

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :

Série :

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de Magistère

Spécialité : analyse, synthèse et environnement

Par : Nesrine BENAROUS

Intitulé:

**SYNTHESE, ETUDE STRUCTURALE PAR
DIFFRACTION RX ET PROPRIETES
DE NOUVEAUX COMPLEXES
A BASE DE PLATINE ET DE PALLADIUM**

Devant le jury :

Mr. S.E. BOUAOUD.....**Président**
Professeur à l'université de Constantine

Mr. D.A.ROUAG**Rapporteur**
Professeur à l'université de Constantine

Mr.A.BOUCHOUL**Examineur**
Maître de conférences à l'université de Constantine

Mme.A.CHEROUANA.....**Examinatrice**
Maître de conférences à l'université de Constantine

Mr. K.E.DJEBBAR **Examineur**
Maître de conférences à l'université de Constantine

DEDICACES

A la mémoire de mon père.

A ma mère, l'être qui m'est le plus chère.

Devant tous les sacrifices que vous avez consentis pour moi, aucune dédicace ne saurait

exprimer la grandeur des sentiments que j'ai pour vous.

Que Dieu m'aide pour que je vous comble à mon tour.

A mes sœurs et frères.

A mon oncle Larbi.

A tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie moléculaire, du contrôle de l'environnement et de mesures physico-chimiques de l'université Mentouri de Constantine.

En premier lieu je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Mr D.A. Rouag, professeur à l'Université Mentouri de Constantine pour sa disponibilité, sa patience et surtout pour ses précieuses orientations ainsi que ses conseils qui m'ont permis de découvrir la chimie de coordination et qui m'ont été très utiles pour mener à bien ce travail.

Je remercie sincèrement le Professeur L. Ouahab directeur du laboratoire L.C.S.I.M, – CNRS, à l'université de Rennes qui m'a permis de réaliser mes enregistrements.

J'exprime aussi ma gratitude à :

Mr S.E. Bouaoud, professeur à l'Université Mentouri de Constantine, qui m'a fait un honneur particulier d'avoir accepté de juger cette thèse et de présider ce jury malgré ses nombreuses occupations.

Mr A. Bouchoul, Maître de conférence à l'Université Mentouri de Constantine, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de participer à ce jury autant qu'examineur.

Mr K. Djebbar, Maître de conférence à l'Université Mentouri de Constantine, qui m'a honoré en acceptant d'examiner ce mémoire.

Mme A. Cherouana, Maître de conférence à l'Université Mentouri de Constantine, qui ma fait un grand honneur de bien vouloir accepter d'examiner cette thèse, et surtout je tiens la remercier profondément pour sa disponibilité en répondant à mes questions.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous ceux qui ont contribué à réalisé ce travail : Mme.S.Baddeche, H.Bougueria, M^{ed}.A.Bensegueni, S.Ouis, N.Benabila.

Je remercie mes collègues et amis qui m'ont encouragé à finir ce travail N.Boudraa, M.Zaatar, N.Bouchakri, M.Chaguer, R.Benmechri, N.Hadjadj, A.Bouchemma, S.Fareh.

En fin, je remercie toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu.

TABLE DES MATIERES

| | |
|-----------------------|----|
| INTRODUCTION GENERALE | 01 |
| BIBLIOGRAPHIE | 03 |

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I :

| | |
|--|----|
| I.1. Les composés de coordination | 04 |
| I.1.1. Les métaux | 04 |
| I.1.2. Les ligands | 07 |
| I.1.2.1. types de liaison | 07 |
| I.1.2.2. types de ligands | 08 |
| I.1.2.3. Quelques exemples | 13 |
| I.2. Stabilité des composés de coordination (règle des 18 électrons) | 16 |
| I.3. Les structures géométriques des composés de coordination | 18 |
| I.3.1. Complexes de coordinences 1, 2 ou 3 | 19 |
| I.3.2. Complexes de coordination quatre | 20 |
| I.3.3. Complexes de coordination cinq | 22 |
| I.3.4. Complexes de coordination six | 23 |
| I.3.5. Complexes de coordination sept | 24 |
| I.3.6. Complexes de coordination huit | 24 |
| I.3.7. Complexes de coordination plus grande | 26 |
| I.4. L'isomérisation dans les composés de coordination | 27 |
| I.4.1. Stéréoisomères | 27 |
| I.4.2. Isomères structuraux | 31 |
| I.5. orbitales moléculaires des complexes | 33 |
| I.5.1. Formation des liaisons métal–ligand dans les complexes | 33 |
| I.5.2. Densité de charge et polarisabilité des cations métalliques | 36 |
| BIBLIOGRAPHIE | 38 |

CHAPITRE II :

| | |
|---|----|
| II.1. Réactivité des complexes des métaux de transition | 41 |
| II.1.1 La substitution de ligands | 41 |
| II.1.2. L'addition oxydante | 42 |

| | |
|--|----|
| II.1.3. L'élimination réductrice | 42 |
| II.1.4. L'insertion et la désinsertion | 44 |
| II.2. Dureté et de mollesse des réactifs | 45 |
| II.2.1. Caractérisation des cations | 45 |
| II.2.2. Caractérisation des ligands | 45 |
| II.3. Préparation des composés de coordination | 47 |
| II.3.1. Principe des réactions de substitution | 47 |
| II.3.2. Réaction de substitution des complexes plan-carrés | 48 |
| II.3.3. Effets influants sur les réactions de substitution | 49 |
| II.4. Manipulation sous atmosphère inerte | 52 |
| II.4.1. les gaz inertes | 52 |
| II.4.2. techniques de manipulation | 52 |
| II.4.3. Verrerie utilisée | 55 |
| II.4.4. Séchage des solvants | 55 |
| BIBLIOGRAPHIE | 59 |

PARTIE PRATIQUE

CHAPITRE III:

PREPARATION ET ETUDE STRUCTURALE DES LIGANDS UTILISES.

| | |
|--|----|
| III.1. Etude structurale de l'anhydride butanedioique 2,3[μ_2 (9,10)anthracène] | 61 |
| III.1.1. Introduction | 61 |
| III.1.2. Principe de la réaction de Diels-Alder | 61 |
| III.1.3. Synthèse | 62 |
| III.1.4. Etude par spectroscopie infrarouge | 63 |
| III.1.5. Etude structurale par diffraction des rayons X | 65 |
| III.1.6. Les liaisons hydrogène | 70 |
| III.1.7. Conclusion | 73 |
| BIBLIOGRAPHIE | 74 |
| III.2. Etude structurale du 2,3-diméthyl-2,3-dinitrobutane | 75 |
| III.2.1. Introduction | 75 |

| | |
|---|----|
| III.2.2.Synthèse | 75 |
| III.2.4. Etude par spectroscopie infrarouge | 76 |
| III.2.4. Etude structurale par diffraction RX | 77 |
| III.2.5. Les liaisons hydrogène | 80 |
| III.2.6. Conclusion | 84 |
| BIBLIOGRAPHIE | 85 |

CHAPITRE IV:

PREPARATION ET ETUDE STRUCTURALE DE NOUVEAUX COMPLEXES

| | |
|--|-----|
| IV.1. Introduction | 86 |
| IV.2. Synthèse du complexe de départ | 86 |
| IV.3. Etude structurale du complexe <i>trans</i> -[PdCl(Ph)(SbPh ₃) ₂] | 91 |
| V.3.1. Introduction | 91 |
| V.3.2. Synthèse | 91 |
| V.2.3. Etude par spectroscopie infrarouge | 92 |
| V.3.4. Etude structurale par diffraction des rayons X | 93 |
| V.3.5. Les liaisons hydrogène | 99 |
| V.3.6. Conclusion | 99 |
| BIBLIOGRAPHIE | 100 |
| IV.4. Etude structurale du complexe <i>cis</i> -[PdCl ₂ (C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O)] | 101 |
| V.4.1. Introduction | 101 |
| V.4.2. Synthèse | 101 |
| V.4.3. Etude structurale par diffraction des rayons X | 102 |
| V.4.4. Les liaisons hydrogène | 108 |
| V.4.5. Conclusion | 110 |
| BIBLIOGRAPHIE | 111 |
| VI. PARTIE EXPERIMENTALE | 112 |
| VII. CONCLUSION GENERALE | 114 |
| ANNEXES | 115 |

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La chimie de coordination a trouvé l'expression pour expliquer les substances chimiques que nous envisageons aujourd'hui comme extrêmement simple, cependant qu'on appelait auparavant "composés complexes" ^[1] à cause de la consternation que leur existence générait dans l'esprit des chimistes au début du 20^{ème} siècle; car ces substances sont stables et en même temps ce sont des combinaisons de composés chimiques indépendamment stables.

Les chimistes de coordination se sont concentrés sur l'étude de la formation, la réactivité et la structure d'architectures moléculaires d'un centre métallique et de ses coordinats. La coordination au métal modifie très profondément les propriétés électroniques du ligand, transformant ainsi complètement sa réactivité. On ne connaît que très peu des composés organométalliques d'occurrence naturelle ^[2], tandis que les dérivés M-O ou M-N sont de légion.

Malgré, le fait, que quelques composés organométalliques soient connus depuis plus d'un siècle, tel le complexe de platine $(K[PtCl_3(C_2H_4)], H_2O)$ ^[3] qui a été publié par Zeise dès 1831, ils ne seront développés que plus tardivement.

En premier lieu, Alfred Werner ^[4] rejette l'idée de valence constante de Kékulé, et suggère que, suivant les circonstances, l'affinité d'un atome peut être subdivisée diversement en un nombre plus ou moins grand de valences d'intensités variables. Cette théorie des valences variables est définitivement exposée dans un mémoire publié en 1893 sur la constitution des composés minéraux; Werner propose des formules dites de coordination suivant lesquelles des molécules associées telles que NH_3 , H_2O , KCl , etc... sont groupées autour d'un atome central qui constitue le noyau des ions complexes. Il admet que ce noyau dispose d'une part d'un certain nombre de "valences principales" qui lui permettent de fixer des atomes et des radicaux, et d'autre part d'un nombre de "valences secondaires" qui retiennent les molécules telles que NH_3 , H_2O , etc., que l'on considère comme déjà saturées.

Les travaux de Werner, publiés dès 1905 dans son premier livre, ont donné une première explication à ce phénomène et établit les concepts de base de la chimie de coordination, ce qui a permit l'évolution de ce domaine et engendré de nos jours un vaste champ de recherche.

La plupart des composés organométalliques ont des propriétés physiques semblables à celles des composés organiques plutôt qu'à celles des composés

inorganiques. Un grand nombre d'entre eux possèdent des structures moléculaires non compactes et de ce fait existent aux températures ordinaires sous forme de cristaux à faible point de fusion, de liquides ou de gaz Me_3B ^[5]. Les composés organométalliques sont le plus souvent préparés *in situ* et sont rarement isolés avant utilisation ^[6].

Ce travail se divise en cinq sections principales: une introduction générale, deux parties et une conclusion générale.

Ø La première partie sera consacrée aux études bibliographiques. On présentera d'abord dans le premier chapitre la description, la stabilité et l'étude théorique des composées de chimie de coordination et on parlera dans la seconde de la réactivité, préparation et la manipulation sous atmosphère inerte des composés de coordination.

Ø Ensuite la partie pratique, constituée de deux chapitres :

Un chapitre traite la synthèse et l'étude structurale des deux ligands :

- L'anhydride butanedioïque-2,3- $[\mu_2(9,10)\text{anthracène}]$.
- Le 2,3-diméthyl-2,3-dinitrobutane.

Un autre présente la synthèse et l'étude structurale des deux complexes plan-carrés à base de palladium coordonné à différents ligands :

- le complexe : *trans*- $[\text{PdCl}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)_2]$.
- le complexe : *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O})]$.

Les modes opératoires, sont présentés à la fin dans la partie expérimentale.

Bibliographie

- [1] D.H. Bush; Chem.Rev. 93, **1993**, 847-860.
- [2] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting et R. B. Woodward; *J. Am. Chem. Soc.* 74, **1952**, 2125-2126.
- [3] C. Blomberg, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 2143.
- [4] A.Z. Werner; *Anorg Chem.* 3, **1893**, 267
- [5] G.E. Coates, M.L.H. Green, P. Poweel, K. Wade; *Principe of Organometallic Chemistry.* **1968**.
- [6] J. J. Eisch, in *Organometallic Synthesis*; J. J. Eisch Ed., Academic Press, New York, 2, **1981**, 91.

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I

I.1. Composés de coordination

I.1.1. Les métaux^[1-6]

Les éléments de transition sont des éléments présentant une configuration électronique incomplète de la sous-couche de valence d (ou f pour les éléments de transition profonde) avec au moins un des degrés d'oxydation (bloc d ou f).

Tous les éléments de transition ont quelques propriétés communes ce sont des métaux, ils sont relativement durs, ont en général une forte densité et ont une température de fusion élevée. Les atomes sont liés par liaisons métalliques, ils conduisent la chaleur et l'électricité et ils forment des alliages.

Une caractéristique importante des éléments alcalins ou alcalino-terreux est qu'ils ne peuvent exister à l'état combiné que dans *un seul état d'oxydation* positif : +I (alcalins) ou +II (alcalino-terreux). Par contre l'existence de *plusieurs états d'oxydation* est une caractéristique des éléments de transition.

Avec le changement d'état d'oxydation il y a un changement de la configuration électronique.

Lorsqu'un composé ou un ion ne présente aucun électron célibataire, il est *diamagnétique* ; Par contre, lorsque le composé contient un ou plusieurs électrons célibataires, il est *paramagnétique* et il est possible par une mesure expérimentale du moment magnétique de trouver le nombre d'électrons célibataires et donc la configuration électronique.

La chimie particulière des métaux de transition tient au nombre élevé de leurs orbitales de valence. 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.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à deux métaux : *platine* et *palladium*.

Ø *Le platine* :

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. Ses températures de fusion et d'ébullition sont 1772°C et 3827°C.

L'inertie chimique du platine est mise à profit dans les appareils de laboratoire : on en fait des récipients, des creusets et des électrodes. On en fait 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.

Le platine peut être obtenu sous différentes formes :

- « éponge » de platine, obtenue en chauffant $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt Cl}_6]$.
- le platine noir, obtenu en chauffant une solution aqueuse contenant PtCl_2 , KOH et un alcool.
- le platine colloïdal est fait en courbant une électrode de platine sous l'eau.

Toutes ces formes ont un pouvoir catalytique, particulièrement pour les réactions d'hydrogénation, en effet le métal finement divisé peut fortement absorber 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 Pt(II) , il présente beaucoup plus d'exemple d'isomères cis-trans.
- L'état quadrivalent qui est d'une importance secondaire par rapport à l'état bivalent, dans cet état là, le Pt(IV) forme un grand nombre de complexes très stable et cinétiquement inertes ; le nombre de coordination est toujours égale six. On note une tendance remarquable du Pt(IV) à former des liaisons σ avec le carbone. La majorité des 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 platine Pt(0) est d'une grande importance en synthèse et en catalyse, il est hybridé sp^3 et a une géométrie tétraédrique. L'exemple des complexes $\text{Pt(PR}_3)_4$ et $\text{Pt(PR}_3)_3$ ($\text{R}=\text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_4\text{F}$) a été établi comme authentiques complexes de Pt(0) ^[7].
- L'état d'oxydation +1 n'est pas définitivement établi, bien que le complexe $[(\text{C}_5\text{H}_5) \text{Pt CO}]_2$ contenant le Pt(I) existe ^[8].
- Les états d'oxydation +6 et +5 sont confinés à PtF_6 , PtOF_4 et à l'ion $[\text{PtF}_6]^-$ une forme dérivée de PtF_6 .
- L'état trivalent ne semble pas exister.

Ø *Le palladium* :

C'est un métal malléable blanc argenté qui a 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, ce métal peut absorber jusqu'à 900 fois son propre volume en hydrogène. La quantité absorbée diminue avec l'augmentation de la température pour une pression donnée ^[5].

Le palladium est attaqué plus aisément par les oxydants, il est dissous par l'acide nitrique. Une fois chauffé à l'air, il prend une couleur rouge mate. Contrairement au platine, il acquiert un film d'oxyde violet.

La chimie du palladium est beaucoup plus proche de celle du platine. En effet, la similitude entre le palladium et le platine est plus marquée que celle entre le platine et tout autre métal.

Le palladium existe également sous différents degrés d'oxydation :

- L'état bivalent du palladium Pd(II), ressemble étroitement à celui du platine mais il est plus important. Les complexes Pd(II) sont modérément labiles, alors que ceux de Pt(II) sont inertes. Seulement quelques exemples de l'isomère cis et trans sont connus pour le Pd(II). Dans cet état d'oxydation le platine et le palladium font preuve d'un comportement de classe ^[6].

- L'état quadrivalent est beaucoup moins important pour le palladium. A cet état d'oxydation les complexes se 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 zérovalent est bien établi, un certain nombre de complexes de phosphine, d'arsine et d'isocyanides de Pd(0) ont été caractérisés. Bien que les complexes de cyanure $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{4-}$ ait été préparé, le carbonylique isoélectrique $\text{Pd}(\text{CO})_4$, analogue au $\text{Ni}(\text{CO})_4$, n'est pas connu.

- L'état d'oxydation +1 n'a pas été établi avec certitude, bien que quelques composés tels que $\text{PdCl}(\text{CO})\text{PPh}_3$ aient été reportés.

- L'état d'oxydation (+III) : beaucoup de complexes pour lesquels la stoechiométrie suggère un état d'oxydation (+III) sont connus pour contenir Pd(II) et Pd(IV). En conséquence il est douteux que l'état trivalent existe pour le palladium.

I.1.2. Les ligands

Les molécules ou les atomes qui entourent l'atome central sont les ligands (coordinats), connectés au centre métallique par une liaison chimique. Les ligands peuvent être :

- des ions constitués d'un seul atome (les ions halogénures : Cl^- , Br^- , I^-).
- des ions moléculaires neutres (l'eau H_2O ou l'ammoniac NH_3).
- des ions moléculaires organiques (l'acétate CH_3COO^-) ou minéraux: (le phosphate PO_4^{3-}).

Les ligands jouent un rôle très important dans la chimie organométallique, depuis qu'ils peuvent provoquer des changements dans les propriétés chimiques et physiques des complexes des métaux de transitions ^[9,10].

Ils interagissent avec le métal par leurs OM frontières. Ils peuvent être divisés en deux catégories selon le type de liaison formée ^[11].

I.1.2.1. Type de liaison

a. Liaison bicentrique

Certains ligands peuvent établir une liaison bicentrique M-L de type σ , provenant essentiellement de l'interaction entre le métal et une paire libre du ligand, ces ligands sont des bases de Lewis. Lorsque cette interaction est seule présente, ces ligands sont purement σ donneurs : (NR_3 , PR_3 , OR_2). Les liaisons M-H et M-R, R= alkyle) peuvent être décrites selon M^+H^- et M^+R^- , ce qui revient à attribuer les deux électrons de la liaison à l'élément le plus électronégatif.

Les ligands tel que H_2O , H_2S , OH^- , SR^- , Cl^- , Br^- et I^- ont une ou deux orbitales de symétrie π occupées, ce sont des paires d'électrons libres d'atomes électronégatifs, qui présentent avec les orbitales d des différences d'énergie assez grandes, donc un recouvrement latéral assez faible. Ces ligands sont σ donneurs et π donneurs.

Enfin, certains ligands présentent des orbitales de symétrie p vacantes à basse énergie, tel CH_2 (carbène), CO , CN^- et NO (ou NO^+ , isoélectronique de CO et CN^-). Ces trois derniers possèdent également des orbitales p occupées à basse énergie, ces ligands sont σ donneurs et π accepteurs.

b. Liaison polycentrique

Il existe des ligands qui interagissent par des électrons (souvent π) délocalisés sur deux ou plusieurs atomes. Dans ce cas la liaison métal-ligand est dite polycentrique, plusieurs atomes du ligand étant liés au métal (figure 1). Le nombre d'atomes impliqués par une liaison avec le métal est désigné par l'hapticité (η^n).

Le système allylique, (figure 1), peut former une liaison σ avec un seul carbone (η^1) ou former un complexe π avec les orbitales p des trois atomes de carbone (η^3). Si le complexe π est fait à partir d'un cation allyle, le ligand a deux électrons (η^2), quatre s'il est fait à partir d'un anion allyle (η^4) [12].

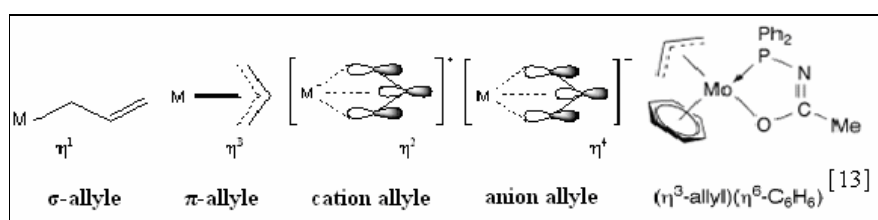


Figure 1: Liaison polycentrique

I.1.2.2. Type des ligands [14]

Pour mettre en évidence de façon simple les analogies et les différences entre les complexes neutres ou chargés, nous utilisons le formalisme de M.L.H.Green qui ramène tous les ligands à seulement trois types, qui sera principalement utile pour analyser les réactions fondamentales dans la sphère de coordination des métaux de transition.

Selon le caractère des liaisons former entre les atomes donneurs des ligands et le centre métallique, il est possible de classer les ligands en trois types.

a. Les ligands de type X :

Ils apportent un électron au métal et exige un autre pour former une liaison covalente (figure 2). C'est pour ce la qu'ils modifient le nombre de valence du métal d'une unité. Ils existent des ligands X monofonctionnel tel que l'hydrogène, les halogènes. Si les ligands établissent deux liaisons M-X ils sont des ligands X₂, exemple les carbènes (figure 3).

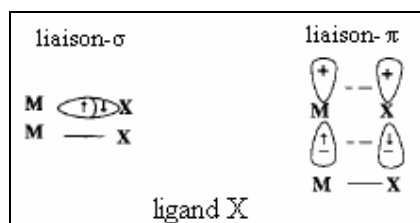


Figure 2: relation entre le ligands X et le métal

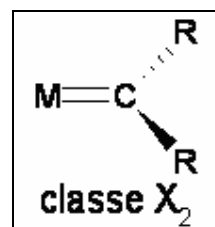


Figure 3: ligand de type X

Habituellement les ligands X produisent des liaisons- σ . Cependant, les liaisons- π sont trouvées dans le ligand linéaire NR et η -cyclopentadienyl.

b. Ligands de type L:

C'est des ligands à nombre pair d'électrons qui apportent deux électrons à la fois à l'orbitale vide du métal (Figure 4).

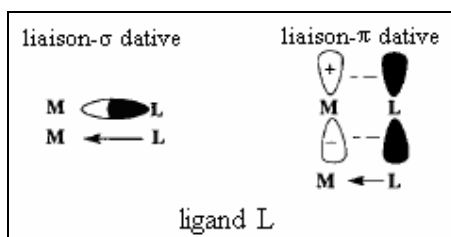


Figure 4: relation entre le ligands L et le métal

Selon le nombre de liaisons qu'un ligand forme avec le métal, nous distinguons :

Ø Les Ligands Monodentés :

Ils possèdent un seul site de fixation à l'atome métallique, Ils donnent au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison. La majorité des ligands ce sont des anions ou des molécules neutres qu'on peut considérer comme monodenté, sont : NH_3 , H_2O , CH_3OH et OH^- .

