodextrines sont reliées entre elles par un pont six chaînons de structure particulière.

Les composés préparés ont été identifiés par RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C et spectrométrie de masse pour les deux composés 8 et 8'

La réaction de complexation de ces composés avec FeCl<sub>2</sub> a été réalisée et les complexes 9 et 9' obtenus sont en cours d'identification

**VI- Références :**

- [1] A-Lehn J-M La chimie supramoléculaire: concept et perspectives ,traductions françaises, Ed. Deboeck université, 1997.
- [2]Szejtli.J, CyclodextrinTechnology, Kluwer AcademicPublishers, Dordrecht, 1998.
- [3]Szejtli.J, Cyclodextrins in biotechnology, Die Stärke, 38(11), 388-390, 1986.
- [4]Szejtli.J, comprehensivesupramoleularchemistry, volume 3, 1996.
- [5] Cramer. F, Einchlussverbindungen , Springer, Berlin, 1945.
- [6] Cramer. F, et Henlein. F. M, Chern.Ber., 98, 2575,1957.
- [7] (Frömming and Szejtli : Cyclodextrins in Pharmacy, Kluwer Acad. Presse, Dordrecht, 1994)
- [8] M Singh, R Sharma, and UC Banerjee. Biotechnological applications of cyclodextrins. BiotechnologyAduances, 20(5-6) :341-359, DEC2002.
- [9] AR Hedges. Industrial applications of cyclodextrins. ChemReviews, 98(5) :2035-2044, JUL-AUG 1998.
- [10] Del Valle. Cyclodextrins and theiruses: A review. ProcessBiochemistry, 39 :1033- 1046,2004.
- [11] H. Dodziuk. Cyclodextrins and their complexes. 2006.
- [12]Wu. C, Fan. J, ShauichuliJishu, 24,67-70,1998.
- [13] Parrish.MA, cyclodextrins-a reviewavailablefrom sterling organics. Newcastleupon- Tyne NE3 3TT. England 1988.
- [14]Kamiya. M, Kameyama.K, Ishiwata. S, Chemophere, 42,251-255,2001
- [15] Atwood JL, Inclusion phenomenon and recognition. New York : Plenum ; 1990.
- [16]Ye. H, Tong. W, Dsouza. VT, J.Am. Chem.Soc, 114, 5470-5472, 1992.
- [17]Leventis. R, Silvius. JR, Biophys. J, 81, 2257-2267, 2001.
- [18] Hun. SH, BiomedChromatography, 11,259-271, 1997.

#### Chapitre IV Synthèse et complexation de nouveaux ligands cyclodextrines

- [19] Schnederman. E, Stalcup. AM, J. Chromatography. B, 745, 83-102, 2000.
- [20] Kim. M. Kirkland, J. Chromatography A , 718, 9-26, 1995.
- [21] Furfuta. R, Nakazawa. H, J. Chromatography , 625, 231-235, 1992
- [22] Fanali . S, J. Chromatography, 875, 89-122, 2000.
- [23] Stalcup. AM, Gahm. KH, Gratz. SR, Sutton. RM, Anal. Chem, 70, P.144-148, 1998.
- [24] Nie. MY, Zhou. LM, Wang. QH, Zhu. DQ, Anal. Sci, 17, 1183-1187, 2001.
- [25] Uekama. K, Hirayama. F, Ikeda. K, Inada. K, J. Pharm. Sci, 66, 706-710, 1977.
- [27]. S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169-1203.
- [28]. D. Armspach, D. Matt, F. Peruch and P. Lutz. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003), 805-809
- [29]. O. Bistri et al. / *Tetrahedron Letters* 46 (2005) 7757-7760
- [30]. Alan J. Pearce and Pierre Sinay. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, No. 20
- [31]. K. B. Wiberg « oxydation by chromic acid and chromyl compounds in oxid. org. chem ». Premium press, New York (1986) 41-118
- [32]. a-S. L. Huang, D. Swern ; *J. org. chem* 43 (1976) 4537-4538
- b-K. Omira, D. Swern ; *Tetrahedron* 34 (1978) 1651-1660

## **Conclusion générale**

# **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion générale

L'objectif que nous nous étions fixé dans ce travail, se résume en la synthèse de complexes plan carrés à base de platine comme première étape par une réaction de substitution de ligand benzonitrile du complexe  $MCl_2(PhCN)_2$  par différents ligands.

Ainsi nous avons réalisé ce qui suit :

-Synthèse d'un nouveau polymorphe du complexe : ***trans*-[PdCl<sub>2</sub> (m-CH<sub>3</sub>PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]**, une étude structurale par diffraction des RX .

-Synthèse d'un nouvel éther silylé C<sub>36</sub>H<sub>30</sub> O<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> par voie solvothermale dans un autoclave en téflon, étude structurale par diffraction des RX montre que le composé cristallise en tant qu'éther cyclique. l'étude structurale par diffraction des rayons X des deux complexes montre une géométrie plan carré

-Synthèse de nouveaux polymorphes des complexes: le ***cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>AsCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>AsPh<sub>2</sub>)]** et le ***trans*-[PtCl<sub>2</sub>(PPh)<sub>2</sub> o-MeOPh]** et une étude structurale par diffraction des RX. Dans cette étude structurale montre que les complexes cristallisent dans une géométrie plan-carré.

-Synthèse d'un nouveau complexe homo dinucléaire à base de platine **[Pt<sub>2</sub>(-H)(-PPh<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]**, application des différentes méthodes d'analyse qui s'avère d'une grande utilité dans ce cas, une étude structurale par diffraction des RX. Une molécule du solvant l'éther entre pas dans la sphère de coordination du complexe.

-Synthèse d'un nouveau polymorphe du complexe **AuCl(PPh<sub>3</sub>)**, une étude structurale par diffraction des RX montre que le composé cristallise en tant que complexe mononucléaire d'or avec une géométrie linéaire.