Ø Les ligands polydentés (ou chélate) :

Les molécules portant plusieurs fonctions chimiques pouvant jouer le rôle de ligands *polydentés*. Ces ligands possèdent plusieurs sites de fixation, arrangés convenablement pour occuper plusieurs places de coordination d'un seul centre métallique on dit que le ligand est chélate, le mot chélate vient du mot grec $\chi\eta\lambda\acute{\iota}$ qui veut dire «pince». Dans l'exemple ci-dessous ^[15] (Figure 5), les deux azotes du ligand 1,2-diaminoéthane se lient au métal et forment un cycle chélatant à cinq membres qui comprend l'atome métallique.

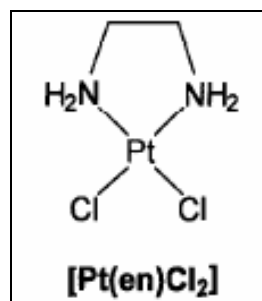


Figure 5 : cycle de chélation à cinq membres

Nous pouvons cité d'autre ligand chélate tel que le complexe de palladium avec un ligand chiral mixte phosphine-oxazoline (figure 6) ^[16].

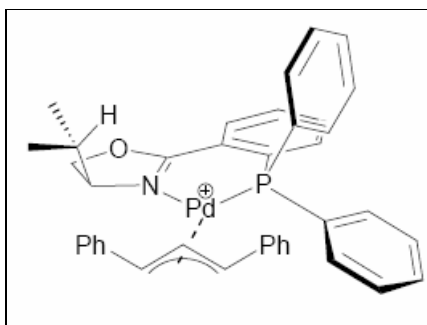


Figure 6 : cycle de chélation à six membres

La complexation d'un ligand polydenté produit un effet de stabilisation entropique, par rapport à la complexation d'un nombre de ligands monodentés correspondant au nombre d'atomes donneurs du ligand polydenté.

L'exemple ci-dessous montre les différent forme des cycles avec un ligand diamine et le Ni(II). L'effet chélate est associé à deux effets importants, la taille du cycle chélate formé, ainsi que la neutralisation de la charge. Généralement l'ordre de stabilité est le suivant:

5 membres > 6 membres > 7, 8 membres (figure 7).

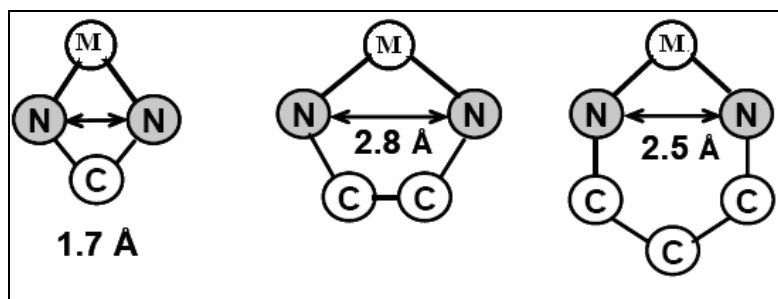


Figure 7: déferant cycles de chélation des ligands di-amine

De nombreux ligands bidentés qui forment des cycle à cinq membres ont été étudiés^[17]. Certains ligands bidentés de caractère bifonctionnel et chélaté, présentent un intérêt potentiel en catalyse^[18].

Ø les ligands pontants^[19]

Un ligand pontant fait un pont entre un ou plusieurs cations. Dans le di- μ -hydroxo-bis(tétraaquofer(III)), aussi appelé octoaquo-di- μ -hydroxo-difer(III) (figure 8), deux ligands hydroxyles font le pont entre deux cations métalliques. Au niveau de la nomenclature, la convention adoptée veut qu'un tel ligand soit précédé de la lettre « μ ». Selon le formalisme de M.L.H.Green est de type X- μ -L.

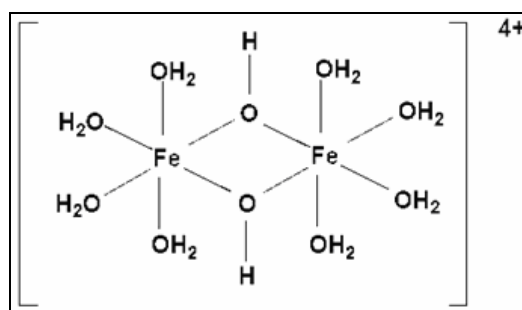


Figure 8: ligand pontant X- μ -L

Un autre type de ligands pontant dans la (figure 9), qui est considéré de type L₂^[18].

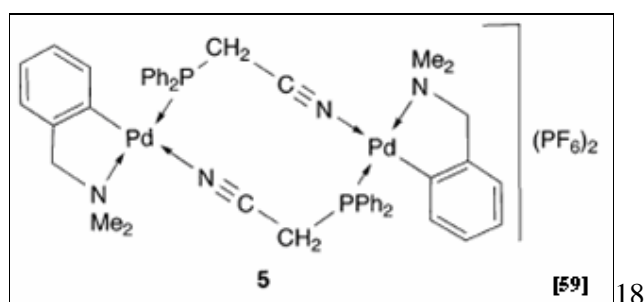


Figure 9: ligand pontant L₂

Habituellement les halogènes sont un bon exemple pour le caractère pontant^[12,20,21].

Ø Les ligands ambidentés

Les ligands ambidentés possèdent plusieurs sites donneurs d'électrons sur lesquels un métal de transition peut se coordiner. Par exemple, le ligand thiocyanato SCN peut

coordonner un métal par l'atome de soufre ou l'atome d'azote. *L'isomérisation d'enchaînement* consiste, pour un métal donné, sous l'effet d'un stimulus (variation de température, pression, etc....) [22], à basculer d'un site de coordination à un autre sur un même ligand ambidenté.

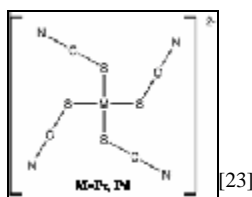


Figure 10: ligand pontant X

A notre connaissance, le processus d'isomérisation d'enchaînement n'a été observé, dans le cas de complexes mononucléaires, qu'avec les cinq ligands ambidentés suivants : nitrosyle NO, nitro NO₂, diméthylsulfoxyde Me₂SO, sulfoxo SO₂ et thiocyanato SCN [24]. Il est important de relever que ce processus d'isomérisation d'enchaînement n'a été décrit qu'en chimie de coordination des métaux de transition.

Ø Les ligands macrocycliques

Un macrocycle est constitué d'un atome central et d'un ligand possédant plusieurs atomes donneurs en son cycle, pouvant ainsi formé des liaisons avec l'atome central. Le ligand peut être constitué d'un ou plusieurs cycles, on parle dans le deuxième cas de macropolycycles.23; 25

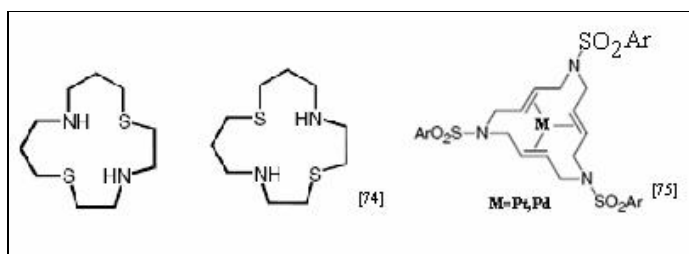


Figure 11: ligands macrocycliques

c. Les ligands de type Z:

Ce sont des acides de Lewis qui accepte la donation d'une paire de l'électron du métal (figure 12). Ils modifient le nombre de valence de deux unités. Par exemples : BH₃, BF₃, BCl₃, BR₃, B(C₆F₅)₃, AlMe₃, SiF₄.

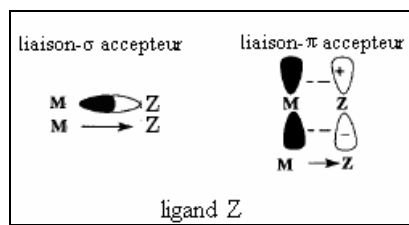


Figure 12: relation entre le ligands Z et le métal

Tous les complexes sont formellement des complexes $MZ_zX_xL_l$ si z , x et l sont respectivement les nombres des ligands Z , X et L . On peut mettre en évidence les caractéristiques d'un composé de coordination par le formalisme de MLH Green :

Ø Nombre d'électrons d'un complexe (**NE**) : c'est le nombre d'électrons dans la couche de valence du complexe.

$$NE = m + x + 2l ; \quad m : \text{le nombre d'électrons du métal (0).}$$

Ø Nombre de valence d'un complexe (**NV**) : c'est le nombre d'électrons du métal partagés avec les ligands.

$$NV = x + 2z$$

Ø Nombre de coordination (**CN**) : (voir parti (I.3.))

Ø Complexes d^n : n (**NEVI**) est le nombre d'électrons du métal qui ne participant pas directement aux liaisons. Il donne une idée sur la géométrie du complexe.

$$N = m - (x + 2z)$$

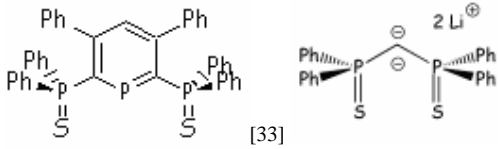
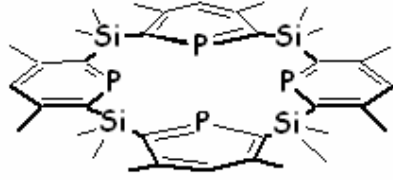
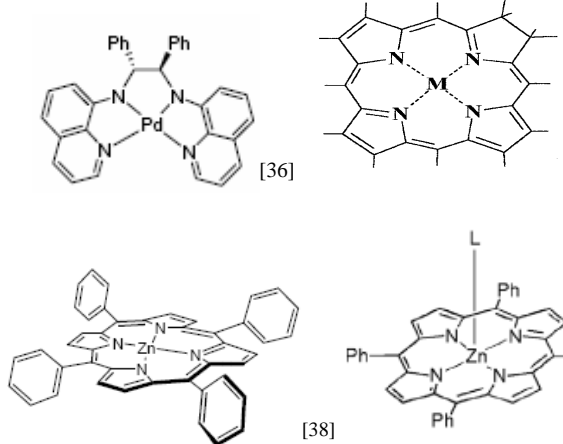
I.1.2.3. Liste de quelques ligands dans la chimie de coordination

Le tableau ci-dessous regroupe quelques ligands selon le formalisme de Green, le nombre d'électrons apporté par chaque ligand et le nombre d'électrons apporté par le métal.

Tableau 1: Liste de quelques ligands

| Ligands | classe | nb d'é apporté par le ligand | nb d'é apporté par le métal |
|--|----------|------------------------------------|-----------------------------------|
| BH_3 , BF_3 , BCl_3 , BR_3 , $B(C_6F_5)_3$, $AlMe_3$, SiF_4 , (Généralement acide de Lewis) | Z | 0 | 2 |
| H | X | 1 | 1 |

| | | | |
|---|----------------------|----------|----------|
| CR_3 , $-CR = CR_2$, $-C \sim CR$, $-COR$, $-C_6H_5$, $\eta^1-CH_2CH=CH_2$, $\eta^1-C_5H_5$, CF_3 , C_6F_5 , CH_2CMe_3 , CH_2SiMe_3 , CH_2CMe_2Ph NR_2 , OR , $-OOR$, F SiR_3 , $-PR_2$, SR , Cl GeR_3 , AsR_2 , SeR , Br SnR_3 , I CN , SCN , NCS , N_3 , OCN , NCO , OSO_2R , ONO , ONO_2 , $OCIO_3$, $OSiR_3$ | X | 1 | 1 |
| $-SCH_2-CH_2S-$, oxalate, o-quinones, $-(S)_2-$, SO_4 , CO_3 , $-(O)_2-$, | X₂ | 2 | 2 |
| NH_3 , NR_3 , OH_2 , OR_2 , $P(OR)_3$, SR_2 , SeR_2 , $(AsPh)_3$ ^[26] , PPh_3 ^[27] , CO , $H_2C=CH_2$, $R_2C=CR_2$, $RC=CR$, $S=CR_2$, N_2 , PF_3 THF , Et_2O , $DMSO$, RCN , RNC , py Fonction L de ligands de type X-μ-L-, ex: dans Cl pontée. ^[12, 20, 21] | L | 2 | 0 |
| $tmbp = tetramethylbiphosphinine$ ^[28] biphosphinines ^[29] 2,2'-bis-phospholène ^[30] | L₂ | 4 | 0 |
| $\eta-C_3H_5$, Le ligand LX est avec P-O, $R^1=Me$ ou Ph ^[31,32] | LX | 3 | 1 |

| | | | |
|--|--|-----------------|-----------------|
|  <p>[33] [34]</p> | <p>L₃</p> | <p>6</p> | <p>0</p> |
|  <p>[35]</p> | <p>L₄</p> | <p>8</p> | <p>0</p> |
|  <p>[36] [37]</p> <p>[38] [39]</p> | <p>L₂X₂</p> | <p>6</p> | <p>2</p> |

I.2. Stabilité des composées de coordination

Ø Règle des 18 électrons

Les composés stables ou isolables des métaux de transition obéissent à une règle semi-empirique analogue à la règle de l'octet : le métal tend à accepter de la part des ligands qui l'entourent le nombre d'électrons nécessaires pour compléter sa couche de valence à un nombre optimal d'électrons de 18(NE) pour qu'il acquiert la configuration électronique du gaz rare le plus proche^[14].

Pour effectuer le décompte des électrons dans un complexe, il faut connaître le nombre d'électrons de valence apportés par le métal de transition et le nombre d'électrons apportés par les ligands (coordinats) entourant ce métal. En général, la structure électronique d'un atome de métal de transition isolé est du type $(n - 1) d^x ns^2$ à quelques exceptions près comme le chrome ($3d^5 4s^1$). Conventionnellement, on place toutefois tous les électrons de valence dans la sous-couche d et on dit que le métal est d^{x+2} . Le (tableau 2) récapitule le décompte ainsi obtenu.

Tableau 2: configuration d^n des éléments de groupe 10 en fonction du degré d'oxydation.

| Groupe 10 | Degré d'oxydation | n |
|-----------|-------------------|----|
| Ni (3d) | 0 | 10 |
| | I | 9 |
| Pd (4d) | II | 8 |
| | III | 7 |
| Pt (5d) | IV | 6 |

Le décompte des électrons apportés par les ligands dépend de la nature des ligands: L, X et Z. Dans ce décompte, il faut évidemment tenir compte de la charge globale du complexe quand celui-ci est ionique. Les exemples suivants permettent de comparer le degré d'oxydation et le nombre d'électrons.

| complexes | D.O | NE |
|---|-----|--|
| $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ | +2 | $\text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$ donc $6 + (6 \times 2) = 18\text{é}$ |
| $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ | 0 | $\text{Mn} + 5\text{CO} + \text{Mn}(\text{CO})_5$ donc $7 + (5 \times 2) + 1 = 18\text{é}$ |
| $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ | +2 | $\text{Fe}^{2+} + 2\text{Cp}^-$ donc $6 + (6 \times 2) = 18\text{é}$ |
| $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ | +4 | $\text{Ti}^{4+} + 2\text{Cp}^- + 2\text{Cl}^-$ donc $0 + (2 \times 6) + (2 \times 2) = 18\text{é}$ |

Cette règle est bien suivie dans le cas de petits ligands à champ fort et des métaux à bas degré d'oxydation si l'on considère la première période des éléments de transition quand les orbitales 3d, 4s et 4p ont des énergies voisines, toutes ces orbitales peuvent conduire à des liaisons entre le métal et les ligands. C'est le cas pour les éléments V, Cr, Mn, Fe, Co, ce qui conduit en général à des complexes où l'atome métallique est entouré de 18 électrons.

Cependant, cette règle supporte un grand nombre d'exceptions ^[40]. À gauche du tableau périodique, pour le Sc et le Ti, les orbitales 3d sont d'énergie plus élevée que celle des orbitales 4s et 4p et pour les éléments situés à l'autre extrémité de ces périodes : Ni, Cu et Zn, les orbitales 3d sont d'énergie trop faible pour que leur électrons soient des électrons de valence. Dans le cas d'une géométrie plan-carré, le nombre optimal passe à 16. Pour les métaux de configuration électronique d^8 , on rencontre plus ou moins fréquemment de tels complexes à 16 électrons et géométrie plan-carré : c'est le cas en particulier pour le Rh(I), le Ni(II), le Pd(II) et le Pt(II).

I.3. Les structures géométriques des composés de coordination

Ø Coordinance

Un composé de coordination (un complexe) résulte de l'association d'un cation métallique central et un certain nombre de molécules neutres ou d'ions; appelés **ligands**.

Alfred Werner est considéré comme le fondateur de la chimie de coordination. C'est en 1893 que Werner eut l'inspiration (à deux heures du matin, paraît-il) que le nombre de groupement fixés sur l'ion métallique n'est pas forcément égal à son nombre d'oxydation^[3]. D'où les trois postulats qu'il proposa :

- Les métaux possèdent deux types de valence, la valence primaire qui correspond à la formation de l'ion et une valence secondaire, qui correspondent au nombre de groupements fixés sur l'ion métallique.
- La valence primaire est satisfaite par des ions. Par exemple, dans la solution de chlorure de cobalt dans l'ammoniaque $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ il y a trois ions chlorures Cl^- .
- La valence secondaire est satisfaite par des ions (positifs ou, le plus souvent, négatifs) ou par des molécules. Dans l'exemple précédant les six molécules d'ammoniac.

Il a de plus émit l'hypothèse que, quel que soit l'élément, ses valences primaires et secondaires pouvaient varier indépendamment.

Le terme de valence secondaire a maintenant été remplacé par *coordinance* et celui de valence primaire par *degré d'oxydation*, mais à part cela l'idée de Werner reste essentiellement inchangée, son œuvre lui a valu le prix Nobel de chimie en 1913.

Bien que non exhaustive, les ions des composés de coordination n'ont pas de coordinance fixe. Il faut insister sur le fait qu'il existe en général peu de relation entre la formule empirique d'un composé et la coordinance ou la géométrie de l'espèce complexée qu'elle décrit^[3]. Par exemple, les deux complexes de platine dans la (figure13) ayant deux formes différentes, donc deux géométries différentes.

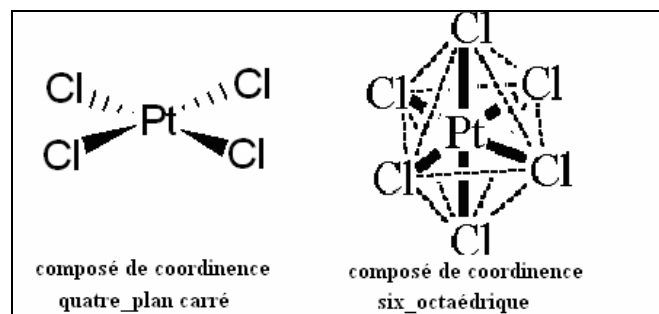


Figure 13: un métal avec deux différentes coordinance.

I.3.1. Complexes de coordinence 1, 2 ou 3

Ces nombres de coordination sont relativement rares. Ce n'est que récemment que deux complexes de coordinence un ont été décrits sont les 2,4,6-triphénylphénylcuivre et argent (figure 14).

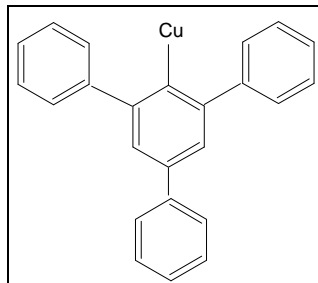


Figure 14 : composés de coordinence un

Les complexes de coordinence deux se produisent avec les cations +1 de cuivre (I), argent (I), or (I) et +2 du mercure (II), c'est-à-dire une configuration électronique d^{10} . Leur géométrie est toujours linéaire. L'exemple le plus connu de cette coordinence est l'ion complexe formé par la dissolution d'un sel d'argent dans une solution aqueuse d'ammoniac, $[\text{H}_3\text{N}-\text{Ag}-\text{NH}_3]^+$. Les composés $[\text{CuCl}_2]^-$ et $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$ sont d'autres complexes de cette coordinence ^[3].

Pour diminuer la coordinence en dessous de la valeur normale pour un métal donné on peut choisir des ligands encombrants, qui empêchent l'approche d'autres ligands, ainsi le ligand PPh_3 force le platine zérovalent qui possède en général un coordinence de trois ou quatre à être de coordinence deux dans $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$, où la séquence P-Pt-P est linéaire ^[3].

Les géométries les plus importantes pour les complexes de coordinence trois sont les trigonales équilatérales et la pyramide du trigonal. Cette coordinence se rencontre souvent avec les ligands volumineux. L'anion $[\text{HgI}_3]^-$ est un exemple de la géométrie trigonale équilatérale, Dans cet anion, les ions iodures sont disposés aux sommets d'un triangle équilatéral légèrement déformé où l'atome de mercure se trouve au centre (Figure 15).

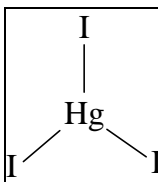


Figure 15: coordinence trois (trigonale équilatéral)

D'autres exemples de coordination trois sont:

| | | |
|--|---------------------------------|----------|
| L'anion tricyanocuvrate(I) | $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ | plan |
| La molécule tris(triphénylphosphanesulfure)cuivre(0) | $[\text{Cu}(\text{SPPPh}_3)_3]$ | plan |
| L'anion trichlorostannate(II) | $[\text{SnCl}_3]^-$ | pyramide |

I.3.2. Complexes de coordination quatre:

La coordination quatre est très courante. Les complexes avec cette coordination présentent deux arrangements des ligands possibles : tétraédrique ou plan carré.

La **géométrie tétraédrique** correspond à l'état d'hybridation sp^3 . On la trouve à la fois pour les métaux de transition de la droite du bloc d et les autres éléments du groupe principal, parmi les complexes des ces éléments il y a $[\text{BF}_3(\text{NMe}_3)]$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{BeF}_4]^{2-}$, $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ et $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$. Les complexes de métaux de transition dans leur plus haut degré d'oxydation sont souvent tétraédriques, mais on retrouve aussi cette même géométrie pour d'autres états de valence. Les chlorures des métaux de transition, par exemple donnent souvent des espèces anioniques tétraédriques lorsqu'ils sont dissous dans de l'acide chlorhydrique concentré, le chlorure de fer (III) donne l'ion jaune $[\text{FeCl}_4]^-$ et le chlorure de cobalt (II) donne l'ion bleu $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. En 1969 Brunner a préparé le premier complexe asymétrique tétraédrique : $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{CO})(\text{NO}))]^+$ dans la (figure 16) où le ligand cyclopentadiényl est considéré monodentate^[41].

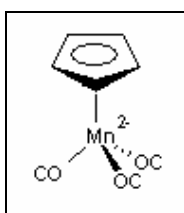


Figure 16: composée de coordination quatre (géométrie tétraédrique)

Comme avec les carbones asymétriques, les complexes tétraédriques peuvent présenter une activité optique si les quatre substituants sont différents.

La **géométrie plane carrée** se retrouve presque uniquement dans les complexes de métaux de transition. Cet arrangement correspondant à l'état d'hybridation dsp^2 , il est fréquent et dominant pour les ions de la deuxième et de la troisième série possédant une configuration d^8 : rhodium(I), iridium(I), palladium(II), platine(II) et or(III)^[6]. Il se montre également pour les complexes d'ion d^7 dans Co(II) et d^9 dans Cu (II) et Ag(II).