-Synthèse et complexation de ligands macrocycliques entre autre les cyclodextrines, avec deux types de cyclodextrine  $\alpha$  et  $\beta$  et complexation de la di-cyclodextrines dans le but d'avoir des composés d'inclusion avec Fe

## Conclusion générale

Les composés préparés ont été identifiés par RMN, et ont fait l'objet d'une étude structurale par diffraction des rayons X

L'obtention de ces deux complexes ouvre devant nous la perspective :

- Synthèse de nouveaux clusters, par réduction et ensuite par thermolyse.
- Synthèse de complexes mononucléaires à base de platine et de palladium avec différentes familles de ligands, phosphines, arsines, silanes, macrocycles et même des colorants par deux voies de synthèse, sous atmosphère inerte et en autoclave par voie solvothermale. Dans le but d'obtenir des complexes dinucléaires et cluster à base de platine, de palladium, d'or et de fer susceptibles de présenter un intérêt catalytique.
- L'intérêt biologique étant un domaine très tentant la synthèse de complexes à base de platine et de ligands amine (acides aminés, base azotées, ... ) leur étude structurale constitue un bon point de départ pour de futures investigations

**ANNEXES**

## Annexes

### Annexes 1

Coordonnées cartésiennes atomiques et paramètres d'agitation isotropiques(\*)et équivalentes ( $\text{Å}^2$ )

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	0.7832 (4)	0.3900 (3)	0.6212 (3)	0.0187 (6)
C2	0.8976 (4)	0.4016 (4)	0.5815 (4)	0.0247 (7)
H2	0.9951	0.4843	0.6412	0.030*
C3	0.8671 (5)	0.2917 (4)	0.4546 (4)	0.0322 (8)
H3	0.9442	0.2995	0.4273	0.039*
C4	0.7259 (5)	0.1707 (4)	0.3670 (4)	0.0322 (8)
H4	0.7070	0.0964	0.2802	0.039*
C5	0.6108 (4)	0.1566 (4)	0.4050 (4)	0.0283 (7)
C6	0.4569 (6)	0.0239 (5)	0.3113 (5)	0.0474 (11)
H6A	0.4556	-0.0427	0.2268	0.071*
H6B	0.4454	-0.0269	0.3696	0.071*
H6C	0.3700	0.0551	0.2767	0.071*
C7	0.6420 (4)	0.2681 (4)	0.5323 (4)	0.0225 (6)
H7	0.5644	0.2605	0.5589	0.027*
C8	0.9151 (4)	0.7014 (3)	0.7995 (4)	0.0223 (7)
C9	1.0531 (4)	0.8110 (4)	0.9245 (4)	0.0308 (8)
H9	1.1043	0.7935	1.0072	0.037*
C10	1.1169 (5)	0.9470 (4)	0.9290 (5)	0.0393 (9)
H10	1.2112	1.0217	1.0144	0.047*
C11	1.0431 (5)	0.9718 (4)	0.8103 (5)	0.0364 (9)
H11	1.0866	1.0649	0.8148	0.044*
C12	0.9069 (5)	0.8655 (4)	0.6838 (5)	0.0313 (8)
C13	0.8318 (6)	0.8956 (5)	0.5551 (5)	0.0429 (10)
H13A	0.7369	0.8090	0.4753	0.064*
H13B	0.8036	0.9792	0.5832	0.064*
H13C	0.9054	0.9185	0.5220	0.064*
C14	0.8433 (4)	0.7275 (4)	0.6787 (4)	0.0263 (7)
H14	0.7507	0.6523	0.5920	0.032*
C15	0.6483 (3)	0.5044 (3)	0.7886 (3)	0.0165 (6)
C16	0.5577 (4)	0.5787 (4)	0.7369 (4)	0.0254 (7)
H16	0.5935	0.6485	0.7072	0.031*
C17	0.4134 (4)	0.5494 (4)	0.7292 (4)	0.0290 (7)

## Annexes

H17	0.3506	0.5995	0.6935	0.035*
C18	0.3609 (4)	0.4487 (4)	0.7728 (4)	0.0262 (7)
H18	0.2626	0.4308	0.7673	0.031*
C19	0.4495 (4)	0.3731 (3)	0.8246 (4)	0.0209 (6)
C20	0.3909 (4)	0.2609 (4)	0.8696 (4)	0.0297 (8)
H20A	0.2881	0.2543	0.8564	0.045*
H20B	0.3813	0.1651	0.8087	0.045*
H20C	0.4654	0.2902	0.9729	0.045*
C21	0.5936 (3)	0.4030 (3)	0.8331 (3)	0.0170 (6)
H21	0.6566	0.3535	0.8700	0.020*
P2	0.83492 (9)	0.52597 (8)	0.79836 (9)	0.01565 (16)
Cl1	0.96019 (9)	0.67880 (8)	1.14224 (9)	0.02381 (17)
Pd1	1.0000	0.5000	1.0000	0.01540 (10)

### Paramètres d'agitation thermique des atomes ( $\text{Å}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
C1	0.0226 (15)	0.0228 (15)	0.0222 (15)	0.0140 (12)	0.0151 (13)	0.0149 (13)
C2	0.0262 (16)	0.0294 (17)	0.0342 (18)	0.0166 (14)	0.0218 (15)	0.0197 (15)
C3	0.046 (2)	0.038 (2)	0.044 (2)	0.0297 (18)	0.0366 (19)	0.0271 (18)
C4	0.054 (2)	0.0318 (18)	0.0298 (18)	0.0276 (18)	0.0292 (18)	0.0175 (16)
C5	0.038 (2)	0.0252 (16)	0.0249 (17)	0.0149 (15)	0.0173 (15)	0.0115 (14)
C6	0.052 (3)	0.036 (2)	0.031 (2)	0.005 (2)	0.017 (2)	0.0027 (18)
C7	0.0252 (16)	0.0271 (16)	0.0235 (16)	0.0135 (13)	0.0157 (14)	0.0142 (14)
C8	0.0295 (16)	0.0213 (15)	0.0373 (18)	0.0172 (13)	0.0271 (15)	0.0189 (14)
C9	0.0333 (19)	0.0221 (16)	0.045 (2)	0.0098 (14)	0.0252 (17)	0.0183 (16)
C10	0.043 (2)	0.0216 (17)	0.058 (3)	0.0079 (16)	0.033 (2)	0.0169 (18)
C11	0.045 (2)	0.0246 (17)	0.064 (3)	0.0183 (17)	0.042 (2)	0.0252 (18)
C12	0.047 (2)	0.0373 (19)	0.055 (2)	0.0330 (18)	0.044 (2)	0.0359 (19)
C13	0.054 (3)	0.040 (2)	0.052 (3)	0.021 (2)	0.032 (2)	0.031 (2)
C14	0.0327 (18)	0.0295 (17)	0.039 (2)	0.0197 (15)	0.0282 (16)	0.0233 (16)
C15	0.0173 (14)	0.0217 (14)	0.0182 (14)	0.0108 (12)	0.0128 (12)	0.0104 (12)
C16	0.0266 (17)	0.0344 (18)	0.0332 (18)	0.0187 (15)	0.0205 (15)	0.0241 (16)
C17	0.0249 (17)	0.042 (2)	0.038 (2)	0.0239 (16)	0.0204 (16)	0.0248 (17)
C18	0.0158 (15)	0.0361 (18)	0.0287 (17)	0.0114 (14)	0.0139 (14)	0.0125 (15)
C19	0.0191 (14)	0.0216 (15)	0.0225 (15)	0.0056 (12)	0.0140 (13)	0.0071 (12)
C20	0.0293 (18)	0.0249 (16)	0.043 (2)	0.0074 (14)	0.0272 (17)	0.0148 (16)
C21	0.0172 (14)	0.0165 (13)	0.0209 (15)	0.0077 (11)	0.0117 (12)	0.0089 (12)
P2	0.0155 (4)	0.0167 (3)	0.0232 (4)	0.0090 (3)	0.0135 (3)	0.0121 (3)

## Annexes

C11	0.0290 (4)	0.0229 (4)	0.0274 (4)	0.0184 (3)	0.0169 (3)	0.0112 (3)
Pd1	0.01401 (16)	0.01453 (16)	0.02374 (18)	0.00791 (12)	0.01213 (13)	0.01066 (13)

Parameters géométriques (Distances interatomiques (Å), angles de liaisons et angles de torsion (°))

C1—C7	1.386 (5)	C12—C13	1.489 (5)
C1—C2	1.403 (4)	C13—H13A	0.9800
C1—P2	1.820 (3)	C13—H13B	0.9800
C2—C3	1.384 (5)	C13—H13C	0.9800
C2—H2	0.9500	C14—H14	0.9500
C3—C4	1.381 (6)	C15—C16	1.389 (4)
C3—H3	0.9500	C15—C21	1.401 (4)
C4—C5	1.397 (5)	C15—P2	1.818 (3)
C4—H4	0.9500	C16—C17	1.395 (5)
C5—C7	1.391 (5)	C16—H16	0.9500
C5—C6	1.510 (6)	C17—C18	1.379 (5)
C6—H6A	0.9800	C17—H17	0.9500
C6—H6B	0.9800	C18—C19	1.389 (5)
C6—H6C	0.9800	C18—H18	0.9500
C7—H7	0.9500	C19—C21	1.389 (4)
C8—C14	1.385 (5)	C19—C20	1.507 (4)
C8—C9	1.392 (5)	C20—H20A	0.9800
C8—P2	1.825 (3)	C20—H20B	0.9800
C9—C10	1.400 (5)	C20—H20C	0.9800
C9—H9	0.9500	C21—H21	0.9500
C10—C11	1.362 (6)	P2—Pd1	2.3250 (8)
C10—H10	0.9500	C11—Pd1	2.2887 (7)
C11—C12	1.381 (6)	Pd1—C11 <sup>i</sup>	2.2887 (7)
C11—H11	0.9500	Pd1—P2 <sup>i</sup>	2.3250 (8)
C12—C14	1.415 (5)		
C7—C1—C2	119.1 (3)	C12—C13—H13C	109.5
C7—C1—P2	122.3 (2)	H13A—C13—H13C	109.5
C2—C1—P2	118.2 (3)	H13B—C13—H13C	109.5
C3—C2—C1	119.4 (3)	C8—C14—C12	120.5 (4)
C3—C2—H2	120.3	C8—C14—H14	119.8
C1—C2—H2	120.3	C12—C14—H14	119.8
C4—C3—C2	120.9 (3)	C16—C15—C21	119.3 (3)

## Annexes

C4—C3—H3	119.6	C16—C15—P2	124.1 (2)
C2—C3—H3	119.6	C21—C15—P2	116.5 (2)
C3—C4—C5	120.6 (3)	C15—C16—C17	119.2 (3)
C3—C4—H4	119.7	C15—C16—H16	120.4
C5—C4—H4	119.7	C17—C16—H16	120.4
C7—C5—C4	118.1 (3)	C18—C17—C16	120.7 (3)
C7—C5—C6	120.8 (3)	C18—C17—H17	119.6
C4—C5—C6	121.1 (3)	C16—C17—H17	119.6
C5—C6—H6A	109.5	C17—C18—C19	121.0 (3)
C5—C6—H6B	109.5	C17—C18—H18	119.5
H6A—C6—H6B	109.5	C19—C18—H18	119.5
C5—C6—H6C	109.5	C21—C19—C18	118.2 (3)
H6A—C6—H6C	109.5	C21—C19—C20	120.7 (3)
H6B—C6—H6C	109.5	C18—C19—C20	121.1 (3)
C1—C7—C5	121.9 (3)	C19—C20—H20A	109.5
C1—C7—H7	119.1	C19—C20—H20B	109.5
C5—C7—H7	119.1	H20A—C20—H20B	109.5
C14—C8—C9	119.3 (3)	C19—C20—H20C	109.5
C14—C8—P2	121.8 (3)	H20A—C20—H20C	109.5
C9—C8—P2	119.0 (3)	H20B—C20—H20C	109.5
C8—C9—C10	120.2 (4)	C19—C21—C15	121.5 (3)
C8—C9—H9	119.9	C19—C21—H21	119.2
C10—C9—H9	119.9	C15—C21—H21	119.2
C11—C10—C9	119.7 (4)	C15—P2—C1	104.77 (14)
C11—C10—H10	120.1	C15—P2—C8	108.47 (14)
C9—C10—H10	120.1	C1—P2—C8	104.14 (15)
C10—C11—C12	121.8 (3)	C15—P2—Pd1	109.72 (10)
C10—C11—H11	119.1	C1—P2—Pd1	115.03 (10)
C12—C11—H11	119.1	C8—P2—Pd1	114.09 (12)
C11—C12—C14	118.5 (3)	C11 <sup>i</sup> —Pd1—C11	180.0
C11—C12—C13	120.2 (3)	C11 <sup>i</sup> —Pd1—P2	92.10 (3)
C14—C12—C13	121.3 (4)	C11—Pd1—P2	87.90 (3)
C12—C13—H13A	109.5	C11 <sup>i</sup> —Pd1—P2 <sup>i</sup>	87.90 (3)
C12—C13—H13B	109.5	C11—Pd1—P2 <sup>i</sup>	92.10 (3)
H13A—C13—H13B	109.5	P2—Pd1—P2 <sup>i</sup>	180.00 (4)
C7—C1—C2—C3	0.1 (5)	C17—C18—C19— C21	0.8 (5)
P2—C1—C2—C3	173.4 (3)	C17—C18—C19— C20	-178.8 (3)