La préférence des ions en métal d^8 pour la géométrie plan-carrée se produit parce que ceux-ci exigent seulement l'emploi d'une orbitale d en formant quatre liaisons σ métal-ligand. Ils est alors possible que les quatre paire d'électrons de l'ion métallique occupent les quatre orbitales restantes d sans être repoussé par les paire d'électrons qui forment les liaisons σ métal-ligand ^[42]. Nous pouvons citer en exemple de la géométrie plan-carrée:

L'anion $[\text{Pd}(\text{S}_3\text{N})(\text{CN})_2]$ et L'anion $[\text{Pd}(\text{S}_3\text{N})(\text{S}_5)]^{[43]}$

Le cation $[\text{Pt}(\text{S}_3\text{N})(\text{Pet}_3)_2]^{[44]}$

L'anion tétracyanonickelate(II) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

L'anion tétrachloroaurate(III) $[\text{AuCl}_4]^-$

Les complexes $[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]$ et $[\text{PdCl}_2(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)]^{[45]}$

Le cation tétraammineplatine(II) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

La molécule diamminedichloroplatine(II) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

Le dernier complexe, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, peut présenter deux géométries en tenant compte des positions des ligands autour de l'atome central : dans la géométrie cis les mêmes ligands sont placés sur le même côté du carré et dans la géométrie trans les mêmes ligands occupent les positions diamétralement opposées. Ces deux complexes représentent un exemple d'une isomérisation géométrique pour les complexes plan-carrés avec la formule brut MA_2B_2 (figure 17). Ces deux isomères ont des propriétés chimiques différentes.

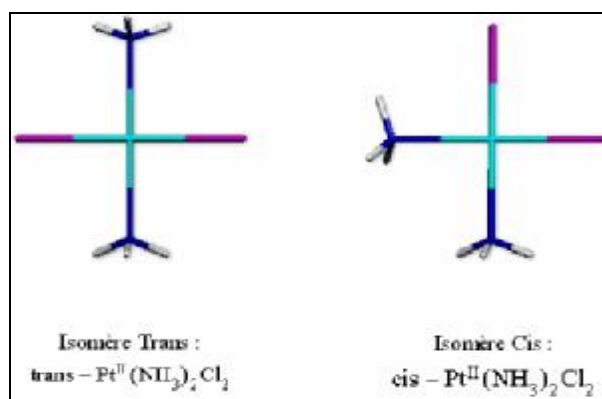


Figure 17: composé de coordination quatre (plan-carré)

I.3.3. Complexes de coordination cinq:

Moins courant que quatre ou six, mais quand même très important. Il existe essentiellement deux formes de géométries :

- *Bipyramide à base triangulaire* : trois ligands forment un triangle équilatéral (**ligands équatoriaux**). Le métal se situe au centre de ce triangle. Les deux derniers ligands (**ligands axiaux**) se situent perpendiculairement au plan précédent (figure 18-a).

- *Pyramide à base carrée* : quatre ligands forment un carré (**ligands équatoriaux**). Le métal se situe au centre de ce carré. Le dernier ligand (**ligand axial**) se situe perpendiculairement au plan précédent (figure 18-b).

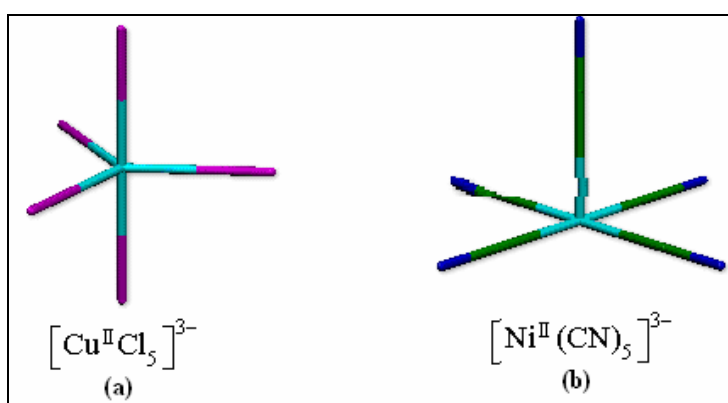


Figure 18: Complexes de coordination cinq

a- Bipyramide à base triangulaire

b- pyramide à base carrée

De nombreux exemples de coordination cinq ont été mis en évidence et il est clair à présent que cette coordination est beaucoup plus fréquente qu'on ne le pensait, mais elle est souvent déformée^[3].

L'alternance entre les deux pourrait être responsable des échanges des positions des ligands observés. La faible différence d'énergie entre les deux géométries de coordination cinq a été démontré dans la structure cristalline du complexe $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, où il existe deux types d'anions $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ distincts, l'un en pyramide à base carrée, et l'autre approximativement en bipyramide trigonale^[46].

Les cations $[\text{Co}(\text{NCCH}_3)_5]^+$ et $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]^+$ sont des exemples de structures bipyramides trigonales, de même que les anions $[\text{CuCl}_5]^{3-}$, $[\text{SnCl}_5]^-$ et $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$.

Un des exemples les plus connus de pyramide à base carrée est le bisacétylacétonatovanadyle, $[\text{VO}(\text{acac})_2]$. Dans l'un des sels de l'anion $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$, les

ponts entre les anions adjacents conduisent à une configuration en pyramide à base carrée pour chaque atome de cuivre.

Une des caractéristiques des structures pyramides à base carrée est la possibilité d'obtenir un complexe hexacoordonné en ajoutant un ligand supplémentaire sur le site axial vacant, on a montré que les solvants bons donneurs introduisent parfois un atome en position cis par rapport à l'oxygène du vanadyle.

I.3.4. Complexes de coordination six:

Est la plus courante. Elle correspond à une géométrie octaédrique, rarement à une géométrie trigonale prismatique.

Il est important de remarquer que l'on trouve la géométrie octaédrique aussi bien dans les complexes de métaux de transition que dans ceux des éléments des groupes principaux. Cette coordination est moins fréquente pour les lanthanides et les actinides.

Dans l'octaèdre, les ligands se situent au centre des faces d'un cube, le métal se trouvant au centre de ce cube. La géométrie octaédrique est caractéristique pour les composés hexaammine, hexaaqua, hexahalogeno ou hexacyano métallate. (Figure 19-a)

On trouve la configuration trigonale prismatique dans quelques complexes possédant des ligands soufrés comme $[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3]$. L'exemple le plus caractéristique de cette forme de coordination six est le complexe $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]^{[47]}$ (Figure 19-b).

On obtient une autre géométrie hexacoordonnée en plaçant six ligands aux sommets d'un hexagone régulier dont le métal occupe le centre. Cette disposition n'existe que lorsque la géométrie est imposée par la structure du ligand, tel le 2-dibenzo-18-couronne-6 avec K^+ , qui se place au centre de l'hexagone.

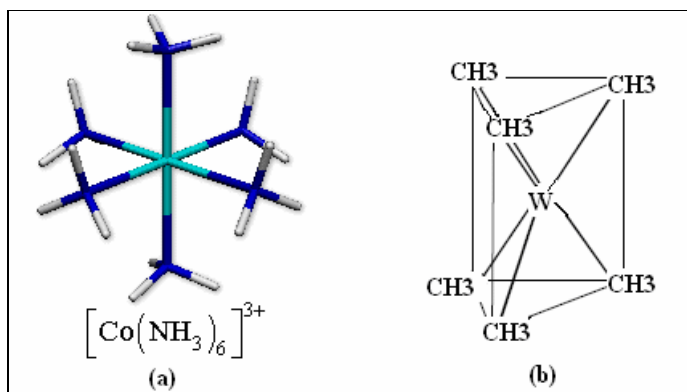


Figure 19: Complexes de coordination six
a- géométrie octaédrique
b- géométrie trigonale prismatique

I.3.5. Complexes de coordination sept:

Trois géométries principales sont adoptées par les complexes de coordination sept. Comme c'est souvent le cas avec les coordinences élevées, il y a peu de différence d'énergie entre elles. Le complexe de vanadium illustre bien cette coordinence. Le complexe $\text{VO}(\text{O}_2\text{CBu}^t)_3$ a la structure d'une bipyramide pentagonale (Figure 20-a), de même que les complexes $[\text{UF}_7]^{3-}$, IF_7 , $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$ [42], alors que le complexe $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{V}(\text{CO})_5]^-$ a une structure dans laquelle un septième ligand occupe une face rectangulaire de ce qui serait approximativement un prisme trigonal pour un complexe hexacoordiné (Figure 20-b).

Le complexe $[\text{V}(\text{CO})_3(\text{Pme}_3)_4]^+$ adopte le troisième mode de coordination sept (Figure 20-c), qui correspond à un arrangement hexacoordiné approximativement octaédrique où un ligand supplémentaire occupe une face.

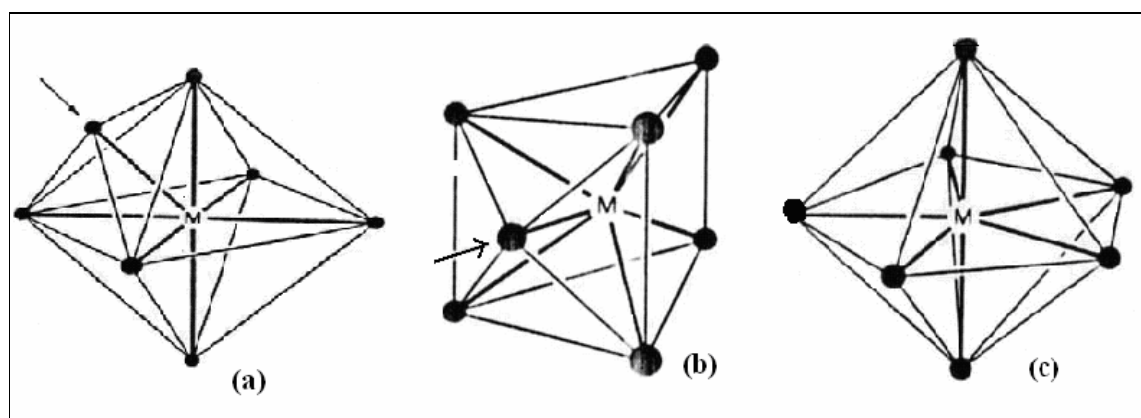


Figure 20: Complexes de coordination sept
a- octaèdre à face centrée
b- trigonal prismatique à une face centrée
c- bipyramide pentagonale

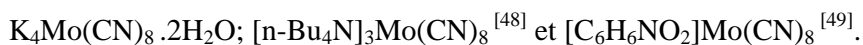
I.3.6. Complexes de coordination huit:

Il existe essentiellement deux configurations habituelles de huit ligands autour d'un atome central, l'antiprisme à base carré (Figure 21-a) et le dodécaèdre (figure 21-b). La disposition de huit ligands aux coins d'une boîte à base carrée n'est pas nécessairement cubique. Si les ligands du haut de la boîte sont tournés de 45° par rapport à l'axe de rotation 4, il en résulte un antiprisme carré.

La coordination dodécaédrique est plus difficile à décrire ; les huit ligands sont disposés sur les huit sommets du dodécaèdre qui possède douze faces.

Il existe peu de différence d'énergie entre ces deux types de structures, et ces géométries sont favorisées car une configuration cubique impliquerait des interactions stériques importantes.

La configuration des ions $M(CN)_8^{-n}$ ($M=Mo$ ou W ; $n=3$ ou 4), donne un bon exemple de ce nombre de coordination. Les complexes suivants présentent la configuration dodécaèdre:



L'antiprisme à base carré est adopté par : $H_4W(CN)_8 \cdot 6H_2O^{[50]}$ et par $H_4W(CN)_8 \cdot 4HCl \cdot 12H_2O^{[51]}$.

Une autre forme de coordination huit, pratiquement limitée à la série des actinides, est la bipyramide hexagonale, sa géométrie idéale n'a pas encore été observée. On la trouve par exemple dans l'ion: UO_2^{+2} (Figure 21-c) ^[52].

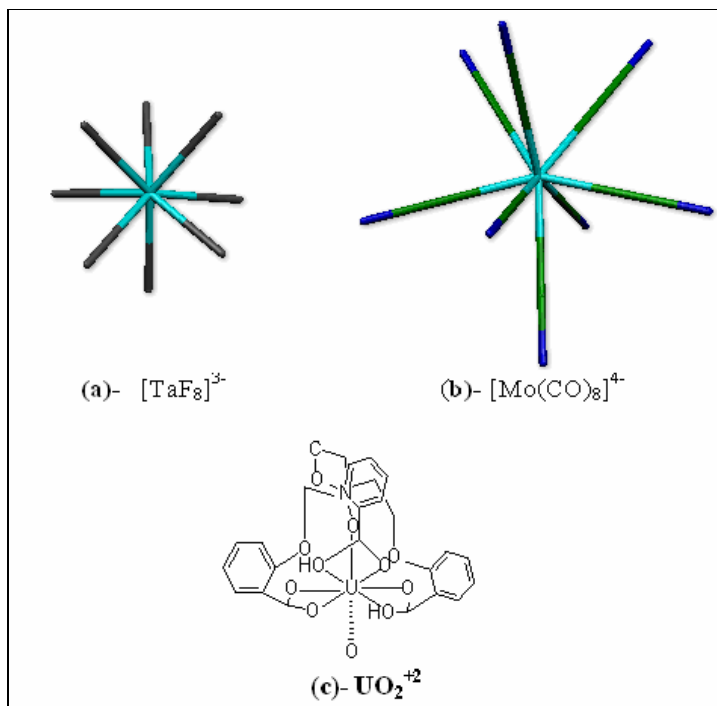


Figure 21: Complexes de coordination huit
a- antiprisme à base carré
b- dodécaèdre
c- bipyramide hexagonale

I.3.7. Complexes de coordination plus grande ^[53, 54]

L'arrangement le plus favorable de neuf atomes autour d'un métal central est sous forme d'un prisme trigonal, l'arrangement trigonal prismatique de six ligands, chacune des trois faces rectangulaires du prisme étant occupée par un ligand supplémentaire, tel que l'anion $[\text{ReH}_9]^{2-}$. De nombreux sels hydratés de lanthanides (par exemple $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$) adoptent cette coordination. On la trouve également dans les réseaux cristallins des sels tels que PbCl_2 et UCl_4 .

Un autre mode possible de la coordination neuf est l'antiprisme carré qui à été observé dans le complexe $[\text{Th}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]$.

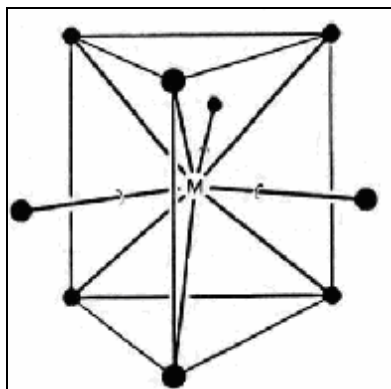


Figure 22: composé de coordination neuf (prisme trigonal à trois faces centrées)

Trois structures symétriques de coordination dix avec une énergie presque égale sont l'antiprisme carré tel le complexe $\text{K}_4[\text{Th}(\text{O}_2\text{CCO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, le prisme trigonal et le tétradécahédron. Ces géométries sont plus stables que l'antiprisme pentagonal, le prisme pentagonal et le prisme carré.

La coordination onze est très rare, par contre la coordination douze existe et sa géométrie se présente sous forme de l'icosaèdre et le cubooctahédron. L'ion $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{-3}$ possède la géométrie d'un icosaèdre tordue. Un nombre plus élevé de coordination, jusqu'à seize, sont connus, en particulier parmi les composés organométalliques et les borohydrides

I.4. L'isomérisation dans les composés de coordination

La preuve utilisée par Werner pour montrer que les complexes hexacoordinés sont pratiquement toujours octaédriques a été obtenue grâce à l'étude de l'isomérisation de ces composés^[3]. On dit isomères deux composés ou plus ayant la même formule.

On distingue deux types principaux d'isomérisation dans les composés de coordination:

I.4.1. Stéréoisomères

Les stéréoisomères ont les mêmes atomes, le même jeu de liaisons, mais ils diffèrent dans l'orientation relative de ces liaisons.

a - Isomères géométriques

L'existence de plusieurs isomères d'un complexe de coordination rend la chimie de coordination plus compliquée^[4]. Cette géométrie est possible pour les complexes plans carrés et octaédriques seulement.

- **Plan-carré:** L'échange entre deux isomères géométriques est souvent une étape importante des mécanismes proposés^[3].

Un bon nombre d'exemples de types MA_2B_2 ont été isolés et caractérisés; ils montrent des propriétés chimiques et biologiques différentes. Ainsi, *cis*-PtCl₂(NH₃)₂ est un agent anti-cancéreux (cis-platine) alors que l'isomère *trans*- est inactif et toxique (figure 23).

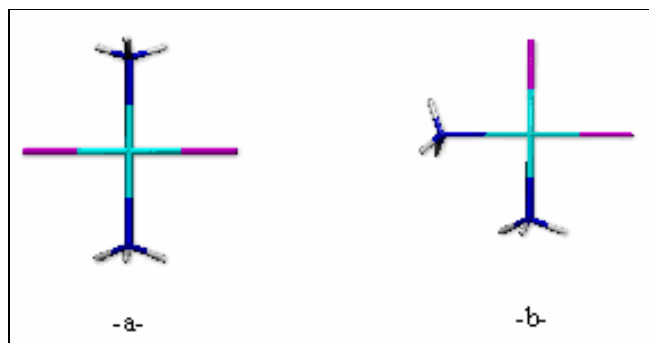
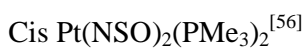


Figure 23: isomères *cis* et *trans* de PtCl₂(NH₃)₂.

Il existe d'autres exemples:



La première présentation de trois isomères géométriques isolés et caractérisés pour les complexes de type $Ma_2b_2c_2$ a été faite par Il'ya Chernyaev en 1926^[58].

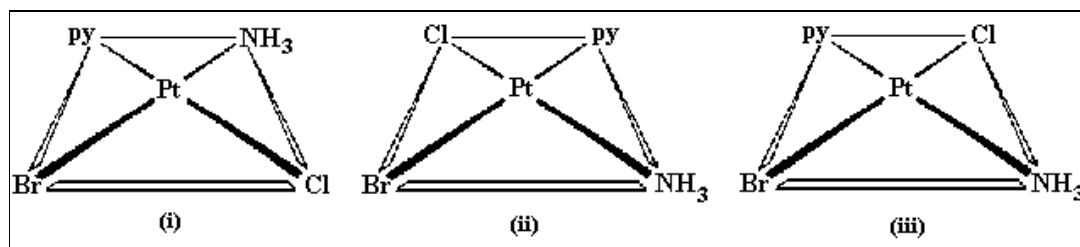


Figure 24: Trois isomères géométriques du complexe plan-carré $[Pt Br Cl NH_3 py]$.

• Octaédrique

Les nombres attendus d'isomères géométriques pour des stéréochimies communes sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau 2 : nombre d'isomère octaédrique

| Type de composés | Nombres d'isomères |
|------------------|---------------------|
| Ma_4b_2 | 2 (cis- et trans-) |
| Ma_3b_3 | 2 (fac et mer) |
| $M(A-A)_2B_2$ | 3(2 cis et 1 trans) |

Dans ces composés a et b sont des ligands monodendates. Dans la (figure 25) l'ion dichloro-tétraammino-cobalt(III) est un exemple du premier type d'isomère, ou (a) est l'isomère cis et (b) l'isomère trans.

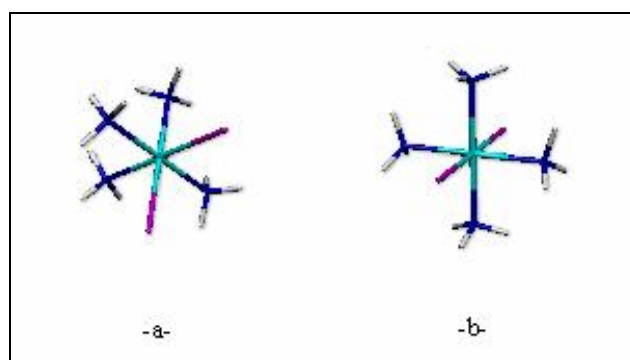


Figure 25: l'isomères géométriques du complexe octaédrique $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$.

Dans le second type, de nouveaux préfixes sont introduits pour représenter la position relative des ligands autour de la structure octaédrique, le terme *fac* signifie que

les trois ligands A sont sur la même face de l'octaèdre, par contre dans l'isomère *mer* les trois ligands A occupent les sites correspondants à un plan méridional (figure 26).

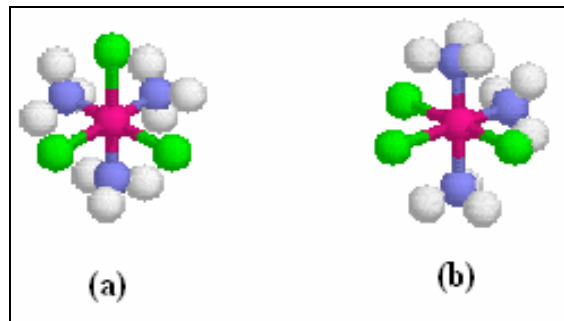


Figure 26: complexe octaédrique $[Co(NH_3)_3Cl_3]$
a- *fac*
b- *mer*

Si on a des ligands chélatants A-A, les complexes de type $M(A-A)_2B_2$ forment au total 3 isomères, un isomère trans inactif et deux isomères cis actif. (Isomère optique)

On s'attend à 15 isomères géométriques pour $[Mabcdef]$. Dans le cas de $[PtNO_2 Br Cl I (NH_3) py]$.

b- Isomères optiques

Les isomères optiques correspondent à des images, dans un miroir, non superposables et ils diffèrent par la direction de rotation du plan de polarisation de la lumière. Une molécule est optiquement active lorsqu'elle ne peut pas être superposée à son image dans un miroir. Ces isomères sont dits énantiomères ou énantiomorphes, leurs structures non superposables sont décrites comme étant asymétriques. Dans la pratique, l'isomérisation optique est limitée aux complexes octaédriques de ligands bidentate. L'activité optique a aussi été observée, mais rarement, pour des complexes chélatés tétraédriques et plan carrés.

L'ion dichloro-diéthylènediamino-cobalt(III) présente deux isomères géométriques trans et cis, le dernier pouvant être dédoublé en deux énantiomères (figure 27).

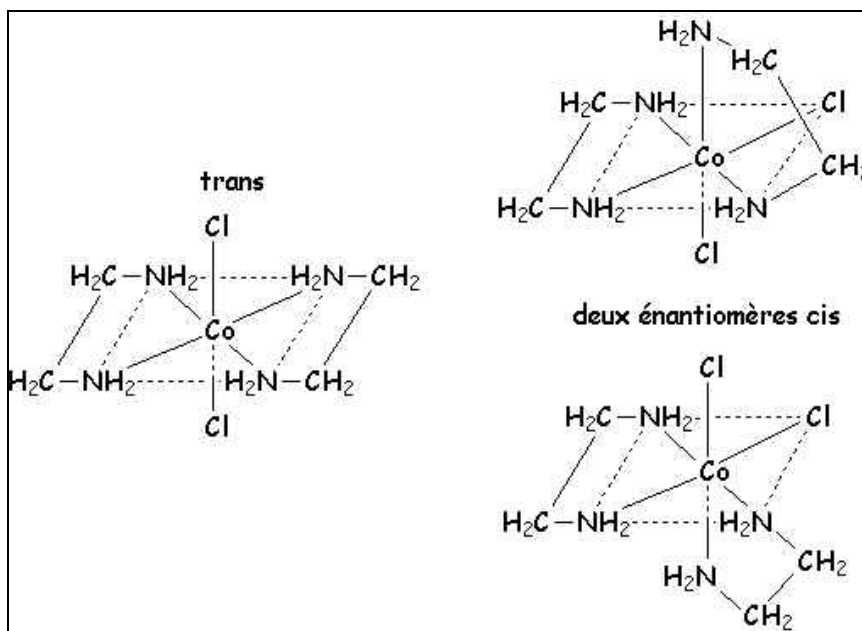


Figure 27: complexe hexacoordonné $[Co(en)_2Cl_2]$

Si un composé est optiquement actif, il ne peut pas cristalliser dans un groupe spatial centrosymétrique car l'action d'un centre de symétrie sert à convertir un isomère optique en l'autre.