## Annexes

C1—C2—C3—C4	-0.2 (5)	C18—C19—C21—C15	-1.1 (5)
C2—C3—C4—C5	-0.1 (6)	C20—C19—C21—C15	178.5 (3)
C3—C4—C5—C7	0.6 (5)	C16—C15—C21—C19	1.1 (5)
C3—C4—C5—C6	-179.1 (4)	P2—C15—C21—C19	-177.3 (2)
C2—C1—C7—C5	0.3 (5)	C16—C15—P2—C1	-89.2 (3)
P2—C1—C7—C5	-172.7 (3)	C21—C15—P2—C1	89.0 (3)
C4—C5—C7—C1	-0.7 (5)	C16—C15—P2—C8	21.5 (3)
C6—C5—C7—C1	179.0 (3)	C21—C15—P2—C8	-160.2 (2)
C14—C8—C9—C10	1.2 (5)	C16—C15—P2—Pd1	146.8 (3)
P2—C8—C9—C10	-179.6 (3)	C21—C15—P2—Pd1	-35.0 (3)
C8—C9—C10—C11	0.1 (6)	C7—C1—P2—C15	-21.6 (3)
C9—C10—C11—C12	-0.7 (6)	C2—C1—P2—C15	165.4 (2)
C10—C11—C12—C14	0.1 (5)	C7—C1—P2—C8	-135.4 (3)
C10—C11—C12—C13	-178.6 (4)	C2—C1—P2—C8	51.5 (3)
C9—C8—C14—C12	-1.8 (5)	C7—C1—P2—Pd1	99.0 (3)
P2—C8—C14—C12	179.0 (2)	C2—C1—P2—Pd1	-74.1 (3)
C11—C12—C14—C8	1.2 (5)	C14—C8—P2—C15	-66.8 (3)
C13—C12—C14—C8	179.8 (3)	C9—C8—P2—C15	114.0 (3)
C21—C15—C16—C17	-0.6 (5)	C14—C8—P2—C1	44.4 (3)
P2—C15—C16—C17	177.6 (3)	C9—C8—P2—C1	-134.8 (3)
C15—C16—C17—C18	0.3 (6)	C14—C8—P2—Pd1	170.6 (2)
C16—C17—C18—C19	-0.4 (6)	C9—C8—P2—Pd1	-8.6 (3)

Code de symétrie: (i)  $-x+2$ ,  $-y+1$ ,  $-z+2$ .

## Annexes

### Annexes 2

Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation isotropiques(\*)et équivalentes ( $\text{Å}^2$ )

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Si1	0.2101 (3)	0.22152 (18)	0.34270 (15)	0.0426 (9)*
Si3	0.2293 (3)	0.31127 (18)	0.21270 (15)	0.0412 (9)*
Si2	0.3207 (3)	0.39777 (18)	0.33751 (14)	0.0425 (9)*
O1	0.1941 (8)	0.2322 (4)	0.2628 (4)	0.0132 (17)*
O2	0.2644 (7)	0.3112 (4)	0.3721 (4)	0.0128 (18)*
O3	0.3028 (8)	0.3835 (4)	0.2572 (4)	0.0145 (18)*
C19	0.4988 (11)	0.4109 (7)	0.3564 (5)	0.045 (3)*
C36	0.3000 (13)	0.2400 (7)	0.0885 (6)	0.056 (3)*
H008	0.209598	0.239502	0.080093	0.067*
C1	0.3308 (11)	0.1364 (7)	0.3605 (5)	0.047 (3)*
C14	0.2331 (14)	0.5214 (8)	0.4270 (6)	0.065 (4)*
H00A	0.291484	0.495560	0.456172	0.078*
C13	0.2227 (11)	0.4898 (7)	0.3634 (5)	0.047 (3)*
C7	0.0483 (11)	0.1953 (7)	0.3798 (6)	0.044 (3)*
C25	0.0755 (11)	0.3530 (7)	0.1774 (5)	0.046 (3)*
C6	0.3573 (13)	0.1134 (9)	0.4231 (7)	0.066 (4)*
H00E	0.313365	0.140926	0.457211	0.079*
C26	0.0743 (13)	0.4038 (8)	0.1223 (6)	0.061 (3)*
H00F	0.153715	0.413641	0.100469	0.073*
C15	0.1592 (14)	0.5908 (9)	0.4491 (7)	0.071 (4)*
H00G	0.171917	0.612061	0.491443	0.085*
C35	0.3833 (15)	0.2073 (10)	0.0434 (8)	0.080 (4)*
H00H	0.349774	0.182619	0.005195	0.096*
C12	-0.0458 (13)	0.1520 (8)	0.3440 (7)	0.067 (3)*
H00I	-0.028473	0.139038	0.300008	0.080*
C24	0.5552 (14)	0.4906 (9)	0.3630 (6)	0.070 (4)*
H00J	0.501786	0.538300	0.360946	0.084*
C31	0.3459 (11)	0.2748 (7)	0.1475 (5)	0.047 (3)*
C5	0.4485 (15)	0.0496 (9)	0.4392 (8)	0.073 (4)*
H00L	0.466503	0.036386	0.483087	0.088*
C8	0.0170 (14)	0.2125 (9)	0.4447 (7)	0.065 (3)*
H00M	0.075923	0.242525	0.471063	0.078*

## Annexes

C22	0.7697 (18)	0.4330 (9)	0.3776 (7)	0.085 (4)*
H00N	0.859582	0.440319	0.385376	0.102*
C34	0.5147 (16)	0.2101 (10)	0.0531 (8)	0.086 (5)*
H00O	0.571269	0.189660	0.020612	0.103*
C4	0.5096 (14)	0.0078 (10)	0.3893 (7)	0.075 (4)*
H00P	0.565153	-0.037407	0.398794	0.090*
C30	-0.0439 (15)	0.3447 (9)	0.2101 (8)	0.078 (4)*
H00Q	-0.046963	0.314207	0.249314	0.094*
C28	-0.1561 (18)	0.4309 (11)	0.1293 (8)	0.091 (5)*
H00R	-0.232397	0.456916	0.113604	0.109*
C2	0.3991 (14)	0.0951 (9)	0.3126 (7)	0.070 (4)*
H00S	0.385076	0.109621	0.268600	0.084*
C23	0.6907 (17)	0.4998 (11)	0.3728 (7)	0.089 (5)*
H00T	0.726690	0.553695	0.375896	0.107*
C9	-0.1046 (15)	0.1846 (9)	0.4710 (8)	0.077 (4)*
H00U	-0.124262	0.195907	0.514968	0.092*
C32	0.4803 (14)	0.2752 (8)	0.1577 (7)	0.069 (4)*
H00V	0.515009	0.297453	0.196520	0.083*
C27	-0.0397 (16)	0.4411 (10)	0.0977 (8)	0.083 (4)*
H00W	-0.035801	0.473187	0.059289	0.099*
C20	0.5828 (14)	0.3420 (9)	0.3612 (6)	0.067 (4)*
H00X	0.547463	0.287985	0.357558	0.080*
C16	0.0700 (16)	0.6264 (10)	0.4086 (8)	0.081 (4)*
H00Y	0.021007	0.672764	0.422659	0.098*
C33	0.566 (2)	0.2417 (11)	0.1089 (9)	0.096 (5)*
H00Z	0.656493	0.241647	0.115619	0.115*
C29	-0.1599 (18)	0.3808 (11)	0.1857 (8)	0.093 (5)*
H010	-0.239767	0.371381	0.207224	0.111*
C10	-0.1917 (16)	0.1425 (9)	0.4346 (7)	0.074 (4)*
H011	-0.270397	0.123804	0.453326	0.089*
C11	-0.1661 (16)	0.1271 (10)	0.3715 (8)	0.083 (4)*
H012	-0.228563	0.099640	0.345502	0.100*
C3	0.4910 (15)	0.0307 (9)	0.3278 (8)	0.079 (4)*
H013	0.538328	0.004487	0.294150	0.094*
C18	0.1282 (14)	0.5270 (9)	0.3250 (7)	0.070 (4)*
H014	0.114522	0.506656	0.282493	0.085*
C21	0.7168 (17)	0.3509 (11)	0.3711 (8)	0.090 (5)*
H015	0.771446	0.303741	0.373425	0.108*
C17	0.0518 (17)	0.5943 (10)	0.3471 (8)	0.086 (4)*
H016	-0.012238	0.617467	0.319596	0.103*

## Annexes

### Paramètres d'agitation thermique des atomes ( $\text{Å}^2$ )

Si1—O1	1.634 (8)	C31—C32	1.374 (17)
Si1—O2	1.634 (8)	C5—H00L	0.9300
Si1—C1	1.854 (12)	C5—C4	1.358 (19)
Si1—C7	1.848 (11)	C8—H00M	0.9300
Si3—O1	1.650 (8)	C8—C9	1.41 (2)
Si3—O3	1.635 (8)	C22—H00N	0.9300
Si3—C25	1.834 (12)	C22—C23	1.33 (2)
Si3—C31	1.862 (11)	C22—C21	1.41 (2)
Si2—O2	1.641 (8)	C34—H00O	0.9300
Si2—O3	1.651 (8)	C34—C33	1.34 (2)
Si2—C19	1.852 (11)	C4—H00P	0.9300
Si2—C13	1.838 (12)	C4—C3	1.31 (2)
C19—C24	1.391 (18)	C30—H00Q	0.9300
C19—C20	1.385 (17)	C30—C29	1.39 (2)
C36—H008	0.9300	C28—H00R	0.9300
C36—C35	1.347 (19)	C28—C27	1.35 (2)
C36—C31	1.395 (16)	C28—C29	1.39 (2)
C1—C6	1.345 (17)	C2—H00S	0.9300
C1—C2	1.359 (17)	C2—C3	1.414 (19)
C14—H00A	0.9300	C23—H00T	0.9300
C14—C13	1.386 (16)	C9—H00U	0.9300
C14—C15	1.403 (18)	C9—C10	1.327 (19)
C13—C18	1.365 (17)	C32—H00V	0.9300
C7—C12	1.378 (17)	C32—C33	1.41 (2)
C7—C8	1.379 (17)	C27—H00W	0.9300
C25—C26	1.376 (17)	C20—H00X	0.9300
C25—C30	1.383 (18)	C20—C21	1.38 (2)
C6—H00E	0.9300	C16—H00Y	0.9300
C6—C5	1.406 (19)	C16—C17	1.36 (2)
C26—H00F	0.9300	C33—H00Z	0.9300
C26—C27	1.39 (2)	C29—H010	0.9300
C15—H00G	0.9300	C10—H011	0.9300
C15—C16	1.34 (2)	C10—C11	1.326 (19)
C35—H00H	0.9300	C11—H012	0.9300
C35—C34	1.34 (2)	C3—H013	0.9300
C12—H00I	0.9300	C18—H014	0.9300
C12—C11	1.395 (19)	C18—C17	1.389 (19)

## Annexes

C24—H00J	0.9300	C21—H015	0.9300
C24—C23	1.39 (2)	C17—H016	0.9300
O1—Si1—C1	109.4 (4)	C4—C5—H00L	120.8
O1—Si1—C7	109.8 (5)	C7—C8—H00M	120.1
O2—Si1—O1	107.7 (4)	C7—C8—C9	119.8 (13)
O2—Si1—C1	109.8 (5)	C9—C8—H00M	120.1
O2—Si1—C7	110.2 (5)	C23—C22—H00N	120.1
C7—Si1—C1	109.9 (5)	C23—C22—C21	119.9 (17)
O1—Si3—C25	109.3 (5)	C21—C22—H00N	120.1
O1—Si3—C31	109.7 (4)	C35—C34—H00O	119.5
O3—Si3—O1	106.8 (4)	C33—C34—C35	121.1 (18)
O3—Si3—C25	110.4 (5)	C33—C34—H00O	119.5
O3—Si3—C31	108.7 (5)	C5—C4—H00P	119.7
C25—Si3—C31	111.9 (5)	C3—C4—C5	120.5 (16)
O2—Si2—O3	105.5 (4)	C3—C4—H00P	119.7
O2—Si2—C19	110.0 (5)	C25—C30—H00Q	119.1
O2—Si2—C13	110.7 (4)	C25—C30—C29	121.7 (14)
O3—Si2—C19	109.0 (5)	C29—C30—H00Q	119.1
O3—Si2—C13	109.2 (4)	C27—C28—H00R	120.6
C13—Si2—C19	112.1 (5)	C27—C28—C29	118.7 (17)
Si1—O1—Si3	131.7 (5)	C29—C28—H00R	120.6
Si1—O2—Si2	133.4 (5)	C1—C2—H00S	119.2
Si3—O3—Si2	133.5 (5)	C1—C2—C3	121.7 (13)
C24—C19—Si2	121.4 (10)	C3—C2—H00S	119.2
C20—C19—Si2	121.5 (9)	C24—C23—H00T	119.4
C20—C19—C24	117.1 (12)	C22—C23—C24	121.3 (16)
C35—C36—H008	119.2	C22—C23—H00T	119.4
C35—C36—C31	121.6 (13)	C8—C9—H00U	119.1
C31—C36—H008	119.2	C10—C9—C8	121.8 (14)
C6—C1—Si1	120.8 (9)	C10—C9—H00U	119.1
C6—C1—C2	116.2 (12)	C31—C32—H00V	120.1
C2—C1—Si1	123.0 (9)	C31—C32—C33	119.7 (14)
C13—C14—H00A	118.7	C33—C32—H00V	120.1
C13—C14—C15	122.6 (13)	C26—C27—H00W	119.9
C15—C14—H00A	118.7	C28—C27—C26	120.3 (16)
C14—C13—Si2	120.7 (9)	C28—C27—H00W	119.9
C18—C13—Si2	123.9 (9)	C19—C20—H00X	118.9
C18—C13—C14	115.2 (11)	C21—C20—C19	122.2 (14)
C12—C7—Si1	120.6 (9)	C21—C20—H00X	118.9