Pour les complexes du type $M(A-A)_3$, des méthodes variées ont été utilisées pour noter la configuration absolue des isomères optiques comme D ou L et R ou S. Les règles IUPAC de 1970 suggèrent que les hélices soient définies et donc désignées Lambda L (left- D) et Delta D (right-L) de la même manière que lorsqu'on regarde une hélice à 3 lames et que l'on détermine si elle forme une hélice droite ou gauche, Comme exemples ils existe deux isomères dans les composés de coordination: $[Co(ox)_3]^{3-}$ et $[Co(en)_3]Cl_3$ (figure 28).

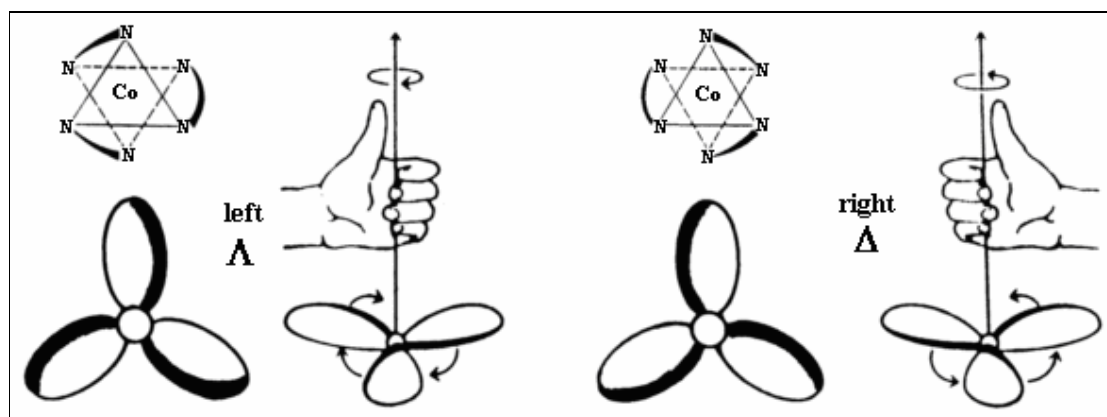


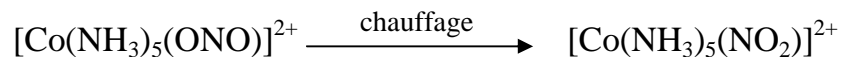
Figure 28: configuration absolue $[Co(en)_3]^{3+}$

Les deux isomères ont des propriétés chimiques identiques et le fait de noter leur configuration absolue ne donne aucune information concernant la direction dans laquelle ils font tourner le plan de polarisation de la lumière. Ceci ne peut être connu que par la mesure; on distingue alors les 2 isomères par les préfixes *levo* ((-) ou *l*) et *dextro* ((+) ou *d*) selon qu'ils font tourner le plan de polarisation de la lumière vers la gauche et la droite. L'utilisation de *l*- ou *d*- n'est pas recommandée car elle peut se trouver en conflit avec L et D.

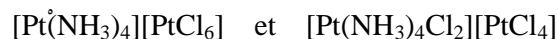
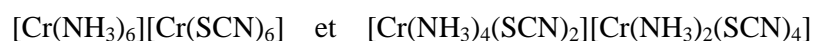
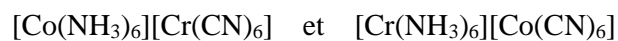
I.4.2. Isomères structuraux

a- Isomérisation de coordination

Il y a des ligands ayant plusieurs atomes potentiels donneurs (N, O, S, P, ...) et qui peuvent se coordonner de façons différentes. Dans ce cas-là on peut observer l'**isomérisation de coordination**. Par exemple l'anion nitrite NO_2^- peut se coordonner par une liaison métal-oxygène (ligand nitrite) ou une liaison métal-azote (ligand nitro). Par réaction de l'anion NO_2^- avec le complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ en solution aqueuse, il se forme un complexe nitrite rouge $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]^{2+}$, qui se transforme en un complexe nitro jaune par chauffage à 100°C .



Dans les composés où le cation et l'anion d'un sel sont des complexes, la répartition des ligands entre le cation et l'anion forme deux isomères différents:

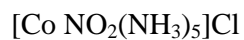


b- Isomérisation d'ionisation:

Les isomères résultent de la formation d'ions différents dans la solution : un isomère $[\text{PtBr}(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_2$ où NO_2^- anion en solution l'autre isomère $[\text{PtNO}_2(\text{NH}_3)_3]\text{Br}$ où Br^- anion en solution.

c- Isomérisation de liaison

Ce type d'isomérisation se produit avec les ligands ambidentés. Par exemple (figure 29):



isomère nitro – lié par N.



isomère nitrite – lié par O.

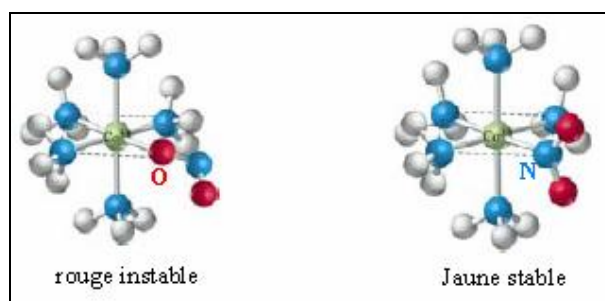


Figure 29: *Isomérisation de liaison*

Il faut noter que les deux isomères sont en équilibre dans la solution et que le composé "nitro" est le plus stable. L'isomère "nitrite" se convertit lentement à température ambiante en isomère "nitro", il faut accélérer la conversion en chauffant légèrement (100°C).

d- **Isomérisation d'hydratation :**

Le meilleur exemple connu concerne le chlorure de chrome $[\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ qui peut contenir quatre, cinq ou six molécules d'eau coordonnées.



Ces isomères ont des propriétés chimiques très différentes et par réaction avec AgNO_3 pour tester les ions Cl^- on doit trouver un, deux et trois ions Cl^- respectivement dans la solution.

I.5. Orbitales moléculaires des complexes ^[11, 59] : (aspects théoriques)

Les électrons de valence (périphériques) d'un ion de transition sont des électrons décrits par des orbitales appelées d. Pour l'ion libre les cinq orbitales d sont dégénérées (ont une même énergie). La présence de ligands (ions ou molécules) autour de l'ion métallique rend le système anisotrope et lève cette dégénérescence.

Les orbitales atomiques de valence des métaux de transition sont plus complexes que celles des éléments usuels de la chimie organique. L'ensemble des électrons de valence du métal est potentiellement distribué dans l'ensemble $nd+(n+1)s+(n+1)p$. Ceci laisse $5+1+3=9$ OA disponibles et une couche complète de valence est saturée à 18 électrons. Les OA de type d ont des propriétés nodales différentes des OA de type p. elles possèdent deux plans nodaux (figure 30) et sont centrosymétriques.

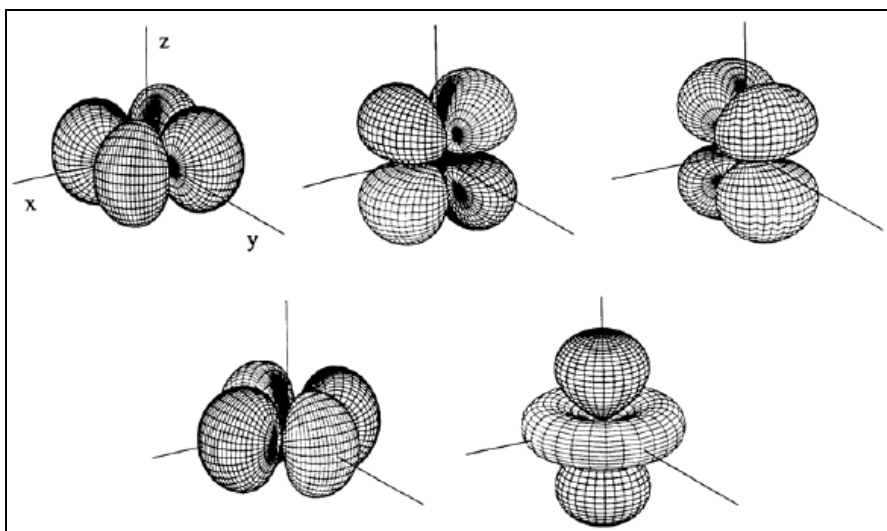


Figure 30: Représentation des orbitales dx_y , dx_z , dy_z , dx^2-y^2 et dz^2 .

Pour l'ion libre les cinq orbitales d sont dégénérées. La présence des ligands autour l'ion métallique rends le système anisotropie et lève la dégénérescence.

I.5.1. Formation des liaisons métal–ligand dans les complexes :

Les liaisons métal–ligand peuvent être décrites aisément à l'aide des résultats élémentaires de la théorie des perturbations. L'emploi de constructions graphiques qualitatives repose sur le fait que dans la grande majorité des cas, le métal et le ligand possèdent des niveaux frontières, d'énergies nettement différentes, ce qui autorise à les traiter par la théorie des perturbations au deuxième ordre.

Pour la construction des orbitales moléculaires des complexes, on utilise des ensembles des orbitales atomiques d, s, p paramétriques dont les exposants et les énergies varient évidemment avec les éléments.

En présence de ligands, le métal de transition forme des espèces plus ou moins stables que l'on appelle complexes plutôt que molécules, avant tout pour des raisons énergétiques. En effet, du fait de l'éloignement des niveaux de valence des métaux et des différentes orbitales moléculaires des ligands susceptibles de former des liaisons, les interactions résultantes sont faibles. Elles sont toutefois suffisantes pour redistribuer les électrons du métal dans de nouvelles orbitales moléculaires sans que les propriétés de spin de l'élément isolé persistent, comme dans le cas des composés de la chimie organique classique. Au cours de la formation de liaisons avec des ligands, le métal va donc perdre une grande partie des propriétés qu'il a à l'état isolé. La caractéristique essentielle de ces liaisons est leur profonde dissymétrie. Nous voyons, en comparant les électronégativités relatives à l'aide des tables précédentes, que toute liaison M–X sera fortement polarisée dans le sens $M^+ - X^-$, dès lors que X est un élément léger ou un ligand possédant des paires libres, ou même des OM de type π .

- ***Géométrie plan-carrée***

La configuration plan-carrée est rencontrée essentiellement pour les éléments d^8 ($Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}$). Elle est obtenue à partir d'un complexe octaédrique en éloignant à l'infini les ligands placés selon l'axe Oz. Dans ces conditions, les orbitales dirigées suivant x et y se trouvent déstabilisées alors que les orbitales présentant une orientation selon z se trouvent stabilisées. Le passage de la géométrie octaédrique à la géométrie plan-carrée passe par la déformation de l'octaèdre (**effet Jahn-Teller** : rencontré pour les ions d^9 (Cu^{2+}) et d^4 (Cr^{2+} ou Mn^{3+})) et provoque une nouvelle levée de dégénérescence des orbitales d, conduisant à quatre niveaux d'énergie, comme le montre le schéma suivant.

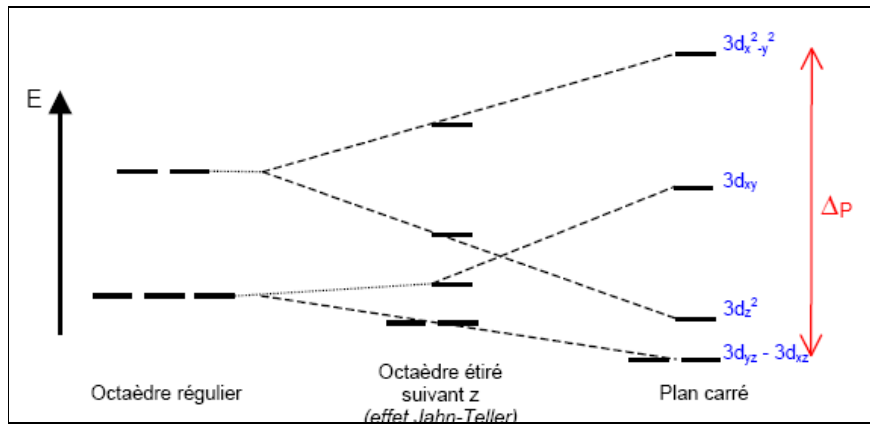


Figure 31: passage de la géométrie octaédrique à la géométrie plan-carrée (effet Jahn-Teller)

Ø Exemple de complexes pour des ions d^8 :

La figure ci- dessous représente l'éclatement des niveaux d'énergie dans le cas d'un champ faible et d'un champ fort (complexe $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$). Dans le cas d'un champ fort (ligands CN⁻), les électrons vont occuper les niveaux d'énergie les plus bas car Δ_1 est grand ; le complexe est alors diamagnétique. En principe, il est possible d'obtenir des complexes à spin élevé (champ faible) mais aucun exemple de complexe ne semble connu.

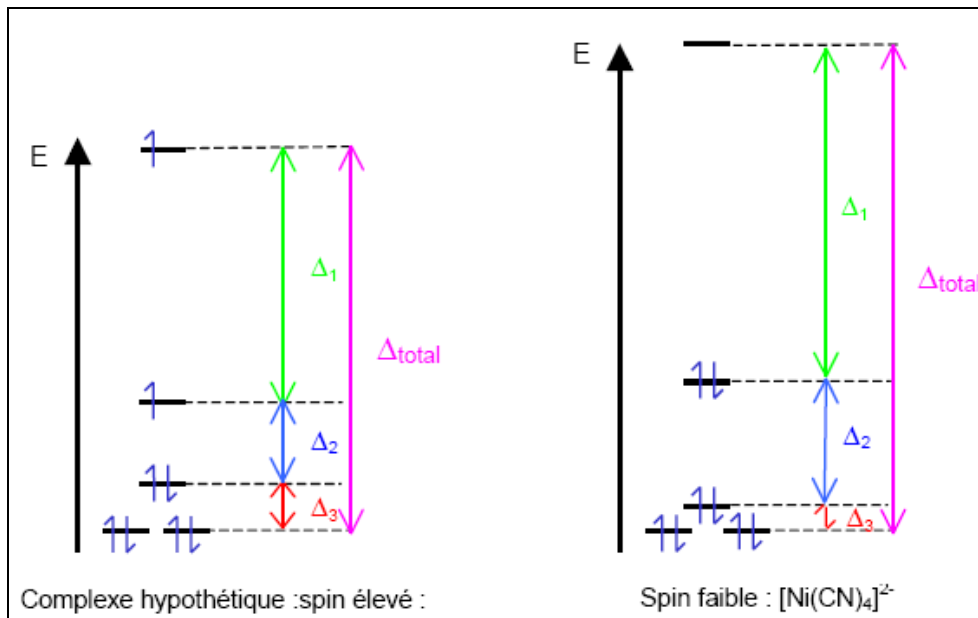


Figure 32: Représentation des champs des ligands dans la géométrie plan-carrée.

Conclusion :

La théorie du champ cristallin explique les propriétés magnétiques manifestées par les complexes des éléments **d**, en accord avec leurs géométries. Le passage d'une configuration *spin élevé* à *spin faible* est relié à la force du champ des ligands qui doit passer de *champ faible* à *champ fort*.

Les liaisons ion-ligand étant fortement électrostatiques (ion-dipôle ou ion-ion), la charge des particules (plus précisément la densité de charge pour les ions métalliques) ainsi que leur polarisabilité, vont jouer un rôle central. La structure électronique de l'ion et des ligands déterminera les propriétés magnétiques et optiques, ainsi que la contribution «covalente» à la liaison. Finalement, la structure des ligands sera également très importante car elle déterminera l'effet stérique et l'effet entropique (p.ex. effet macrocyclique).

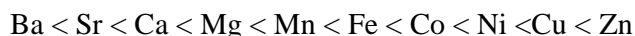
I.5.2. Densité de charge et polarisabilité des cations métalliques

La liaison de coordination possède une **contribution électrostatique** résultant de l'attraction entre la charge positive du cation et la charge ou fraction de charge négative portées par les atomes donneurs des ligands. De plus, il y aura une **contribution covalente** associée au recouvrement entre les orbitales atomiques du métal et les orbitales moléculaires des ligands. La force de la liaison M-L (contribution enthalpique à la stabilité globale du complexe ΔG_{0f}) dépendra de ces deux facteurs.

- **Contribution électrostatique**

Pour un ligand donné L, la magnitude de l'interaction électrostatique dépendra de la taille du cation, donnée par son rayon ionique r_i , ainsi que de sa charge z . La densité de charge est définie par z^2/r_i et c'est ce paramètre qui sera décisif. Quelques données numériques sont reportées dans les tableaux ci-dessous. On voit par exemple que, d'après ce critère uniquement, les stabilités relative d'un complexe de Na(I), Ca(II), et Eu(III) devraient être dans le rapport 1 :4 :8. En première approximation, on s'attend à une augmentation de la stabilité des complexes le long d'une période du tableau périodique. En première approximation seulement, car les rayons ioniques pour les éléments d ne varient pas de manière monotone le long d'une série. Cet aspect sera traité plus tard, en invoquant les effets de champ des ligands.

Pour les cations divalents, M(II), la stabilité varie souvent dans l'ordre suivant, qui suit la tendance électrostatique et qui est appelé série **d'Irving-Williams** :



Néanmoins, la figure présentant la variation des constantes de formation des complexes des ions M(II) présente une « anomalie » pour Cu. Celle-ci sera expliquée plus tard ; elle est due à l'effet Jahn et Teller.

- **Contribution covalente**

A la fin des années 1950, Ahrland, Chatt et Davies ont proposé une classification empirique des ions métalliques selon trois groupes : classes A, B et « frontière » (en anglais : « borderline »). Cette classification est basée sur l'affinité de ces ions pour des ligands possédant des atomes donneurs des groupes V (N, P), VI (O, S) et VII (halogènes). Les classes A et B correspondent à la notion d'acides respectivement durs (A) et mous (B) de Pearson. Les **métaux de la classe A** forment des complexes plus stables avec les atomes donneurs localisés au sommet des colonnes V, VI et VII, le contraire étant observé pour les **métaux de la classe B**.

D'une manière générale, les métaux A sont fortement électropositifs et forment des liaisons à forte composante électrostatique avec des ligands possédant des atomes donneurs fortement électronégatifs, d'où l'émergence de la tendance de stabilité : $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$.

En revanche, les cations de la classe B sont moins électropositifs et forment plutôt des liaisons covalentes avec des atomes donneurs peu électronégatifs, d'où la tendance de stabilité inverse : $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$.

La classification de quelques cations métalliques est donnée ci-dessous.

| Classe A | Frontière | Classe B |
|---|--|--|
| $\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ $\text{Be}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ $\text{Al}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ $\text{Ln}^{3+} (\text{Ln} = \text{La-Lu})$ $\text{Ti}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$ | $\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ $\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ | $\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Tl}^+$ $\text{Hg}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Pt}^{4+}, \text{Tl}^{3+}$ |
| $\text{N} \gg \text{P} > \text{As} > \text{Sb}$ $\text{O} \gg \text{S} > \text{Se} > \text{Te}$ $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ | Tendance de stabilité | $\text{N} \ll \text{P} < \text{As} < \text{Sb}$ $\text{O} \ll \text{S} < \text{Se} < \text{Te}$ $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ |

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D.H.Busch; Chem Rev., 93, **1993**, 847-860.
- [2] A.Z.Werner, Anorg Chem., 3, **1893**, 267.
- [3] S.F.A.Kettle ; physico-chimie inorganique: une approche basée sur la chimie de coordination. Traduction de la 1^{ère} Edition Anglaise Parćecikilchant De Book Université S.A, **1999**.
- [4] F.A.Cotton, G.Wilkinson, P.L.Gaus; Basic Inorganic Chemistry; Third Edition. John Wiley and Sons., **1995**.
- [5] F.A.Lewis, The Palladium-Hydrogen System Academic Press, London., **1967**.
- [6] W.M.Latimer, Oxidation States Of The Elements And Their Potentials In Aqueous Solution, 2nd Edn, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey., **1952**.
- [7] L.Malatesta And R.Ugo, J.Chem.Soc., **1963**, 2080.
- [8] E.O.Fischer, H.Sehuster-Woldan, K.Bittler, Z.Naturforsch., 18b. **1963**. 429.
- [9] G.W.Parshall, S.D.Ittel, Homogeneous Catalysis, John Wiley, New York., **1992**.
- [10] A.Dedieu(ed); Transition metal hydrides VCH, Newyork., **1992**.
- [11] P.Chaquin, Manuel De Chimie Théorique., **2000**, 94
- [12] S.Ouis; These De Magistère De L'université De Mentouri-Constantine.
- [13] N. G.Jones, M. L. H.Green, I.Vei, A.Cowley, X.Morise, P.Braunstein; J.Chem. Soc., Dalton trans., **2002**, 1487.
- [14] P. R. Mitchell, R. V. Parisch, J. Chem. Ed., **1969**, 46, 811.
- [15] J.A. Mello, S.Acharya, R.Fisher, J.M. Essigmann; Chemistry & Biology., 3, **1996**, 579-589.
- [16] P. Vonmatt, A. Pfaltz, Angew; Chem.-Int. Edit. Engl., 32, **1993**, 566-568.
- [17] P.Braunstein, F. Naud; Angew. Chem., Int. Ed., 40, **2001**, 680.
- [18] a- J. Wolf, A. Labande, J-C. Daran, R. Poli; J. Organomet. Chem., 691, **2006**, 433.
b- S. Gischig, A. Togni; Organometallics., 23, **2004**, 2479.
- [19] S.Benmebarek; Thèse de Magistère de L'université Mentouri-Constantine., **2005**.
- [20] P. Braunstein, D. Matt, Y. Dusausoy, J. Fischer, A. Mitschler, L. Ricard; J. Am. Chem. Soc., 103, **1981**, 5115.
- [21] P. Braunstein, M. Knorr, C. Stern; Coord. Chem. Rev., 903, **1998**, 178- 180.
- [22] J. E.Huheey, E. A.Keiter, R. L. Keiter ; Chimie Inorganique, Deboeck Université., **1993**.

- [23] E. Lanthier, C. Reber, T. Carrington; *J. Chem. Phys.*, 329, **2006**, 90-98.
- [24] a- P. Coppens, I. Novozhilova, A. Kovalevsky; *Chem. Rev.*, 102, **2002**, 861.
b- M. Calligaris, *Coord. Chem. Rev.*, 248, **2004**, 351.
- [25] J.D. Chartres, M.S. Davies, L.F. Lindoy, G.V. Meehan, G. Wei; *Inorg. Chem. Comm.*, 9, **2006**, 751-754.
- [26] H.Qichen, X.Minzhi, Q.Yanlong, X.Weihua, S.Meichen, T.Youqi ; *J. Organo. Chem.*, 287,**1985**, 419.
- [27] U. Klabunde, R. Mulhaupt, T. Herskovitz, A. H. Janowicz, J. Calabrese, Ittel, S. D. J. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 25, **1987**, 1989.
- [28] P. Le Floch, L. Ricard, F. Mathey, A. Jutand, C. Amatore; *Inorg. Chem.*, 4, **1995**, 11.
- [29] P. Rosa, N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, Y. Jean; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 40, **2001**, 1251.
- [30] F. Bienewald, L. Ricard, F. Mercier, F. Mathey; *Tetrahedron: Asymetry.*, 10, **1999**, 4701.
- [31] J. Andrieu, P. Braunstein; *C. R. Acad. Sci., Ser. Iib.*, 320, **1995**, 661.
- [32] J. Andrieu, P. Braunstein, F. Naud; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 2903.
- [33] M. Doux, N. Mézailles, L. Ricard, P. Le Floch ; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3878-3894.
- [34] R. Kasani, P. K. Babu, R. Mcdonald, R. G. Cavell; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, **1999**, 1483.
- [35] N. Mézailles, N. Avarvari, N. Maigrot, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, L. Cataldo, T. Berclaz, M. Geoffroy; *Angew. Chem., Int. Ed.*, 115,**2003**, 4940-4944.
- [36] C.Michon, A.Ellern, R.J.Angelici; *Inorg. Chimica. Acta.*, 359, **2006**, 4549-4556.
- [37] A. Singh, L.W. Johnson; *Spectrochimica Acta Part A.*, 58 , **2002**, 1573-1576.
- [38] F. Melin, Thèse Docteur De L'universite Louis Pasteur De Strasbourg,, Décembre **2005**.
- [39] E. Annoni, M. Pizzotti , R. Ug, S. Quici, T.Morotti, N. Casati, P. Macchi; *Inorg Chimica Acta.*, 359, **2006**, 3029-3041.
- [40] C. A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.*, **1972**, 337.
- [41] H.Brunner, *Transition Metal Chemistry And Optical Activity-Werner Type Complexes, Organometallic Compounds, Enantioselective Catalysis, Inchirality-From Weak Bosons To The A-Helix*, R.Jonoskey (Ed), **1991**, 166-179.