## Annexes

C12—C7—C8	116.2 (11)	C15—C16—H00Y	120.2
C8—C7—Si1	123.1 (9)	C15—C16—C17	119.6 (16)
C26—C25—Si3	122.3 (9)	C17—C16—H00Y	120.2
C30—C25—Si3	121.3 (10)	C34—C33—C32	119.7 (18)
C30—C25—C26	115.8 (12)	C34—C33—H00Z	120.1
C1—C6—H00E	118.5	C32—C33—H00Z	120.1
C1—C6—C5	123.0 (13)	C30—C29—H010	120.0
C5—C6—H00E	118.5	C28—C29—C30	120.1 (17)
C25—C26—H00F	118.4	C28—C29—H010	120.0
C27—C26—C25	123.2 (13)	C9—C10—H011	120.1
C27—C26—H00F	118.4	C9—C10—C11	119.8 (16)
C14—C15—H00G	120.3	C11—C10—H011	120.1
C16—C15—C14	119.5 (14)	C12—C11—H012	119.9
C16—C15—H00G	120.3	C10—C11—C12	120.2 (16)
C36—C35—H00H	119.8	C10—C11—H012	119.9
C34—C35—C36	120.4 (16)	C4—C3—C2	120.1 (15)
C34—C35—H00H	119.8	C4—C3—H013	120.0
C7—C12—H00I	118.9	C2—C3—H013	120.0
C7—C12—C11	122.1 (14)	C13—C18—H014	118.8
C11—C12—H00I	118.9	C13—C18—C17	122.5 (13)
C19—C24—H00J	119.6	C17—C18—H014	118.8
C19—C24—C23	120.8 (14)	C22—C21—H015	120.7
C23—C24—H00J	119.6	C20—C21—C22	118.7 (16)
C36—C31—Si3	121.2 (9)	C20—C21—H015	120.7
C32—C31—Si3	121.2 (10)	C16—C17—C18	120.5 (15)
C32—C31—C36	117.4 (12)	C16—C17—H016	119.8
C6—C5—H00L	120.8	C18—C17—H016	119.8
C4—C5—C6	118.4 (14)		

## Annexes

### Annexe 4

Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation isotropiques(\*)et équivalentes ( $\text{Å}^2$ )

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Au1	0.66639 (3)	0.43280 (2)	0.25879 (2)	0.01547 (9)
Cl1	0.87776 (17)	0.49095 (16)	0.30033 (14)	0.0163 (4)
P1	0.46249 (19)	0.37606 (16)	0.22014 (14)	0.0140 (4)
C1	0.3465 (7)	0.4871 (6)	0.2029 (6)	0.0161 (14)
C2	0.3307 (8)	0.5583 (6)	0.2857 (6)	0.0200 (14)
H2	0.379670	0.546954	0.346790	0.024*
C3	0.2436 (8)	0.6452 (8)	0.2787 (7)	0.0262 (19)
H3	0.233605	0.693275	0.335122	0.031*
C4	0.1707 (9)	0.6628 (7)	0.1900 (7)	0.0275 (17)
H4	0.110469	0.721867	0.185458	0.033*
C5	0.1881 (9)	0.5916 (7)	0.1076 (7)	0.027 (2)
H5	0.139955	0.603537	0.046264	0.033*
C6	0.2742 (8)	0.5038 (8)	0.1137 (7)	0.0222 (17)
H6	0.283582	0.455540	0.057423	0.027*
C7	0.4602 (8)	0.2945 (7)	0.1049 (6)	0.0166 (15)
C8	0.5343 (9)	0.3281 (7)	0.0204 (6)	0.0232 (17)
H8	0.581624	0.394807	0.023315	0.028*
C9	0.5397 (10)	0.2657 (8)	-0.0671 (7)	0.029 (2)
H9	0.589847	0.290036	-0.124043	0.035*
C10	0.4723 (9)	0.1676 (7)	-0.0725 (6)	0.0251 (18)
H10	0.476747	0.123891	-0.132303	0.030*
C11	0.3986 (10)	0.1346 (8)	0.0109 (7)	0.030 (2)
H11	0.351639	0.067687	0.007711	0.036*
C12	0.3915 (8)	0.1970 (7)	0.0994 (6)	0.0221 (17)
H12	0.339868	0.173066	0.155736	0.026*
C13	0.3873 (8)	0.2931 (7)	0.3182 (6)	0.0171 (16)
C14	0.4671 (9)	0.2282 (7)	0.3806 (7)	0.0213 (17)
H14	0.560531	0.230612	0.373630	0.026*
C15	0.4097 (10)	0.1604 (8)	0.4528 (7)	0.027 (2)
H15	0.464016	0.116130	0.495008	0.032*
C16	0.2732 (10)	0.1568 (8)	0.4636 (7)	0.028 (2)

## Annexes

H16	0.234522	0.110934	0.513834	0.033*
C17	0.1938 (9)	0.2196 (9)	0.4019 (7)	0.032 (2)
H17	0.100379	0.216354	0.408829	0.038*
C18	0.2500 (8)	0.2874 (8)	0.3297 (7)	0.0228 (18)
H18	0.194755	0.330705	0.287325	0.027*

### Paramètres d'agitation thermique des atomes ( $\text{Å}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Au1	0.01571 (13)	0.01487 (13)	0.01582 (13)	-0.00206 (11)	0.00021 (11)	-0.00123 (10)
Cl1	0.0141 (7)	0.0195 (9)	0.0153 (8)	-0.0061 (7)	-0.0014 (6)	-0.0056 (7)
P1	0.0152 (8)	0.0149 (9)	0.0118 (8)	-0.0018 (7)	0.0005 (6)	0.0011 (7)
C1	0.014 (3)	0.014 (3)	0.021 (3)	-0.005 (3)	0.003 (3)	-0.001 (3)
C2	0.020 (3)	0.017 (3)	0.023 (3)	0.001 (4)	0.002 (3)	-0.001 (3)
C3	0.022 (4)	0.024 (4)	0.032 (5)	0.002 (3)	0.004 (3)	-0.007 (4)
C4	0.021 (4)	0.021 (4)	0.041 (5)	0.002 (4)	-0.001 (4)	0.003 (3)
C5	0.027 (5)	0.025 (5)	0.030 (4)	0.000 (4)	-0.008 (3)	0.002 (3)
C6	0.023 (4)	0.020 (4)	0.024 (4)	0.004 (3)	-0.002 (3)	0.000 (3)
C7	0.017 (3)	0.015 (4)	0.018 (4)	0.003 (3)	-0.001 (3)	-0.001 (3)
C8	0.031 (4)	0.020 (4)	0.018 (4)	-0.009 (4)	0.003 (3)	-0.002 (3)
C9	0.036 (5)	0.031 (5)	0.021 (4)	-0.004 (4)	0.006 (4)	0.000 (4)
C10	0.032 (5)	0.025 (4)	0.018 (4)	0.002 (4)	-0.005 (3)	-0.006 (3)
C11	0.036 (5)	0.021 (5)	0.033 (5)	-0.008 (4)	-0.004 (4)	-0.002 (4)
C12	0.025 (4)	0.018 (4)	0.023 (4)	-0.006 (4)	0.001 (3)	-0.001 (3)
C13	0.022 (4)	0.018 (4)	0.011 (3)	-0.003 (3)	0.001 (3)	-0.001 (3)
C14	0.022 (4)	0.021 (4)	0.020 (4)	0.001 (3)	0.003 (3)	0.002 (3)
C15	0.042 (5)	0.021 (5)	0.018 (4)	0.003 (4)	0.002 (4)	0.001 (3)
C16	0.044 (5)	0.018 (5)	0.021 (4)	-0.015 (4)	0.005 (4)	0.003 (3)
C17	0.027 (5)	0.042 (6)	0.026 (4)	-0.014 (4)	0.005 (3)	0.002 (4)
C18	0.017 (4)	0.032 (5)	0.019 (4)	-0.002 (4)	-0.002 (3)	0.003 (4)

### Parameters géométriques (Distances interatomiques ( $\text{Å}$ ), angles de liaisons et angles de torsion ( $^\circ$ ))

Au1—P1	2.2355 (19)	C8—H8	0.9500
Au1—Cl1	2.3192 (17)	C9—C10	1.387 (13)
P1—C13	1.806 (8)	C9—H9	0.9500
P1—C7	1.810 (8)	C10—C11	1.382 (13)

## Annexes

P1—C1	1.814 (8)	C10—H10	0.9500
C1—C6	1.392 (11)	C11—C12	1.390 (13)
C1—C2	1.402 (10)	C11—H11	0.9500
C2—C3	1.389 (12)	C12—H12	0.9500
C2—H2	0.9500	C13—C18	1.398 (11)
C3—C4	1.392 (12)	C13—C14	1.398 (12)
C3—H3	0.9500	C14—C15	1.387 (13)
C4—C5	1.399 (13)	C14—H14	0.9500
C4—H4	0.9500	C15—C16	1.389 (13)
C5—C6	1.389 (12)	C15—H15	0.9500
C5—H5	0.9500	C16—C17	1.376 (14)
C6—H6	0.9500	C16—H16	0.9500
C7—C12	1.387 (12)	C17—C18	1.382 (12)
C7—C8	1.398 (11)	C17—H17	0.9500
C8—C9	1.379 (12)	C18—H18	0.9500
P1—Au1—C11	179.48 (7)	C8—C9—C10	120.4 (8)
C13—P1—C7	105.8 (4)	C8—C9—H9	119.8
C13—P1—C1	103.9 (4)	C10—C9—H9	119.8
C7—P1—C1	107.7 (3)	C11—C10—C9	118.7 (8)
C13—P1—Au1	113.9 (3)	C11—C10—H10	120.6
C7—P1—Au1	111.9 (3)	C9—C10—H10	120.6
C1—P1—Au1	113.0 (2)	C10—C11—C12	121.5 (9)
C6—C1—C2	119.7 (7)	C10—C11—H11	119.3
C6—C1—P1	123.8 (6)	C12—C11—H11	119.3
C2—C1—P1	116.6 (6)	C7—C12—C11	119.6 (8)
C3—C2—C1	120.1 (7)	C7—C12—H12	120.2
C3—C2—H2	119.9	C11—C12—H12	120.2
C1—C2—H2	119.9	C18—C13—C14	118.8 (8)
C2—C3—C4	120.7 (8)	C18—C13—P1	121.5 (7)
C2—C3—H3	119.7	C14—C13—P1	119.5 (6)
C4—C3—H3	119.7	C15—C14—C13	119.9 (8)
C3—C4—C5	118.6 (8)	C15—C14—H14	120.1
C3—C4—H4	120.7	C13—C14—H14	120.1
C5—C4—H4	120.7	C14—C15—C16	120.3 (10)
C6—C5—C4	121.4 (8)	C14—C15—H15	119.8
C6—C5—H5	119.3	C16—C15—H15	119.8
C4—C5—H5	119.3	C17—C16—C15	120.2 (9)
C5—C6—C1	119.5 (8)	C17—C16—H16	119.9
C5—C6—H6	120.3	C15—C16—H16	119.9

## Annexes

C1—C6—H6	120.3	C16—C17—C18	119.9 (9)
C12—C7—C8	118.9 (8)	C16—C17—H17	120.0
C12—C7—P1	121.9 (6)	C18—C17—H17	120.0
C8—C7—P1	119.2 (6)	C17—C18—C13	120.8 (9)
C9—C8—C7	120.9 (8)	C17—C18—H18	119.6
C9—C8—H8	119.6	C13—C18—H18	119.6
C7—C8—H8	119.6		
C13—P1—C1—C6	-113.5 (7)	P1—C7—C8—C9	177.1 (7)
C7—P1—C1—C6	-1.5 (8)	C7—C8—C9—C10	-0.6 (15)
Au1—P1—C1—C6	122.6 (7)	C8—C9—C10—C11	0.9 (15)
C13—P1—C1—C2	66.1 (7)	C9—C10—C11—C12	-0.4 (15)
C7—P1—C1—C2	178.1 (6)	C8—C7—C12—C11	0.6 (13)
Au1—P1—C1—C2	-57.8 (6)	P1—C7—C12—C11	-176.6 (7)
C6—C1—C2—C3	-0.2 (12)	C10—C11—C12—C7	-0.3 (14)
P1—C1—C2—C3	-179.9 (6)	C7—P1—C13—C18	-83.4 (8)
C1—C2—C3—C4	0.2 (13)	C1—P1—C13—C18	29.9 (8)
C2—C3—C4—C5	-0.6 (13)	Au1—P1—C13—C18	153.2 (7)
C3—C4—C5—C6	1.1 (14)	C7—P1—C13—C14	93.0 (7)
C4—C5—C6—C1	-1.1 (14)	C1—P1—C13—C14	-153.7 (7)
C2—C1—C6—C5	0.7 (13)	Au1—P1—C13—C14	-30.3 (8)
P1—C1—C6—C5	-179.7 (7)	C18—C13—C14— C15	-0.4 (13)
C13—P1—C7—C12	9.4 (8)	P1—C13—C14—C15	-176.9 (7)
C1—P1—C7—C12	-101.3 (7)	C13—C14—C15— C16	-0.2 (14)
Au1—P1—C7—C12	134.0 (6)	C14—C15—C16— C17	0.9 (16)
C13—P1—C7—C8	-167.8 (7)	C15—C16—C17— C18	-0.8 (15)
C1—P1—C7—C8	81.5 (7)	C16—C17—C18— C13	0.1 (15)
Au1—P1—C7—C8	-43.2 (7)	C14—C13—C18— C17	0.5 (14)
C12—C7—C8—C9	-0.1 (13)	P1—C13—C18—C17	176.9 (7)