- [42] R. Short, M.B. Hursthouse, T.G. Pural, J.D. Woollins, *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, 407, **1987**.
- [43] J. Weiss, *Z. Anorg; Ally Chem.*, 137, **1986**, 542.
- [44] R. Jones, T.G. Purcell, D.J. Williams, J.D. Wallins; *Polyhedron.*, 6, **1987**, 2165.
- [45] W. Partenheimer, B. Durham, *J. Am. chem. sec.*, 96, **1974**, 3800.
- [46] K.N. Raymond, P.W.R. Corfield, J.A. Ibers; *Inorg. Chem.*, 7, **1968**, 1362-1372.
- [47] a- A.Haland, A.Hammel, K.Rypdal, H.V.Volden; *J. Am. Chem. Soc.*, 112, **1990**, 4547-4549.
- b- R.A. ndersen, E. Carmana-Guzma, J.F. Gibson, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1976**, 2204.
- [48] B.J.Carden, J.A.Cummingham, R.Eisenberg; *Inorg. Chem.*, 9, **1970**, 356.
- [49] S.S. Basson, L.D. C.Bok, J.G. Leipoldt; *Acta. Cryst., Sect.B.*, 36, **1980**, 1209.
- [50] S.S. Basson, L.D. C.Bok, J.G. Leipoldt; *Acta. Cryst., Sect.B.*, 26, **1980**, 1209.
- [51] L.D. C.Bok, J.F. Leipoldt, S.S. Basson; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 392, **1972**, 303.
- [52] D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, D.R. Perrin; *Purification Of Laboratory Chemicals*, 2^{ème} Ed, Pergamon Press., **1980**.
- [53] M.G.B. Drew; *Coord. Chem. Rev.*, 24, **1977**, 179.
- [54] W. Schlenk, Thal; *Chem. Ber.*, 46, **1913**, 2843.
- [55] T. Chiness, K.S. Dhaththreyan, L.L ensink, J.F. Richardson; *Inorg, Chem.*, 27, **1988**, 1570.
- [56] I.P. Perkin, A.M.Z. Slawin, D.J. Williams, J.D.Wollins; *Polyhedron.*, 8, **1989**, 835.
- [57] L.E. Manzer, C.A. Tolman; *J. Am. Chem. soc.*, 97,**1955** ,1975.
- [58] I. I. Chernyaev; *Izv. Inst. Izuch. Plat. Drugikh Blagorodn. Metal.*, 4, **1926**, 243-275.
- [60] F. Mathey, A. Sevin; *Introduction à la chimie moléculaire des éléments de transition.*, école polytechnique. Edition marketing., **1991**.

CHAPITRE II

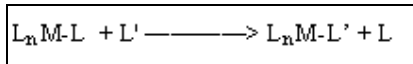
II.1. Réactivité des complexes ^[1-2] (Les principaux types de réactions)

Les complexes des métaux de transition peuvent réagir avec des substrats (réactions intermoléculaires) ou se réorganiser (réactions intramoléculaires).

La très grande majorité des réactions observées sont: la substitution de ligands, l'addition oxydante ou son contraire l'élimination-réductrice, l'insertion ou son contraire la désinsertion.

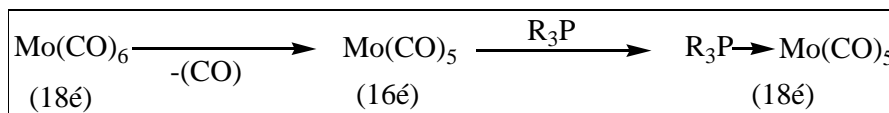
II.1.1. La substitution de ligands

Dans ce type de réaction les degrés d'oxydation et de coordination du métal ainsi que son nombre d'électrons de valence restent inchangés. On peut distinguer deux mécanismes limites, le mécanisme dissociatif et le mécanisme associatif, correspondants au schéma suivant :



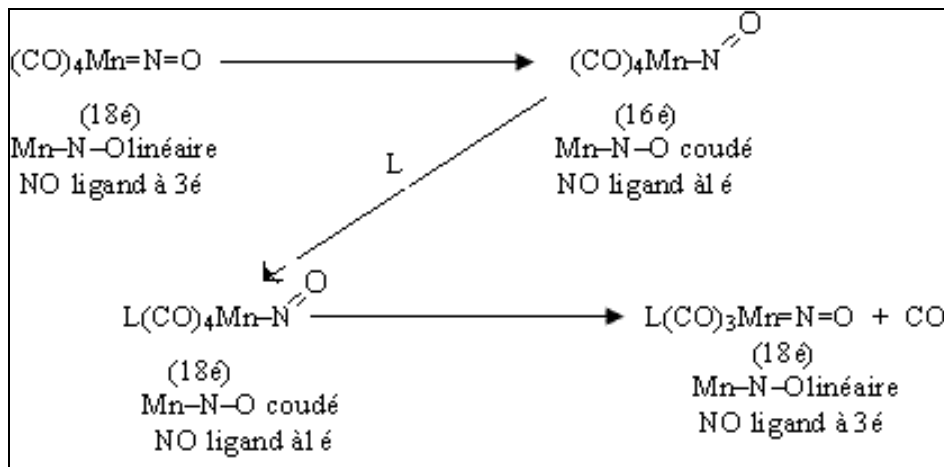
Les substitutions suivantes illustrent bien les deux mécanismes :

∅ *Mécanisme dissociatif:*



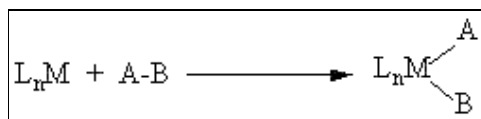
∨ On favorise un mécanisme dissociatif en utilisant des ligands L labiles ou en réduisant électrochimiquement le complexe initial.

∅ *Mécanisme associatif:*



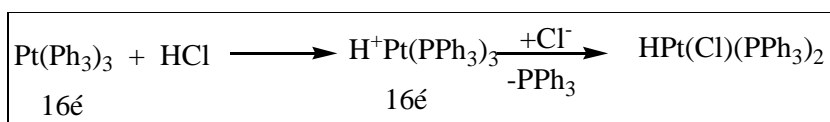
II.1.2. L'addition oxydante

Elle correspond au schéma suivant :



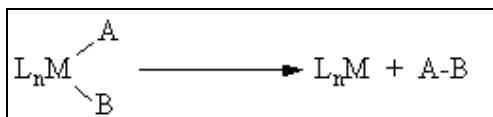
Dans lequel A et B désignent des ligands de type X et L_nM un complexe possédant au plus 16é. Dans un tel processus, le nombre d'électrons du métal et ses degrés d'oxydation et de coordination croissent tous trois de deux unités. Ce type de réactions concerne principalement des complexes à bas degrés d'oxydation (0, 1, 2)

Dans la réaction suivante le complexe est attaqué par X^- (un solvant polaire est nécessaire). Ce mécanisme, plus rare, est favorisé par les hauts degrés d'oxydation qui confèrent un caractère d'acide de Lewis au complexe.



II.1.3. L'élimination réductrice

C'est donc le contraire de la réaction d'addition oxydante. Elle correspond au schéma général suivant:



Dans un tel processus, le nombre d'électrons du métal et ses degrés d'oxydation et de coordination décroissent tous trois de deux unités. Il est, très logiquement, favorisé par les hauts degrés d'oxydation et de coordination et facilité par la stabilité de A-B.

En général, le mécanisme de cette réaction fait intervenir un état intermédiaire à trois centres. Il faut donc que A et B soient voisins dans la sphère de coordination du métal ce qui impose une géométrie *cis*.

Un exemple issu de la chimie du palladium éclaire ce point: le complexe de palladium, illustré dans la figure (1) libère une molécule d'éthane quand on le chauffe dans du DMSO, car les deux groupements méthyles sont en position *cis* dans ce complexe plan carré. Dans un deuxième complexe la présence de la biphosphine

(groupe encombrant), force les deux groupements méthyles à être en position *trans*, dans ce cas (figure 2), l'élimination réductrice ne se produit pas dans les mêmes conditions.

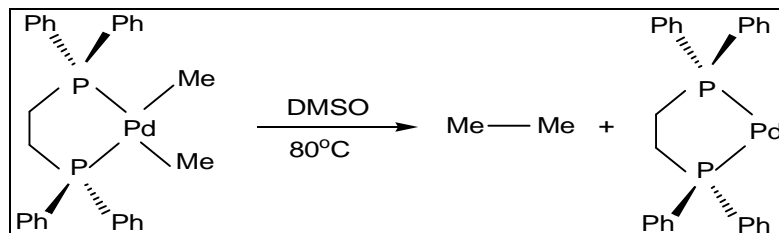


Figure 1: *Élimination réductrice*

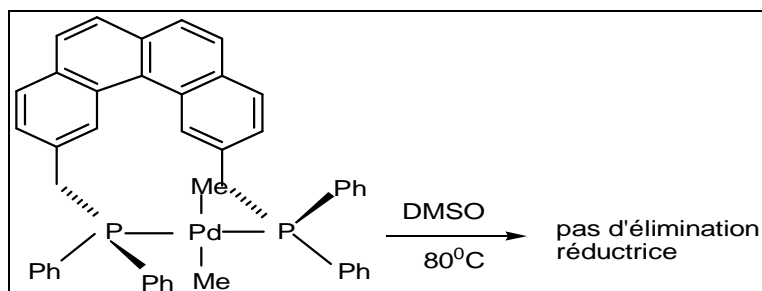
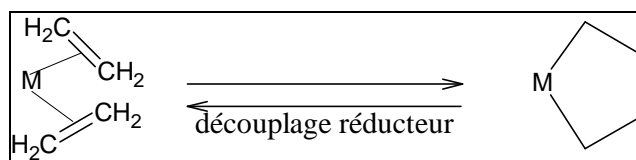


Figure 2: *Pas d'élimination réductrice*

Ø Le couplage oxydant et le découplage réducteur

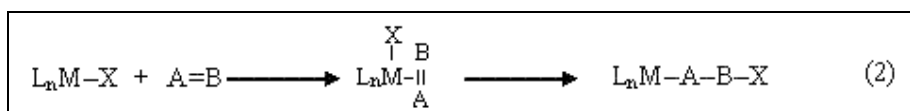
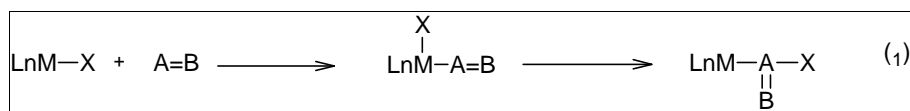
Ces réactions peuvent être considérées comme des cas particuliers de l'élimination réductrice et de l'addition oxydante. Le schéma de principale du couplage oxydant est le suivant :



Dans un tel processus, deux ligands de type L formant initialement des complexes π sont transformés en un nouveau ligand chélatant de type XL. Au cours de cette transformation, le nombre d'électrons du métal décroît de deux unités et son degré d'oxydation croît de deux unités mais il n'y a pas changement du degré de coordination.

II.1.4. L'insertion et la désinsertion

Généralement, une insertion peut se décrire de la façon suivante : un ligand de type L insaturé (A=B) s'insère dans une liaison σ M-X. On distingue deux types d'insertion (réactions 1,2):



En fait, ces processus d'insertion recouvrent deux étapes bien différentes. La première étape consiste à incorporer le ligand A=B dans la sphère de coordination du métal:

Il faut donc que LnM-X ait un site de coordination vacant c'est-à-dire qu'il ait au plus 16 électrons.

La deuxième étape est l'insertion proprement dite de A=B dans M-X. Elle résulte en général d'une migration de X du métal vers le ligand. C'est pourquoi cette étape est souvent appelée insertion migratoire.

On constate que, dans les deux cas, le degré d'oxydation du métal ne change pas. Comme on peut s'en douter, la migration de X sur A=B nécessite une géométrie *cis*. D'autre part, X peut migrer sur un autre site que le ligand A=B incorporé dans la sphère de coordination lors de la première étape.

Enfin, lors de cette insertion migratoire, le nombre d'électrons et le degré de coordination du métal décroissent de deux et une unités.

II.2. Dureté et de mollesse des réactifs ^[3-4]

On peut établir une liste de force relative pour les acides et les bases de Brönsted, qui permet de prévoir la réaction de n'importe quel donneur de protons avec n'importe quel accepteur de proton. Néanmoins, dans la formation des complexes, la réaction a lieu entre n'importe quel cation (acide de Lewis) et n'importe quel ligand (base de Lewis). Il n'est malheureusement pas possible d'attribuer des chiffres aux acides et aux bases de Lewis qui permettent de prévoir d'une façon quantitative les réactivités des uns avec les autres. La réactivité d'un ligand varie d'un cation à l'autre.

Bien qu'une classification quantitative des cations et des ligands ne soit pas possible, une classification qualitative est très utile. On peut d'abord distinguer deux classes de cations métalliques et de ligands, les durs et les mous. Dur et mou sont des expressions imagées.

II.2.1. Caractérisation des cations

∅ Cations durs : Les cations durs sont peu polarisables. Plus le cation est petit, plus il est dur. Plus le cation est chargé, plus il est dur. Configuration électronique : $ns^2 np^6$ (octet, configuration des gaz rares) Exemples typiques: Li^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Ti^{4+} .

∅ Cations mous : Les cations mous sont polarisables. Plus le cation est grand, plus il est mou. Moins le cation est chargé, plus il est mou. Configuration électronique : nd^{10} . Le métal d'origine du cation est un métal noble. Exemples typiques: Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} .

∅ Les cations des métaux de transition ainsi que les cations avec configuration électronique $nd^{10} (n+1)s^2$ (par exemple : Sn^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+) se situent entre "dur" et "mou".

II.2.2. Caractérisation des ligands

∅ Ligands durs : Petit, peu polarisable, petite charge négative. Exemples typiques : F^- , OH^- , O(-II) dans PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} .

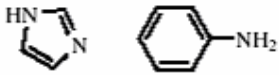
∅ Ligands mous : Grand, polarisable. Exemples typiques: I^- , CN^- , S^{2-} .

Les cations durs forment des complexes stables avec des ligands durs. Souvent, la stabilité des complexes augmente avec la basicité de Brönsted des ligands. Les interactions acide dur -base dure sont essentiellement électrostatiques

Les cations mous forment des complexes stables avec des ligands mous, Les interactions acide mou -base molle sont essentiellement covalentes

Le tableau (1) montre la position dans l'échelle de dureté d'un certain nombre d'acides et de bases établie sur des bases expérimentales.

Tableau 1: échelle de dureté de quelques réactifs

| Acides (Métaux, ions, molécules) | | Bases |
|--|--|---|
| H^+ Mg^{2+} Al^{3+} SO_3 Na^+ Ca^{2+} Co^{3+} CO_2 K^+ Mn^{2+} Cr^{3+} VO^{2+} Ga^{3+} Fe^{3+} Tl^{3+} Ln^{3+} MoO^{3+} | D U R S | Oxygène dans H_2O , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} $ROPO_3^{2-}$, $(RO)_2PO_3^-$, CH_3COO^- , OH^- , RO^- , R_2O Azote dans NH_3 , N_2H_4 , RNH_2 , Cl^- |
| $PhNH_2$, C_5H_5N , N^{3-} , Br^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , N_2 | INTERMEDIAIRE | Br^- , SO_3^{2-} , Azote dans NO_2^- , N_3^- , N_2 ,  |
| Cu^+ Pt^{2+} Pt^{4+} Au^+ Pb^{2+} Tl^+ Hg^{2+} Ag^+ Cd^{2+} Hg_2^{2+} Pd^{2+} | M O U S | Soufre dans RSH , RS^- , R_2S , R_3P , RNC , CN^- , CO , R^- , H^- , I^- , $S_2O_3^{2-}$, $(RS)_2PO_2^-$, $(RO)_2P(O)S^-$ |

II.3. Préparation des composés de coordination

II.3.1. Principe des réactions de substitution ^[5-6]

En générale les complexes des éléments de transition, peuvent être préparés par des réactions de substitution. Il y a une différence expérimentale entre les réactions de substitution des complexes labiles et celles des complexes inertes, la formation des complexes labiles est pratiquement instantanée lors du mélange des réactifs.

La (figure (3)) montre l'aspect général de la courbe d'énergie potentielle, dans le cas le plus simple, une barrière d'énergie sépare les réactifs des produits le long du chemin réactionnel. La hauteur de cette barrière détermine en partie la vitesse de réaction. Les hauteurs relatives des minima d'énergie potentielle des réactifs et des produits déterminent en partie la position d'équilibre.

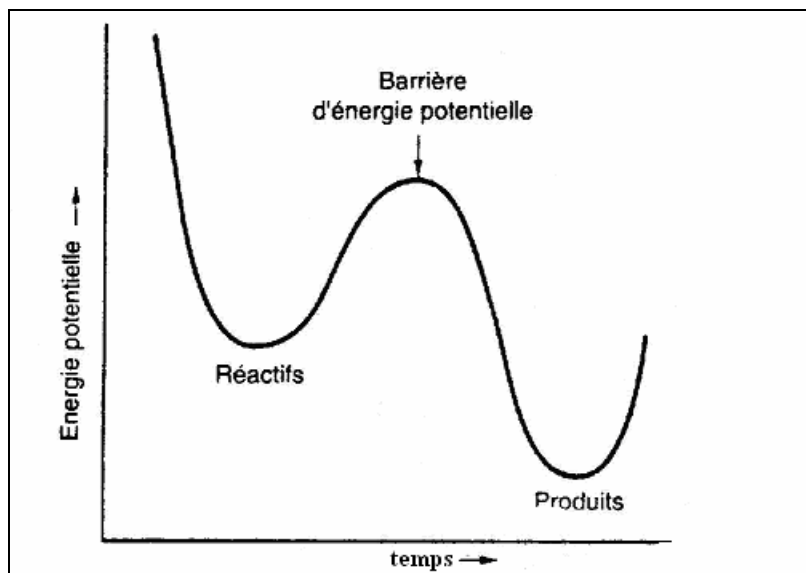


Figure 3: diagramme simple d'énergie potentielle

Cette courbe est un peu idéalisée, en réalité le chemin des réactifs vers les produits n'est pas assez régulier. On considère qu'un intermédiaire est formé entre les réactifs avant leur réaction, il est appelé *complexe précurseur*, de même lorsque la réaction implique une perte un *complexe successeur* peut être un intermédiaire sur le chemin du produit final. Ce comportement est indiqué sur la figure (4) qui comprend également la possibilité d'un intermédiaire réactionnel assez stable.

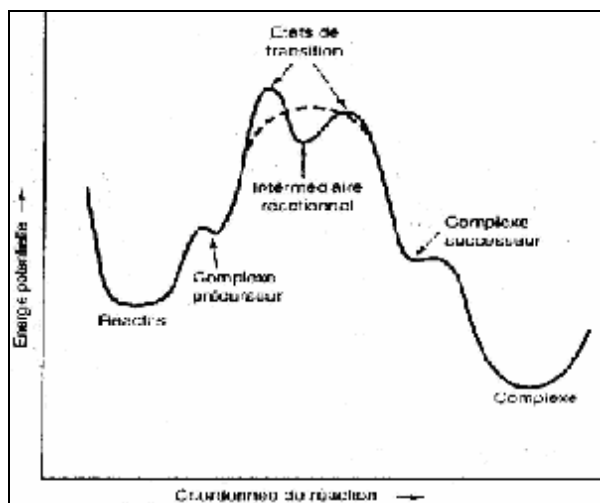


Figure 4: diagramme d'énergie potentielle plus réaliste

L'étape déterminante de la vitesse du mécanisme réactionnel implique respectivement l'association, la dissociation ou l'échange et l'on indique ces types de réaction par les lettres A, D ou E.

II.3.2. Réactions de substitution des complexes plan-carrés

Les ions métalliques de configuration d^8 [Au^{III} , Ni^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} , Rh^I , Ir^I] forment habituellement des complexes plans carrés, surtout avec les ligands à champ fort. Nous pouvons anticiper que le manque de l'encombrement stérique de l'ion métallique et la disponibilité d'un orbital p vide perpendiculaire au plan moléculaire mènerait à un mécanisme associatif ou à un échange.

Le caractère associatif est montré par l'importance d'identité du groupe entrant (Figure (5)). Evidemment, cela explique la stéréospécificité. Dans quelques cas, par exemple dans les réactions de $[AuCl_4]^-$ avec NCS^- ^[7], réellement, cinq coordonnés intermédiaires ont été détectées. Également, beaucoup d'espèces d^8 à cinq coordonnés existent, tel $[Ni(CN)_4]^{2-}$ avec excès de CN^- donne $[Ni(CN)_5]^{3-}$.

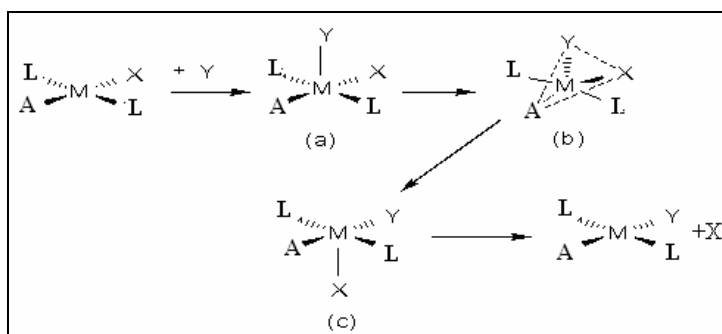


Figure 5: mécanisme associatif

La majorité de données a été accumulée sur les complexes inertes de Pt(II). L'ordre de la réactivité pour le groupe (10) est Ni(II) > Pd(II) > Pt(II). La complication dans l'étude des réactions incluent la tendance de Ni(II) à formée des complexes octaédriques avec les ligands à faible champ et la facilité de la réduction de Pd(II) en Pd(0).

Les complexes plan-carrés du palladium et du platine sont parmi les complexes les plus simples, du point de vue structural, mais ils sont très étudiés pour leurs diverses applications^[8-9]. L'évidence pour la configuration plan carré a été rapportée au deux métaux Pd(II) et Pt(II)^[10].

Le problème du mécanisme des complexes plan carrés est mieux compris, parce que la sphère de coordination est moins encombrée par ses coordinats. Cependant, des liaisons plus faibles peuvent être formés dans les sites apicaux pour donner une configuration octaédrique tétragonalement tordue.

II.3.3. Effets influants sur les réactions de substitution

Ø Effets de charge

Considérons la série de complexes de Pt (II) ayant des charges variant de +1 à -2 :

$$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}] \quad [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2] \quad [\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^- \quad [\text{PtCl}_4]^{2-}$$

Les constantes de réaction k_1 observées pour l'équation dans l'eau varient seulement d'un facteur deux, ce qui est particulièrement petit en considérant la grande différence de charge entre les complexes. Sur ce point, le bris d'une liaison Pt-Cl devrait être plus difficile pour les complexes chargés positivement. De même, ceux-ci devraient grandement favoriser l'approche par un nucléophile (H_2O). Ces deux points ne produisent aucune tendance (attendue), donc un procédé associatif est tout indiqué :

Bris de la liaison Pt-Cl et formation de Pt-OH₂ d'importance comparable.