**Résumés**

**RESUMES**

### Résumé

Dans ce travail nous nous sommes intéressés aux composés de coordination et aux propriétés fort intéressantes qu'ils offrent, et les perspectives qu'ils ouvrent.

Ce travail, se résume en la synthèse de complexes plan carrés à base de platine et de palladium comme première étape en partant d'un complexe de départ pour en obtenir d'autres avec des ligands moins courants.

Synthèse d'un nouveau polymorphe du complexe mononucléaire à base de palladium: *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(*m*-CH<sub>3</sub>PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], une étude structurale par diffraction des RX. Synthèse d'un nouvel ether silylé cyclique C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>

Synthèse de nouveaux polymorphes de complexes mononucléaires de platine le *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>AsCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>AsPh<sub>2</sub>)] et le *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(PPh)<sub>2</sub> *o*-MeOPh], une étude structurale par diffraction des RX. Synthèse et étude structurale, d'un nouveau complexe dinucléaire de platine [Pt<sub>2</sub>(-H)(-PPh<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] et d'un nouveau polymorphe du complexe AuCl(PPh<sub>3</sub>)

Synthèse et étude par spectroscopie RMN de nouveaux ligands bi-cyclodextrine et mono-cyclodextrine  $\alpha$  et  $\beta$  et leur complexation avec le fer et l'or.

Synthèse d'autres complexes avec d'autres ligands qui n'ont pas été utilisés jusque là

### Mots clés :

Chimie de coordination, atmosphère inerte, complexe mononucléaire palladium, complexe dinucléaire, platine, ligand phosphine, ligand arsine, ether silylé, solvothermale, cyclodextrines, composé d'inclusion, analyse par RX, RMN (<sup>1</sup>H) (<sup>31</sup>P), catalyse

## Résumés

### ملخص

في هذا العمل اهتمنا بجانب من الكيمياء هي الكيمياء التنسيقية و المميزات المهمة التي تمنحها والآفاق التي تفتحها.

يلخص هذا العمل في اصطناع معقدات البلاتين و الباديوم المسطحة المربعة كخطوة أولى انطلاقا من معقد ابتدائي للحصول على معقدات أخرى متفاعلات لم تستعمل من قبل

اصطناع معقد الباديوم :  $trans-[PdCl_2(m-CH_3PPh_3)_2]$  اصطناع ايثر سيليلي حلقي غير معروف  $C_{36}H_{30}O_3Si_3$  وتطبيق مختلف طرق التحليل  $UV, IR, RMN$  و الطريقة الأهم هي الدراسة البنوية بالأشعة السينية  $RX$   $trans-[PtCl_2(PPh)_2 o-$   $cis-[PtCl_2(Ph_2AsCH_2CH_2AsPh_2)]$  اصطناع معقد احادي النواة البلاتين :

### MeOPh]

. اصطناع معقد ثنائي النواة للبلاتين  $[Pt_2(-H)(-PPh_2)Br_2(PPh_3)_2]$  و معقد احادي النواة للذهب  $AuCl(PPh_3)$  تطبيق مختلف طرق التحليل  $UV, IR, RMN^{31}P$  و الطريقة الأهم هي الدراسة البنوية بالأشعة السينية  $RX$ .

اصطناع مركبات سكرية غير معروفة  $mono-cyclodextrine$  و  $\beta$  و  $bi-cyclodextrine$  و معقداتها مع الذهب و الحديد اصطناع معقدات أخرى بمتفاعلات أخرى لم تستعمل من قبل

### الكلمات الدالة:

الكيمياء التنسيقية، معقدات ، أحادية النواة، الباديوم، معقدات ثنائية النواة، البلاتينيوم، متفاعلات بالفوسفور، متفاعلات بالأرسنيك، الايثر الحلقي، السكريات المعقدة، طرق التحليل ( $^{31}P$ ) ( $^1H$ )  $RMN$  ،  $RX$  ، التحفيز

### Summary

In this work we interested to the coordination compounds and important properties they offer, and perspectives they open.

This work is resumed to the synthesis of mononuclear square planar complexes of platinum and palladium as a first stape, from the complexe of the start to obtain complexes with ligands not used. Synthesis of a new polymorph of the mononuclear complexe  $trans-[PdCl_2(m-CH_3PPh_3)_2]$ , application of different analysis methods  $RMN, UV, IR$  and structural study by X Ray diffraction. Synthesis of a new cyclic ether silylé  $C_{36}H_{30}O_3Si_3$  Synthesis of new polymorphes of mononuclear platinum complexes  $cis-[PtCl_2(Ph_2AsCH_2CH_2AsPh_2)]$  and  $trans-[PtCl_2(PPh)_2 o-MeOPh]$

, application of different analysis methodes  $RMN$  du  $^{31}P, UV, IR$  and structural study by X Ray diffraction. Synthesis of a new platinum dinuclear complexe  $[Pt_2(-H)(-PPh_2)Br_2(PPh_3)_2]$  and a new polymorphe of the complexe  $AuCl(PPh_3)$

Synthesis and NMR spectroscopy study of new ligands  $bi-cyclodextrine$  and  $mono-cyclodextrine \alpha$  and  $\beta$ , their complexation with iron and gold.

Synthesis of other complexes with other ligands not been used yet

### Key words :

Coordination chemistry, manipulation under inert atmospher, mononuclear complexe, platinum, palladium, dinuclear complexes, phosphine ligands, arsine ligands, silane ligands, cyclodextrines , analysis with  $RX, RMN (^1H) (^{31}P)$ , catalysis.

**Article**

**ARTICLE**