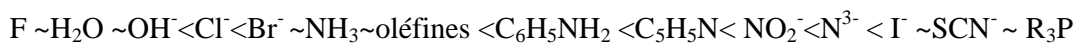
Ø Effets stériques

Pour les complexes plan-carrés, des réactions de substitution sont retardées par un encombrement stérique du centre métallique. Ce résultat est conforme à un mécanisme associatif ou à un échange.

Ø Effets du ligand entrant ^[11-13]

La mesure de la nucléophilicité de certains ligands a fait l'objet d'études sur les complexes plan-carrés du $[\text{Pt}(\text{dien})\text{py}]^{2+}$. Si le mécanisme de réaction est associatif, nous pouvons prévoir la nature du ligand entrant.

D'après la nature du ligand entrant, nous pouvons tirer une série en ordre croissant pour les classer.



Ø Stéréochimie

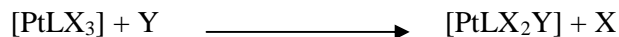
Les substitutions sont stéréospécifiques: un réactif trans donne le produit trans, et un réactant cis donne un produit cis.

Ø Ligands non-labiles, Effet trans

Les premières investigations systématiques sur le cours stéréochimique de n'importe quel genre de réaction en chimie de coordination étaient celles qui étudiaient les réactions de substitution des complexes plan-carrés de Pt^{II} par Chernyaev^[14] dès 1926. Dans une tentative, réussie, pour synthétiser chacun des trois diastéréoisomères d'un complexe plan carré à quatre ligands différents $[\text{Mabcd}]$, Chernyaev a effectué un grand nombre des réactions de substitution sur des complexes de Pt^{II} ^[15].

Il a observé une régularité "saisissante" dans l'influence d'un ligand coordonné lors de la substitution du ligand en position *trans*.

C'est un aspect particulier aux complexes plan carrés est le rôle très important joué par les ligands non labiles, en position *trans* par rapport au ligand partant. Considérons:



N'importe lequel des ligands X peut être remplacé par le ligand entrant Y. Le remplacement peut se faire en cis ou en trans par rapport à L. La proportion relative de chaque conformation des produits cis ou trans varie grandement selon la nature du ligand L. Les ligands qui favorisent fortement la substitution pour donner des produits *trans* sont les directeurs forts de l'*effet trans*.

La synthèse des cis- et trans- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$ à partir de $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ en fournit un bon exemple (Figure (6)).

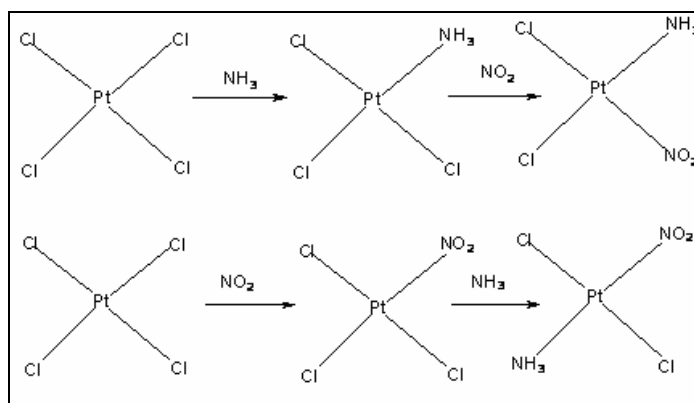
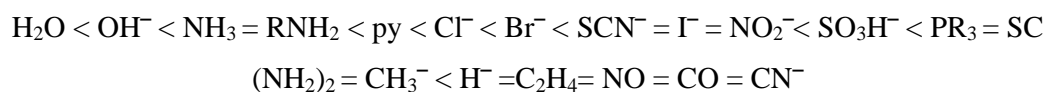


Figure 6 : synthèse du cis- et trans-[Pt(NH₃)(NO₂)Cl₂]

Par ce que le NO₂ possède un effet trans- plus fort que NH₃, on fait traiter le [PtCl₄]²⁻ avec NH₃ pour l'obtention de la forme cis et on le traite avec NO₂ pour obtenir l'isomère trans.

A la suite d'un grand nombre d'observations, Chernyaev a présenté une série de ligands exerçant une influence croissante du ligand entrant en position *trans*. C'est la série d'*effet trans*:



On peut voir d'après cette liste la difficulté de proposer une explication générale pour l'effet trans. Pratiquement tous les ligands exerçant un effet trans important sont π -liants. L'effet trans n'est pas limité au Pt(II) ; les autres éléments ont été moins étudiés. Ce point est valable pour Au(III) et Pd(II), mais il n'est pas général. Il faut rappeler que *l'effet trans est un effet cinétique, associé à la rupture et à la formation des liaisons*. Cela pourrait être un phénomène dû à la formation d'intermédiaire réactionnel ou d'état de transition plus qu'à l'état de départ.

II.4. Manipulation sous atmosphère inerte

La manipulation sous atmosphère contrôlée est une contrainte incontournable de la chimie de coordination, en effet bon nombre de ligands et de complexes sont sensibles à l'oxygène et/ou à l'humidité ce qui implique leur manipulation sous atmosphère inerte (Ar ou N₂).

II.4.1. Les gaz inerte ^[16-18]

Un gaz inerte est un gaz qui ne réagit pas, tel que : le diazote, le dioxyde de carbone, les gaz nobles (l'argon, l'hélium, le néon...). L'argon et l'azote sont les gaz inertes les plus utilisés. L'argon étant plus dense que l'azote, a l'avantage de stagner dans les récipients, même ouvert, de se fait la vitesse de diffusion de l'air dans le récipient est limitée.

II.4.2. Techniques de manipulation ^[19- 22]

Il existe plusieurs techniques de manipulation sous atmosphère inerte :

II.4.2.1. Technique simple

On peut facilement appliquer une pression positive de gaz inerte sur le mélange réactionnel (figure (7)). Pour les réactions sur de petites quantités, il est suggéré l'utilisation d'un réacteur surmonté d'un septum au-dessus duquel on place un ballon rempli du gaz inerte, et d'introduire les réactifs à l'aide d'une seringue. Il est recommandé de chasser préalablement l'air de l'intérieur du réacteur avec le gaz inerte avant de placer le septum et le ballon (mais cette technique n'est pas recommandée pour une utilisation prolongée).

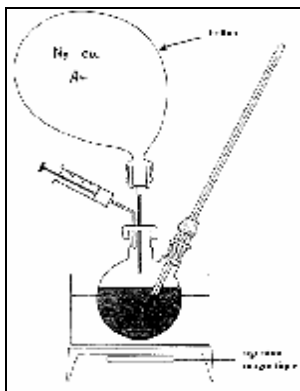


Figure 7 : une simple technique

II.4.2.2. La boîte à gants

Elle se présente sous différentes formes et tailles, le travail est établi dans une boîte à gants remplie d'azote ou d'argon. Tout le matériel y est introduit par un sas que l'on purge à l'azote avant d'être introduit dans la boîte elle-même. La boîte à gants est très utiles pour la préparation des échantillons pour des mesures physiques, telles la RMN, l'IR et les cristaux pour R-X.... etc. elle est également utile pour le stockage des produits chimiques, même si cette méthode est sûre, elle est lourde du point de vue manipulation.

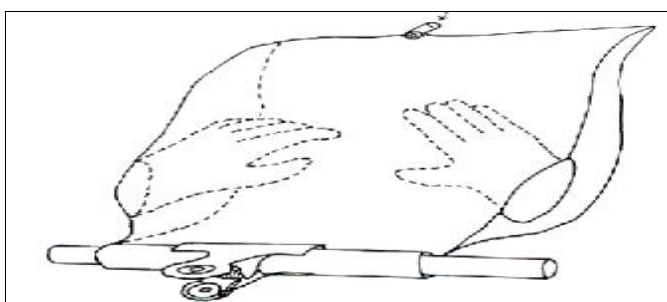


Figure 8 : la boîte à gants

II.4.2.3. La rampe à vide

Grâce à sa simplicité et rapidité cette technique est la plus couramment utilisée. En fait elle est composée de deux rampes, l'une mise sous vide et l'autre mise sous argon et le montage sera branché alternativement sur le vide ou sur l'argon par un robinet à trois voies (figure 9).



Figure 9 : robinet à trois voies

L'air sera évacué par une pompe (à huile, à palettes, à diffusion de mercure...) une fois le montage sous vide on fait entrer le gaz, on répète cette opération trois ou quatre fois, au bout de ces trois opérations on aura évacué 99,9% de l'air.

· Entre la pompe à palette et la rampe, est disposé un piège qui trempera dans l'azote liquide à -196°C , O_2 et CO_2 se condensent (un jet d'oxygène liquide sur un pull de laine provoque l'inflammation de celui-ci).

Ce piège à deux fonctions :

1. il condensera les vapeurs que la pompe risque d'aspirer (solvants, produits volatiles) et il protégera contre ces vapeurs éventuellement corrosives, l'huile de la pompe et les parties métalliques (palettes, soupapes).

2. la condensation des vapeurs améliore le vide de façon sensible à l'intérieur de la rampe et des montages.

· Un système tampon amortisseur à base de mercure protège l'installation des chocs de pression et équilibre la pression du gaz à l'entrée.

· A l'entrée, le gaz est détecté grâce à un bulleur d'huile qui est aussi surmonté sur le réfrigérant pour éviter le retour d'air dans le montage par suite de la contraction des fluides au refroidissement.

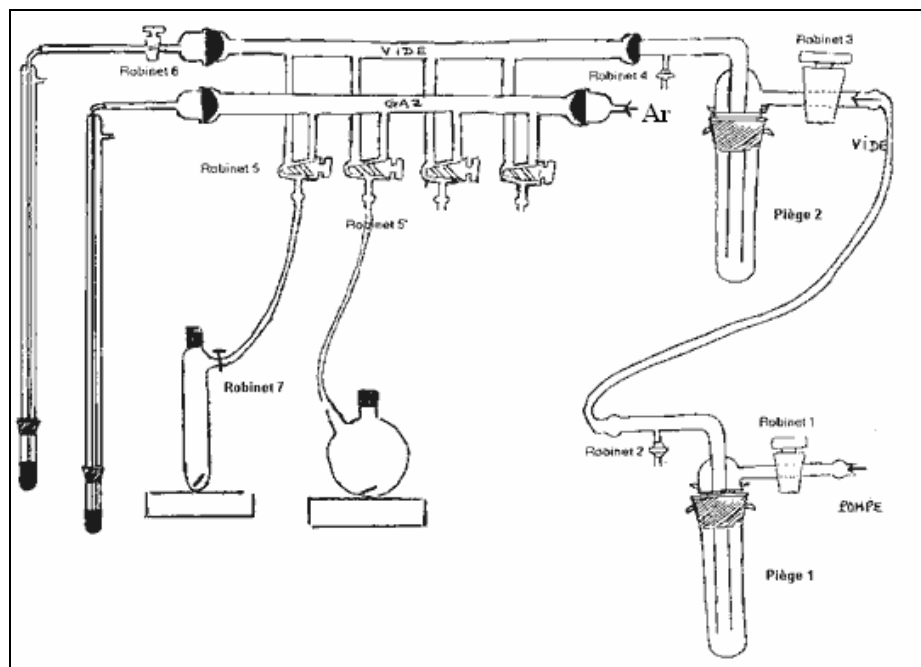


Figure 10 : rampe à vide

II.4.3. verrerie utilisée ^[23,24]

La plupart des techniques se servent d'une verrerie spécifique, qui est la verrerie "*schlenk*", elle a été à l'origine présentée en Allemagne et indépendamment développée au Japon. La verrerie Schlenk existe sous différentes formes et dimensions; comme des tubes simples ou frittés et des ballons. Un tube Schlenk est un flacon qui à un robinet pour faire le "vide-argon" (figure 11). Tout la verrerie Schlenk possède au moins un second orifice, fermé par bouchon hermétique pour pouvoir introduire les réactifs (solides ou liquides).

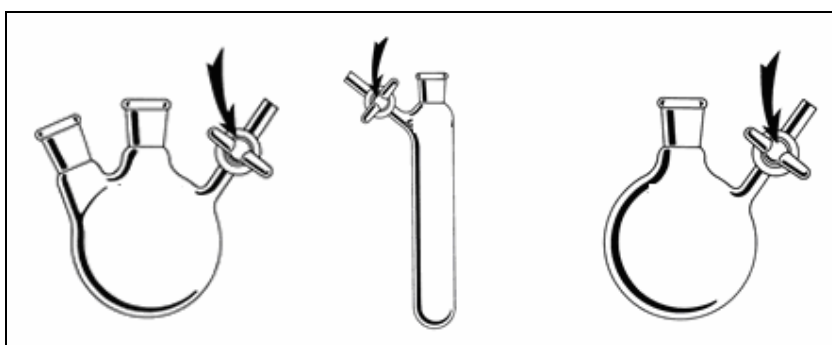


Figure 11 : la verrerie Schlenk

II.4.4. Séchage des solvants

Un grand nombre des produits sensibles à l'air sont en fait préparés à partir de composés courants, stables à l'air. Pourtant il faut opérer dès le début des synthèses comme si tous les produits utilisés étaient sensibles, c'est-à-dire purger les montages et les solides à l'argon et surtout sécher et dégazer les solvants qui sont difficiles à conserver et donc on les prépare alors au laboratoire par distillation à partir de solvants techniques ou pour synthèse, le plus souvent quelques jours ou quelques heures avant de les utiliser. Nous indiquons ici les méthodes de purification et de séchage les plus fréquents.

Les solvants usuels contiennent tous de l'oxygène et de l'eau dissous. Une teneur en eau de 0,18% correspond à une concentration de 0,1M. Pour de nombreux modes opératoires, cela représente un équivalent d'eau par mole de réactif. Il convient donc que le séchage des solvants par des agents déshydratants ($MgSO_4$) n'est pas suffisant.

Des méthodes plus efficaces sont couramment utilisées pour le séchage des solvants les plus usuels.

Ø *Ethers: (Et₂O- THF- DME...)*

Les éthers sont les solvants les plus couramment utilisés pour les réactions avec les organolithiens et organométalliques de manière générale. La plupart des organolithiens sont en effet solubles dans ces solvants et ne les attaquent pas (le THF peut cependant être attaqué par les lithiens après un temps prolongé). Généralement le protocole le plus utilisé est le suivant:

-distillation du THF sur LiAlH₄.

-distillation sur Na-benzophénone ou K-benzophénone. Le potassium est plus dangereux que le sodium mais présente l'avantage d'être fondu à la température de distillation du THF et laisse ce dernier exempt d'eau.

Ce dernier protocole est généralement préférable, la benzophénone servant d'indicateur: la coloration bleue intense est due au radical anion cétyl (lequel est détruit en présence d'eau).

Protocole : Mettre des fils de sodium dans un ballon, remplir de solvant puis ajouter 1 g de benzophénone par litre. Laisser au reflux jusqu'à ce qu'apparaisse une couleur bleue intense puis distiller. Le résidu de distillation doit être conservé sous azote ou sous argon, fermé, pour une distillation ultérieure. Il suffira alors de rajouter du solvant frais.

Le solvant frais doit être préséché sur MgSO₄ ou sur sodium (s'il contient peu d'eau) afin de ne pas "salir" trop rapidement la chaudière.

Quand, malgré un reflux prolongé, on n'arrive pas à une coloration bleue, il faut bien gratter le fil de sodium avec une baguette de verre et poursuivre le reflux. Si ceci est infructueux, c'est que la proportion d'impuretés est trop forte. On devra donc distiller (le distillat devant être ensuite redistillé) puis détruire le résidu de distillation avec de l'isopropanol (destruction du sodium) et enfin ajouter précautionneusement de l'eau avant de jeter la solution dans le récipient adéquat.

Ø *Hydrocarbures aliphatiques*

Ces solvants tels que le pentane et l'hexane sont inertes et facilement séchés et distillés. Les fractions mixtes telles que l'éther de pétrole peuvent aussi être utilisées.

Les organo-lithiens tels que le n-BuLi, s-Buli etc....sont vendus en solution dans ces solvants. Cependant, le MeLi et d'autres organolithiens sont insolubles dans ces solvants.

Ils peuvent être préséchés puis distillés sur sodium benzophénone comme les solvants étherés.

Protocole : Laisser au reflux 2 heures sur fils de sodium et benzophénone puis distiller lorsque la solution présente une couleur bleue intense. Une fraction de tête de distillation peut éventuellement être retirée.

Ø *Toluène et benzène*

Ces solvants sont distillés de manière très similaire aux solvants étherés. Le *benzène est très toxique* et ne peut être utilisé qu'à basse température. Le toluène est quant à lui beaucoup moins toxique mais est métallé par les organolithiens. Ces solvants sont cependant très utiles lorsque la solubilité des espèces organométalliques, entre autre, dans les solvants aliphatiques (pentane, hexane) est trop faible.

Protocole : Laisser au reflux 2 heures sur fils de sodium puis distiller. La fraction de tête de distillation (remise avec le toluène technique) devra être assez importante en effet elle contient encore l'eau éventuellement présente.

La température de fusion du sodium est inférieure à celle du toluène. Aussi lors de la distillation de ce dernier, du sodium fondu est présent dans la chaudière. Une agitation vigoureuse de ce mélange permet de préparer un sable de sodium.

Ø *Chlorure de méthylène et le chloroforme*

Protocole : Pour ces solvants, la distillation s'effectue par reflux sur P₂O₅ (10g/l). Il y a une formation d'un goudron brunâtre au fond du ballon. Ce dernier est détruit en ajoutant l'eau avec précaution, puis gratter pour le dissoudre.

Ces solvants peuvent être aussi préséchés sur CaH₂ puis distillés sur CaH₂. Cette technique présente l'avantage, par rapport à la précédente, de ne pas introduire d'impuretés acides dans les solvants.

Ø *Acétone*

Le séchage de l'acétone est difficile car les agents desséchants généralement les plus efficaces catalysent la réaction d'aldolisation, augmentent la teneur en eau et détruisent ce solvant.

Protocole : On peut laisser la nuit sur Sikkon (environ 100g /L) puis décanté et distiller soigneusement en gardant la fraction centrale. Les fractions de tête et de queue, relativement importantes, seront remises avec l'acétone technique.

Ø Alcools : Méthanol, Ethanol

Protocole : Recouvrir 5 g de magnésium du minimum d'alcool et ajouter un cristal d'iode. Chauffer jusqu'à ce que la coloration de I₂ disparaisse (I₂ attaque Mg, ensuite Mg réagit avec l'alcool pour donner l'alcoolate de magnésium et dégagement d'hydrogène). Ajouter alors lentement le reste de l'alcool (1-2 L) tout en vérifiant que le dégagement d'hydrogène continue (s'il s'arrête, ajouter un cristal d'iode et chauffer comme précédemment). Porter à reflux une heure puis distiller.

Destruction : Ajouter de l'eau au résidu de distillation puis jeter dans le récipient adéquat.

II.4.5. Autres domaines d'application

Les méthodes de caractérisation des composés organométalliques ne sont pas différentes de celles utilisées pour les composés organiques ordinaires. Mais le problème est comment manier et peser ces composés dans les appareils de mesures physicochimiques, donc la technique de l'atmosphère inerte est applicable dans plusieurs domaines, elle concerne en particulier la filtration, la distillation, le reflux ou le chauffage. Elle est également applicable pour les méthodes d'analyses: RMN^[25], IR et Raman^[26], spectroscopie de masse^[27], UV/VIS^[28], les rayons X...etc.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R.H.Crabtree; The Organometallic Chemistry Of The Transition Metals. Second edition., John Wiley and Sons., **1994**.
- [2] D.H.Busch; Chem Rev., 93 ,**1993**, 847-860.
- [3] D.Sutton, Chem Rev., 93,**1993**, 995-1022.
- [4] G.E.Coates, M.L.H.Green, P.Powell, K.Wade. Les bases de la chimie des composés organo-métalliques., **1970**.
- [5] A.Z.Werner, Anorg Chem., 3 ,**1893**, 267.
- [6] S.F.A.Kettle ; physico-chimie inorganique: une approche basée sur la chimie de coordination. Traduction de la 1^{ère} Edition Anglaise Parécikilchant De Book Université S.A, **1999**.
- [7] S. Koamiya ; Synthesis Of Organométallic Compounds - John Wiley and Sons., **1997**.
- [8] F.A.Cotton, G.Wilkinson, P.L.Gaus; Basic Inorganic Chemistry; Third Edition. John Wiley and Sons., **1995**.
- [9] H.Brunner, Transition Metal Chemistry And Optical Activity-Werner Type Complexes, Organometallic Compounds, Enantioselective Catalysis, Inchirality-From Weak Bosons To The A-Helix, R.Jonoskey (Ed), **1991**, 166-179
- [10] R.Short, M.B.Hursthouse, T.G.Pural and J.D.Woollins, J.Chem.Soc.Chem Commun., 407, **1987**.
- [11] T.Chiness, K.S.Dhaththreyan, L.Lensink And J.F.Richardson; Inorg, Chem., 27, **1988**, 1570.
- [12] I.P.Perkin, A.M.Z.Slawin , D.J.Williams And J.D.Wollins; Polyhedron., 8, **1989**, 835.
- [13] J.Weiss, Z.Anorg; Ally Chem., 137, **1986**, 542.
- [14] I.I. Chernyaev; Izv. Inst. Izuch. Plat. Drugikh Blagorodn. Metal., 4, **1926**, 243-275.
- [15] P.Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby; Metal Clusters in Chemistry., **1999**, 2.
- [16] W.Partenheimer and B.Durham, J.Am chem..sec., 96, **1974**, 3800.
- [17] L.E.Manzer and C.A.Tolman, J.Am.Chem.soc., 97,**1955** ,1975.
- [18] G.W.Parshall And S.D.Ittel, Homogeneous Catalysis, John Wiley, New York., **1992**.
- [19] A.Dedieu(ed), Transition metal hydrides VCH, Newyork., **1992**.

- [20] P.Chaquin, Manuel De Chimie Théorique., **2000**, 94
- [21] S.Ouis;. Thèse de Magistère De l'université Mentouri-Constantine., mars. **2005**.
- [22] S.Benmebarek; Thèse de Magistère de l'université Mentouri-Constantine., juin. **2005**.
- [23] Alexander Von Zelewsky. Stereochemistry Of Coordination Compounds. Inorganic Chemistry Atextbook Series., John Wiley and Sons., **1996**.
- [24] Cotton, Wilkinson, Galis; Advanced Inorganic Chemistry, Interscience, Newyork., **1966**, 453.
- [25] Heslop, Robinson Chimie Inorganique, Elseiver Published Company., **1973**,822.
- [26] Jodogne, Dessart.Chimie Minérale, Editions A. De Bruxelles., **1965**, 464
- [27] F.Rouesac Et A.Rouesac ; Analyse Chimique. Méthodes Et Techniques Instrumentales Modernes, Paris., **1994**.
- [28] A.Djedouani, Thèse De Magister De l'Université Mentouri-Constantine, Juin., **1999**.

PARTIE PRATIQUE

CHAPITRE III

PREPARATION ET ETUDE STRUCTURALE DES LIGANDS UTILISES

III.1. Etude structurale de l'anhydride butanedioïque-2,3- [$\mu_2(9,10)$ anthracène]

III.1.1. Introduction

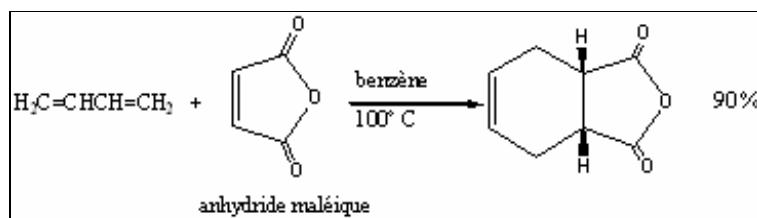
La première obtention d'une liaison carbone-carbone a été décrite par Kolbe en 1845 lors de la synthèse de l'acide acétique^[1]. Depuis, les réactions de formation de liaisons carbone-carbone se sont multipliées et ont eu un impact décisif en chimie organique. Parmi les plus célèbres réactions, on peut citer: les réactions d'aldolisations^[2], d'additions de Grignard^[3], de Wittig et de Diels-Alder^[4]. Ces synthèses ont considérablement augmenté la capacité à élaborer des motifs de plus en plus complexes.

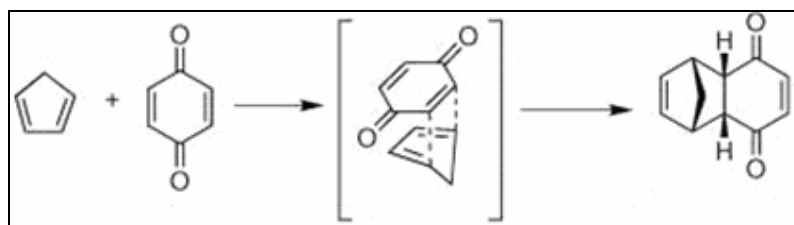
La nécessité d'induire des nouvelles propriétés chimiques ou physiques dans des complexes métalliques a soulevé un intérêt croissant pour les ligands possédant des fonctions coordinantes chimiquement très différentes, par exemple du type 'dur' (oxygène ou azote) et 'mou' (phosphore).

III.1.2. Principe de la réaction de Diels-Alder

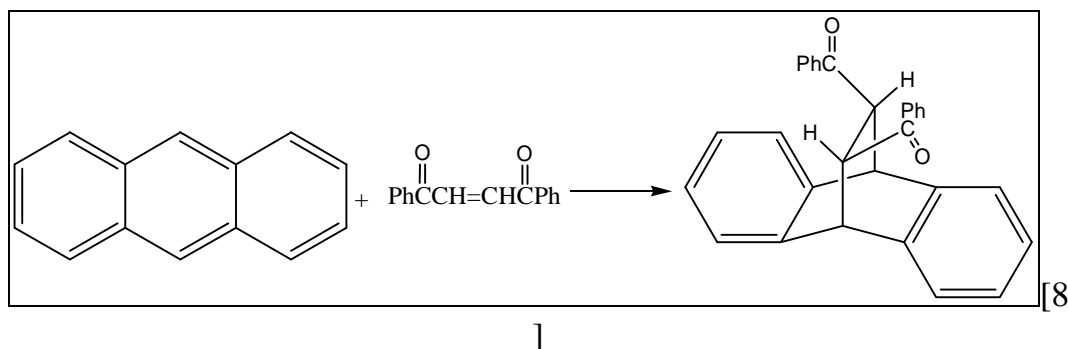
La cycloaddition des alcènes sur des diènes est une méthode très utile de formation de cyclohexènes substitués. Cette réaction est appelée réaction de Diels-Alder^[5]. Ces réactions ont pendant longtemps joué un rôle important en chimie organique de synthèse. L'utilité de la réaction de Diels-Alder, peut être étendue de manière significative en utilisant des diénophiles contenant une fonctionnalité masquée et sont l'équivalent en synthèse d'espèces non réactives ou impossible à obtenir.

Deux exemples^[6,7] de composés présentant un niveau de réactivité élevé en tant que diénophiles sont représentés sur le schéma ci-dessous avec leur réaction de Diels-Alder caractéristique. Chacun des diénophiles réactifs possède au moins un substituant fortement attracteur d'électrons sur la liaison double C=C.





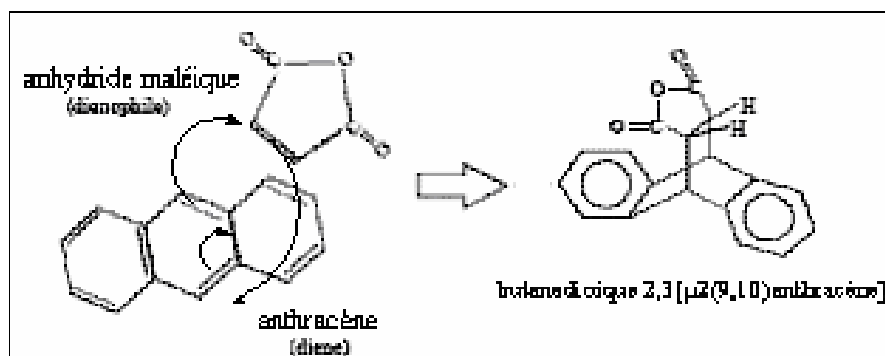
Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont modérément réactifs en tant que composant diénique des réactions de **Diels-Alder**. L'antracène forme des adduits avec un certain nombre de diénophiles réactifs^[8]. L'addition a lieu au niveau du cycle central.



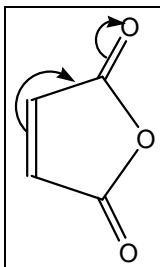
III.1.3. Synthèse

La réaction de Diels-Alder permet de synthétiser l'anhydride butanedioïque-2,3- $[\mu_2(9,10)$ anthracène]. Il s'agit d'une réaction concertée c'est-à-dire en une seule étape (la rupture et la formation des liaisons se font simultanément). L'état de transition cyclique représente le fait qu'elle soit concertée.

La réaction de Diels-Alder est une cycloaddition de type $[4+2]$, la réaction met donc en jeu 6 électrons π . Ici, on utilise 4 électrons π pour former les deux nouvelles liaisons de recouvrement p . Il reste donc 2 électrons π que l'on retrouve sous la forme d'une nouvelle liaison σ dans la partie appartenant initialement au diène. Elle peut se schématiser de la manière suivante:



La facilité de la réaction de Diels-Alder dépend fortement de la nature des substituants du diène et du diénophile. La réaction s'effectue plus facilement entre un diène riche en électrons, qui comporte donc des groupes donneurs d'électrons (comme les alkyles) et un diénophile pauvre en électrons qui comporte des groupes attracteurs d'électrons (comme les aldéhydes, les cétones, les esters, les nitriles). En fait, quand le diénophile comporte un groupe attracteur d'électrons, la réaction est favorisée car il y a conjugaison entre ce groupe et la double liaison du diénophile :



III.1.4. Etude par spectroscopie IR de l'anhydride butanedioïque-2,3-[$\mu_2(9,10)$ anthracène]

Le spectre Infra Rouge de l'anhydride butanedioïque-2,3-[$\mu_2(9,10)$ anthracène] représente des bandes caractéristiques qui sont comparables à celles des spectres de l'anthracène et l'anhydride maléique. Le tableau (1) regroupe ces bandes:

Tableau 1: principales bandes caractéristiques de l'anhydride butanedioïque-2,3-[$\mu_2(9,10)$ anthracène]

| Produit | | | |
|--------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|--|
| $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$ | 3070.0 cm^{-1} | 3047.0 cm^{-1} | 3020 cm^{-1} |
| $\nu(\text{C-H})_{\text{tet}}$ | 2976.0 cm^{-1} | — | — |
| $\nu(\text{C=O})$ | 1834.0 cm^{-1} et 1770.5 | — | 1850.43 cm^{-1} et 1778.98 cm^{-1} |
| $\nu(\text{O-H})$ | 3411.8 cm^{-1} | — | >3400 cm^{-1} |
| $\nu(\text{C-O})$ | 1074.3 cm^{-1} | — | 1050-1300 cm^{-1} |

L'existence de la bande O–H est due à la présence de H₂O dans l'atmosphère et dans KBr utilisé lors de la préparation de l'échantillon. Tous les pics inférieurs à 1000cm⁻¹ ne peuvent pas être utilisés pour la caractérisation du produit, ils représentent l'empreinte digitale du composé. La figure suivante montre le spectre IR de l'anhydride butanedioïque-2,3-[$\mu_2(9,10)$ anthracène].

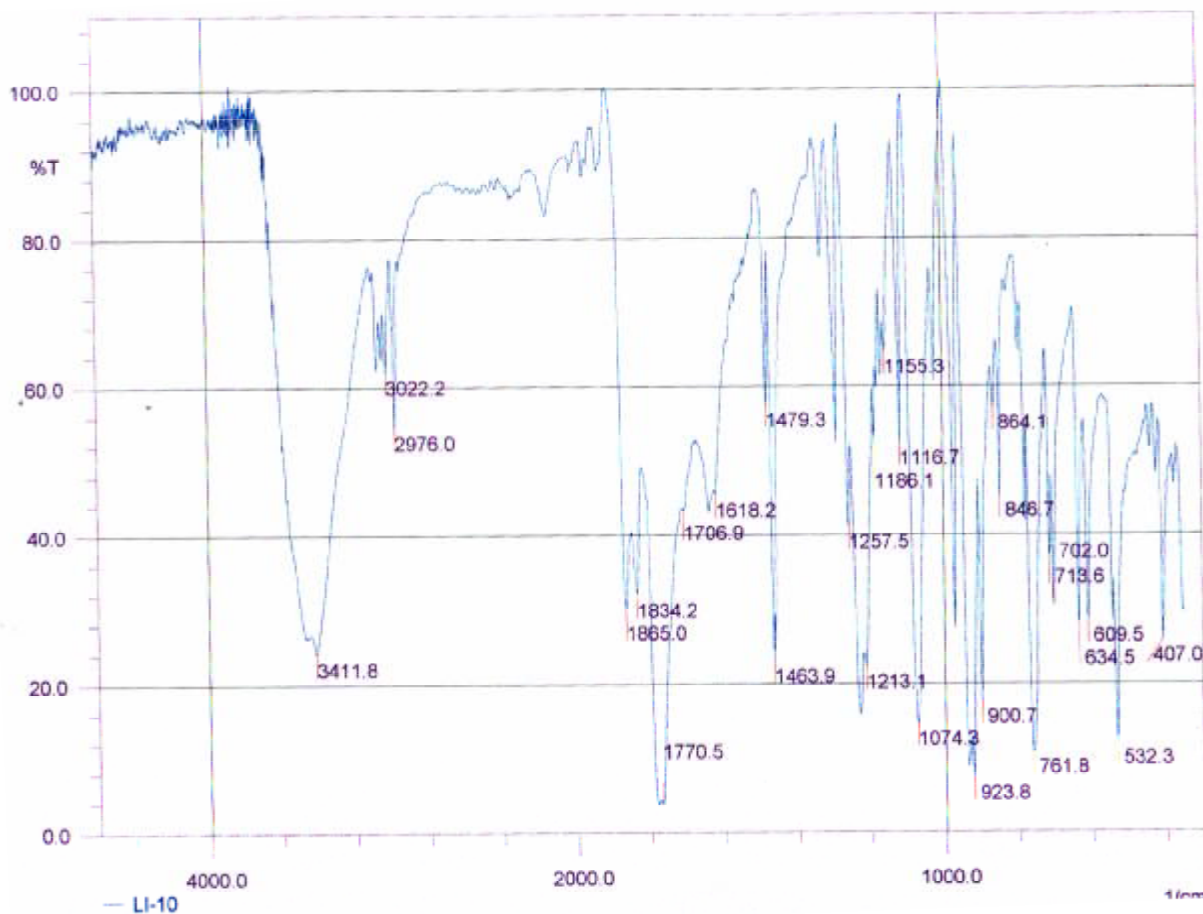


Figure 1: spectre infra rouge de l'anhydride butanedioïque-2,3-[$\mu_2(9,10)$ anthracène].

III.1.5. Etude structurale de l'anhydride butanedioïque-2,3-[$\mu_2(9,10)$ anthracène]

Nous avons procédé à la recristallisation de notre produit par diffusion d'un non solvant (hexane) dans une solution de THF. Plusieurs essais de recristallisation ont été effectués, en vue d'obtenir des monocristaux pour une analyse structurale par diffractions des RX. On a obtenu un bon cristal incolore de forme prisme monoclinique.

III.1.5.1. Détermination et affinement de la structure

La résolution structurale a été réalisée par le biais des programmes disponibles dans le logiciel WINGX^[9]. La localisation des atomes et l'affinement de la structure ont été effectués via le programme Shelxl 97^[10]. Les conditions d'enregistrement et d'affinement sont rassemblées dans le tableau (2).

Tableau 2: Conditions d'enregistrement et affinement de l'anhydride butanedioïque-2,3-[$\mu_2(9,10)$ anthracène]

| | |
|--------------------------------------|--|
| <i>Conditions d'enregistrement :</i> | |
| Température | 293(2) K |
| Radiation utilisée | Mo K α ($\lambda=0.71073$ Å) |
| Monochromateur | Lampe de graphite |
| Limite en θ | $5.26 < \theta < 26.02$ |
| Limites h, k, l | $-13 \leq h \leq 13$ $-11 \leq k \leq 10$ $-15 \leq l \leq 15$ |
| Réflexions collectées | 7731 |
| Réflexions utilisées | 2507 |
| R (int) | 0.0657 |
| R (sigma) | 0.0570 |

| | |
|-------------------------|--------|
| Affinement du composé : | |
| wR2 | 0.1201 |
| R1(all data) | 0.0671 |
| R1(obs data) | 0.0469 |
| Goof | 1.023 |

Les facteurs d'agitation thermiques des atomes d'hydrogène sont isotropes contrairement aux autres atomes qui sont définis comme anisotropes.

L'analyse structurale du cristal montre que notre composé l'anhydride butanedioïque-2,3-[μ_2 (9,10)anthracène] cristallise dans le système monoclinique dans le groupe d'espace $P2_1/c$ (tableau (3)).

Tableau 3: Données cristallographiques.

| | |
|--------------------------|---|
| Formule chimique | $C_{18} H_{12} O_3$ |
| Masse moléculaire | 276.28 |
| Système cristallin | Monoclinique |
| Groupe d'espace | $P2_1/c$ |
| Paramètres de la maille | a= 11.2503(5) Å b= 9.4733(6) Å β =103.515(4) c=12.8812(6) Å |
| Volume | 1334.83(12) Å ³ |
| Z | 4 |
| d _c | 1.375 g/cm ³ |
| coefficient d'absorption | 0.093cm ⁻¹ |
| F (000) | 576 |

III.1.5.2. Description de la structure

La structure moléculaire de ce composé est représentée sur la (figure (2)) ou l'anthracène est lié à l'anhydride maléïque par les deux atomes du deuxième cycle. La disposition des motifs dans la maille est représentée en (figure (3)).

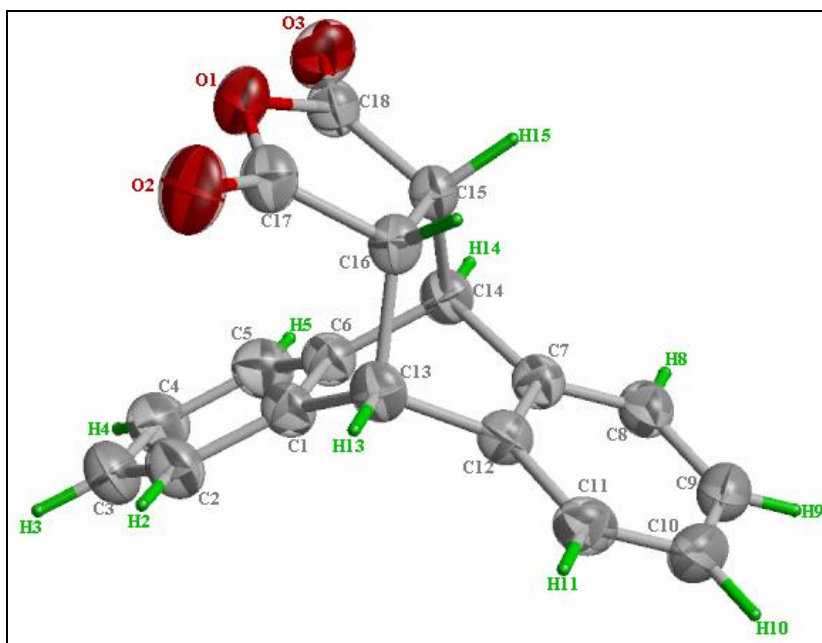


Figure 2: *vue en perspective de l'anhydride butanedioïque 2,3[$\mu_2(9,10)$ anthracène]*

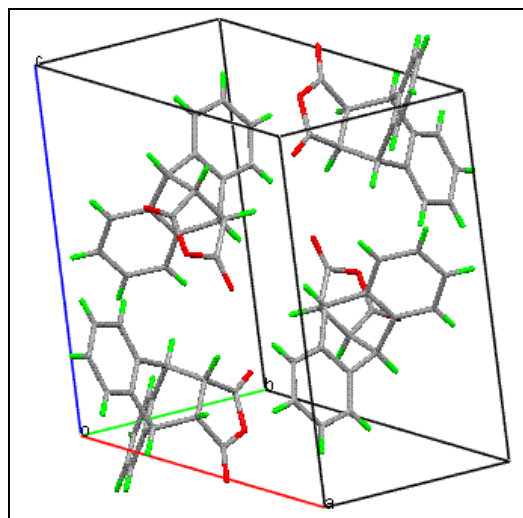


Figure 3: *La disposition des motifs dans la maille*

Les valeurs des principales distances interatomiques ainsi que celles des principaux angles sont rapportés respectivement dans les tableaux de l'annexe (I).

Les distances des liaisons C=C dans les cycles aromatiques de l'anthracène sont situées dans l'intervalle 1.380(3) – 1.401(2) Å, elles sont comparables à celles données par la littérature^[11].

Les angles C18–C15–C14 et C13–C16–C17 sont égales à 112.00(13) et 111.31(15) respectivement qui sont supérieure a celle d'un carbone hybridé sp^3 se ci est

probablement dûe à l'encombrement de la fonction anhydride, même chose observé pour les deux carbones C14 et C15 où les angles du côté de la fonction anhydride sont supérieurs du côté des hydrogènes H14 et H15.

Le composé synthétisé possède un plan de symétrie qui passe par O1 et se présente sous forme d'une conformation "éclipsée", cette dernière est due à la présence d'un pont μ_2 entre les carbones C13 et C14 (figure (4)).

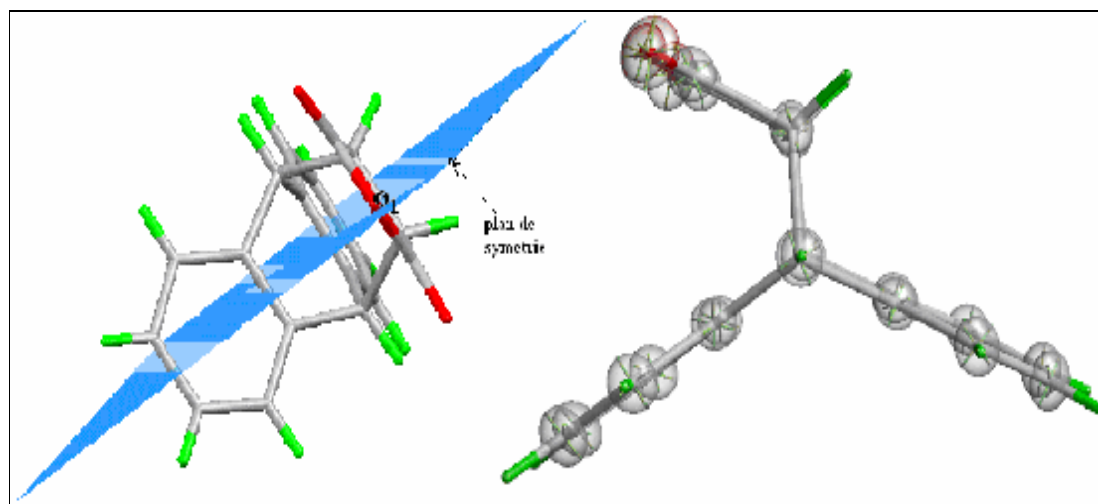


Figure 4: conformation "éclipsée".

La figure suivante montre la planéité des deux cycles aromatiques et l'angle entre eux et confirme la conformation éclipsée.

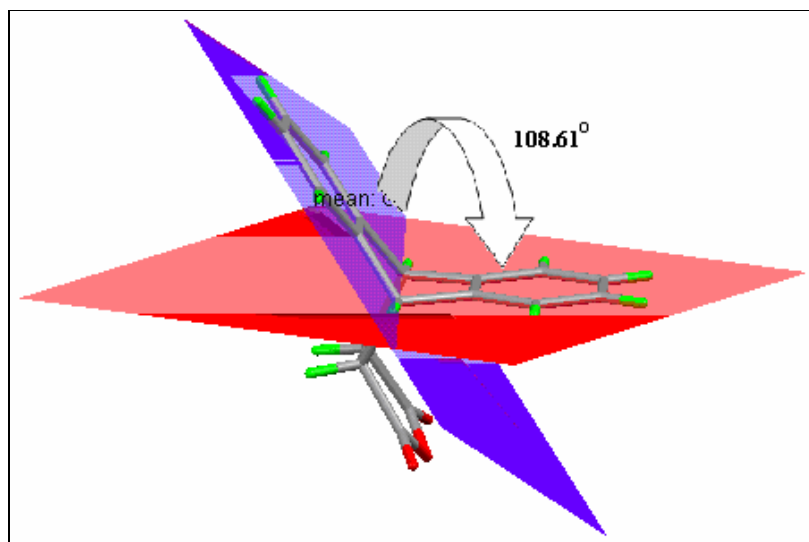


Figure 5: planéité des cycles aromatiques.

Chaque deux molécules sont interpénétré du coté de la fonction anhydride et ils forment des chaînes parallèles suivent dans le plan (ab), où les fonctions anhydrides sont toujours du même coté (figure (6)).

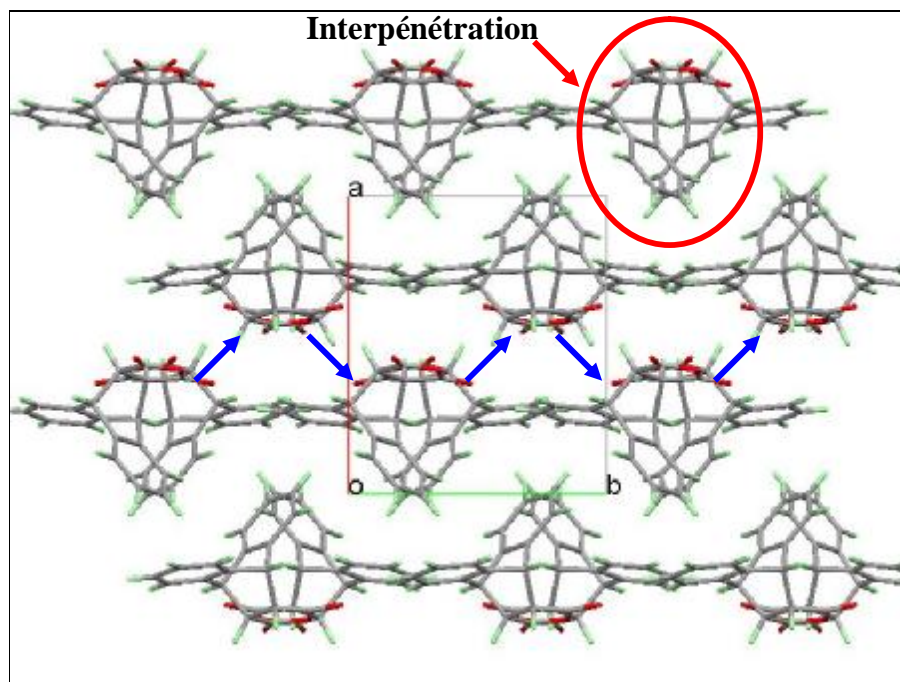
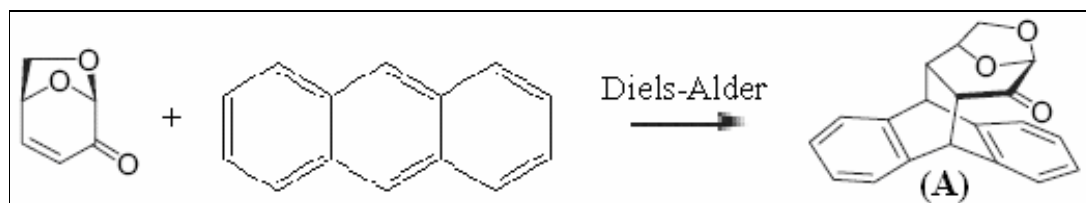


Figure 6: vue en perspective sur le plan (ab).

A.M.Sarotti et ses collaborateurs ^[12] on a réalisé une cycloaddition [4+2] entre l'anthracène et (1,6-anhydro-3,4-dideoxy-b-Dglycero-hex-3-enopyranos-2-ulose) comme montre la réaction suivante :



Le produit (A) montre une structure semblable à notre composée où les cycles aromatiques de l'anthracène sont positionnés de la même manière (figure (7)). La fonction cétone dans C₂-O₃ est de longueur 1.201Å et des angles 116.7, 120.4 et 122.9(°) qui sont inférieures à celle de l'anhydride butanedioïque-2,3-[μ₂(9,10)anthracène].

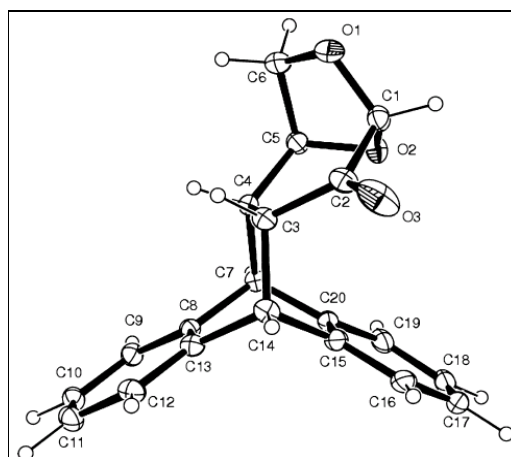


Figure 7: structure cristallographique du composé (A).

III.1.6. Les liaisons hydrogènes ^[13,14]

Les espèces chimiques sont constituées d'atomes et de molécules qui sont liés entre elles par plusieurs types de liaisons (covalente, ionique, polaire, liaisons hydrogène, de Van der Waals, hydrophobe etc...), d'intensités et de propriétés différentes.

La liaison hydrogène est une interaction entre deux atomes électronégatifs nommés donneur D et accepteur A, elle est donc définie par ; la distance entre les deux atomes qui forment la liaison covalente D-H, la longueur de l'interaction H...A et l'angle D-H...A. Elle est formée quand l'électronégativité, définie par Pauling (*Pauling, 1939*), de D est relativement supérieure à celle de H. Ainsi, dans la liaison covalente D-H, l'électron de H est déplacé vers D. Ce qui rend l'atome d'hydrogène partiellement chargé. Dans ce cas, H se lie électrostatiquement à A, pour peu que A soit possède un doublet libre ou des électrons π polarisables.

D'après la distance D-H , l'interaction H...A et l'angle D-H...A on distingue trois type de liaison hydrogène:

- a-** *Les liaisons fortes* où l'interaction H...A a un caractère majoritairement covalent.
- b-** *Les liaisons modérées* où l'interaction H...A a un caractère majoritairement électrostatique.
- c-** *Les liaisons faibles* où l'interaction H...A a un caractère électrostatique.

La valeur de la liaison hydrogène se situe dans un intervalle dont les limites supérieures et inférieures sont définies par les interactions de Van Der Waals et les liaisons covalentes. Une forte liaison hydrogène ressemble à une liaison covalente alors qu'une liaison hydrogène faible ressemble à une interaction type Van Der Waals. Le

tableau ci-dessous représente la variation des trois variables caractéristiques de la liaison hydrogène:

Tableau 4: Propriétés des liaisons hydrogène fortes, modérées et faibles

| | Liaisons fortes | Liaisons modérées | Liaisons faibles |
|-----------------------|---------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| L'interaction D-H...A | Majoritairement covalente | Majoritairement électrostatique | Electrostatique |
| Distances | D-H \approx H...A | D-H < H...A | D-H \ll H...A |
| H...A (Å) | \sim 1.2-1.5 | \sim 1.5-2.2 | 2.2-3.2 |
| D...A (Å) | 2.2-2.5 | 2.5-3.2 | 3.2-4.0 |
| D-H...A (°) | 175-180 | 130-180 | 90-150 |

Ces types de liaisons hydrogènes peuvent être intramoléculaires quand le donneur et l'accepteur font partie de la même molécule et intermoléculaires lorsqu'ils font partie de deux molécules différentes. Quand D et A sont identiques les liaisons hydrogène sont dites homonucléaires et quand D et A sont différents elles sont dites hétéronucléaires.

Ø Interactions hydrogène de l'anhydride butanedioïque 2,3[μ_2 (9,10)anthracène]

Cette structure a des liaisons hydrogène intermoléculaires faibles où les deux oxygènes O2 et O3 des groupements carbonyles sont les accepteurs dans ces interactions.

Chaque molécule interagit par son atome O3 avec les atomes H14, H15 d'une molécule voisine et avec H16 d'une autre molécule (figure (8)),

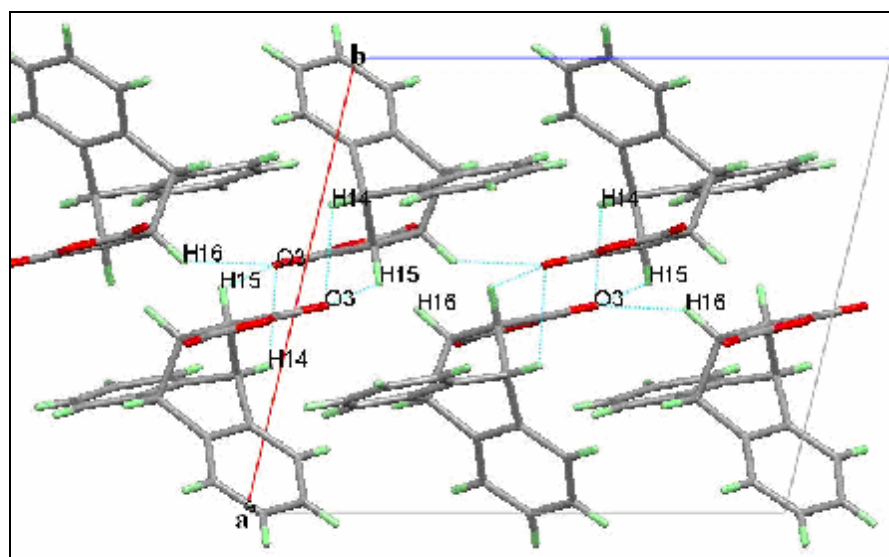


Figure 8: liaisons hydrogène générées par O3

L'oxygène O2 interagit avec H8 d'une troisième molécule et H15 d'une quatrième molécule (figure (9)).

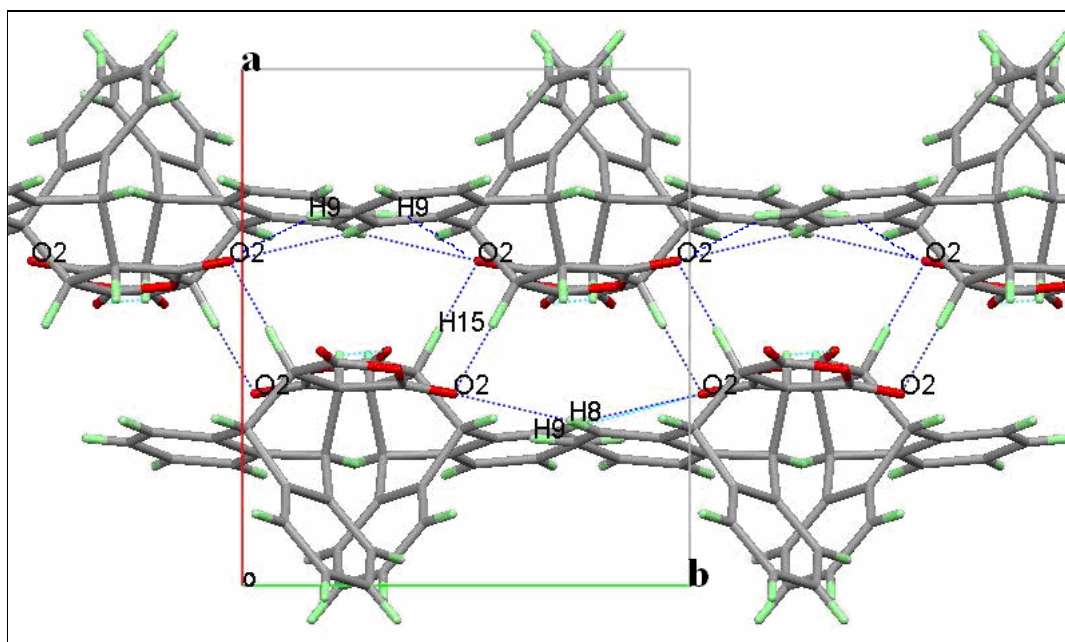


Figure 9: liaisons hydrogène générées par O2

Les distances et les angles de ces liaisons sont regroupées dans le tableau (5):

Tableau 5: propriété des liaisons hydrogène

| Atomes D-H...A | D-H(Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | D-H...A (°) |
|-----------------------------|--------|-----------|-----------|-------------|
| C8-H8...O2 ^{iv} | 0.9300 | 2.5500 | 3.205 | 127.00 |
| C15-H15...O2 ⁱ | 1.0400 | 2.5100 | 3.379 | 141.00 |
| C16-H16...O3 ⁱⁱⁱ | 1.0400 | 2.4300 | 3.254 | 135.00 |
| C15-H15...O3 ⁱ | 1.037 | 2.643 | 3.298 | 120.93 |
| C14-H14...O3 ^{iv} | 1.034 | 2.668 | 3.301 | 119.41 |
| C9-H9...O2 ⁱⁱⁱ | 0.930 | 2.723 | 3.290 | 120.21 |
| C11-H11...O1 ⁱⁱⁱ | 0.930 | 2.868 | 3.363 | 114.56 |

Les codes de symétrie: (i)x,y,z; (ii) -x, y+1/2, -z+1/2; (iii) -x, -y, -z; (iv) x, -y-1/2, z-1/2.

Même si ces liaisons hydrogène sont faibles elles assurent la cohésion des liens entre les molécules et préservent la cohésion de l'édifice cristallin.

III.1.7. Conclusion

A partir d'une réaction de Diels-Alder entre l'anthracène et l'anhydride maléique on a synthèse l'anhydride butanedioïque-2,3-[μ_2 (9,10)anthracène].

La résolution structurale par diffraction des rayons X des cristaux incolore obtenu par diffusion lente d'un non solvant (hexane) dans du THF montre qu'il cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$.

La molécule a une conformation "éclipsée" due à la présence d'un pont μ_2 entre les carbones C_{13} et C_{14} .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. Ann. Kolbe. Chem. Pharm. **1845**, *54*, 145-188.
- [2] A.T.Nielsen, W.J.Houlihan. Org. React. **1968**, *16*, 1-444.
- [3] V. J Lee. Comprehensive Organic Synthesis, (Eds. Trost, B. M., Fleming, I.), Pergamon: Oxford, **1991**; Vol. 4, Chap. 1.2.
- [4] a- O.Diels, K.Alder, *L. Ann. Chem.* **1931**, *490*, 243.
b- R.Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 159-164.
c- K. I .Takao, R.Munakata, K. I.Tadano, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4779-4807.
- [5] A.Wasserman; Diels-Alder Reactions, Elsevier, New York,**1965**.
- [6] L.F.Fieser et F.C.Novello; *J. Am.Chem.soc.*64.**1942**.802.
- [7] K.C.Nicolaou, S.A.Snyder, T.Montagnon, et G.Vassilikogiannakis; *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, **2002**, 1668 -1698.
- [8] D.M.McKinnon Et J.Y.Wong. *Can; J. Chem.*49.**1971**.3178.
- [9] L.J.Farrugia, (**1999**). *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838.
- [10] G.Sheldrick; MSHELXL97 and SHELXS97. University of Gottingen, Germany. **1997**.
- [11] V. Pichon-Pesme, H. Lachekar, M. Souhassou, C. Lecomte; *Acta. Cryst.*, B56, **2000**, 728-737.
- [12] A.M.Sarotti, R.A.Spanevello, A.G.Suarez; *Tetrahedron Lett.* 45, **2004**, 8203.
- [13] A. Cherouana; Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine., Juin **2004**.
- [14] L. Bendjeddou ; Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine., Juin **2004**.

III.2. Etude structurale du 2,3-diméthyl-2,3-dinitrobutane

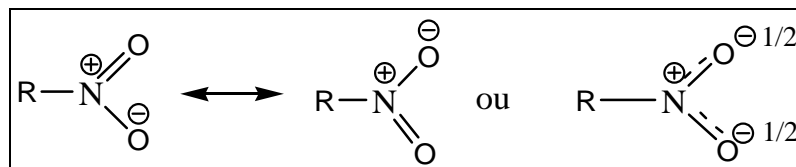
III.2.1. Introduction

En raison du développement constant des méthodes de synthèse en chimie organique, de la découverte de nouveaux outils plus efficaces et de l'augmentation continue de l'utilisation (catalytique) des métaux, le développement de la synthèse des ligands est devenue une composante très importante de la chimie de coordination. La nécessité d'induire de nouvelles propriétés chimiques ou physiques dans des complexes métalliques a soulevé un intérêt croissant pour les ligands bi- ou polydentés possédant des fonctions coordinantes chimiquement très différentes. De nombreux travaux ont été réalisés avec des ligands bidentés incluant des études catalytiques (avec des ligands P-O^[1] P-N^[2] et N-N^[3]).

Les ligands bidentés par leur caractère bifonctionnel et chélate, présentent un intérêt potentiel en catalyse. Dans ce chapitre nous allons synthétiser un ligand de fonction nitro (NO₂) bidenté.

III.2.2. Synthèse

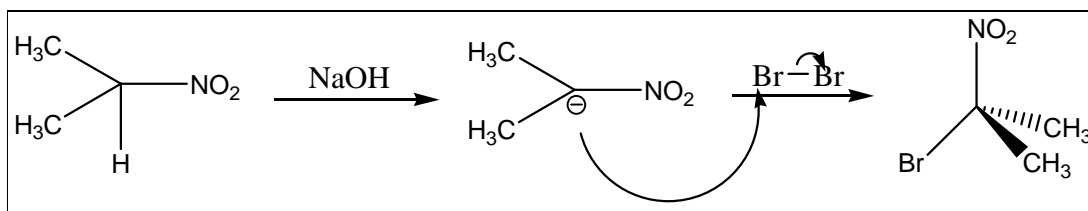
Les composés nitro sont un des plus importants groupes des dérivés azotés, le groupe nitro a deux structures hybrides:



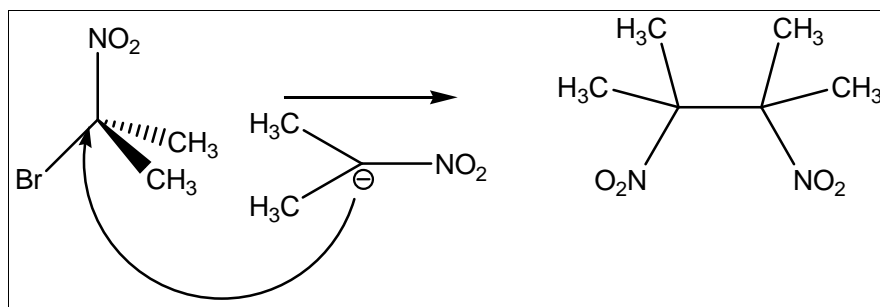
Cette hybridation à un accord avec les hauts moments dipolaires du composé nitro et dépend de la nature de R.

La plus importante réaction des composés nitroalcanes est celle qui introduit l'atome d'hydrogène en position α .

La préparation de 2,3-diméthyl-2,3-dinitrobutane est une réaction de condensation où le traitement du 2-nitropropane par une base conduit à un nucléophile qui attaque le Br₂ pour donner le 2-bromo-2-nitro-propane dans une première étape.



La substitution du Brome de 2-bromo-2-nitro-propane par l'anion $(\text{CH}_3)_2\text{C}^- \text{NO}_2$ est la deuxième étape de cette réaction.



III.2.3. Etude par spectroscopie IR de 2,3-dimethyl-2,3-dinitrobutane

La (figure (1)) représente le spectre IR de notre composée ou on observe les bandes suivantes:

Deux bandes fortes dans 1541 cm^{-1} (symétrique) et 1379 cm^{-1} (asymétrique) qui déterminent la fonction NO_2 .

Une autre bande forte caractéristique des groupements méthyles qui se situent à 2889 cm^{-1} .

La bande située à 1340 cm^{-1} indique la présence de la liaison C-N.

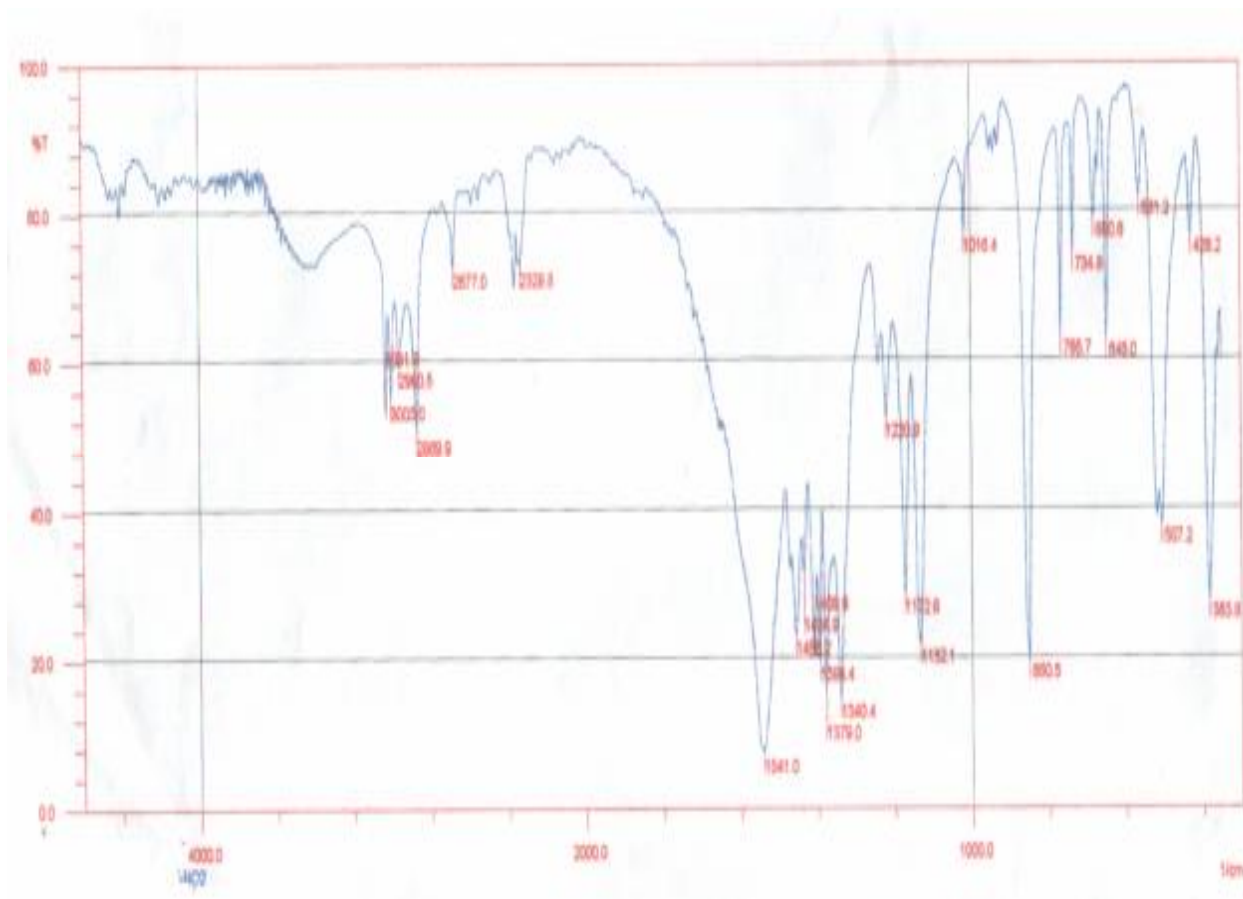


Figure 1 : spectre IR du 2,3-dimethyl-2,3-dinitrobutane.

III.2.4. Etude structurale du 2,3-dimethyl-2,3-dinitrobutane

Nous avons procédé à la recristallisation de notre produit par diffusion d'un non solvant (hexane) dans une solution de THF. Plusieurs essais de recristallisation ont été effectués, en vu d'obtenir des monocristaux pour une analyse structurale par diffractions des RX. On a obtenu un bon cristal incolore de forme (baguette) (figure (2)).

III.2.4.1. Détermination et affinement de la structure

La résolution structurale a été réalisée par le biais des programmes disponibles dans le logiciel WINGX ^[4]. La localisation des atomes et l'affinement de la structure ont été effectués via le programme Shelxl 97 ^[5]. Les conditions d'enregistrement et l'affinement sont rassemblés dans le tableau (1).

Tableau 1: Conditions d'enregistrement et affinement de 2,3-diméthyl-2,3-dinitrobutane

| | |
|-------------------------------|--|
| conditions d'enregistrement : | |
| Température | 293(2) °K |
| Radiation utilisée | Mo K α ($\lambda=0.71073$ Å) |
| Monochromateur | Lampe de graphite |
| Limite en θ | 0.998 < θ < 29.131 |
| Limites h, k, l | -8 = < h < 8 -8 = < k < 8 -16 = < l < 16 |
| Réflexions collectées | 6236 |
| Réflexions utilisées | 3745 |
| R (int) | 0.0612 |
| R (sigma) | 0.0497 |
| Affinement : | |
| wR2 | 0.1711 |
| R1(all data) | 0.0576 |
| R1(obs data) | 0.0752 |
| Goof | 1.080 |

L'analyse structurale du cristal montre que notre composé, le 2,3-diméthyle-2,3-dinitrobutane, cristallise dans le système triclinique dans le groupe d'espace P-1(No. 2). Les données cristallographiques sont regroupées dans le tableau (2).

Tableau2 : données cristallographiques de 2,3-diméthyle-2,3-dinitrobutane

| | |
|--------------------------|---|
| Formule chimique | C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₄ |
| Masse moléculaire | 176.18 |
| Système cristallin | Triclinique |
| Groupe d'espace | P-1 |
| Paramètres de la maille | a= 6.3743 (2) Å $\alpha=92.8550(10)^\circ$ b= 6.4736 (2) Å $\beta=100.7040(10)^\circ$ c=12.3578 (5) Å $\gamma=118.828(2)^\circ$ |
| Volume | 433.18(3) Å ³ |
| Z | 2 |
| d _c | 1.351 g/cm ³ |
| coefficient d'absorption | 0.113 cm ⁻¹ |
| F (000) | 188 |

III.2.4.2. Description de la structure

L'unité asymétrique du composé est constituée de deux groupement méthyle et un groupement nitro en position 2 et 3 du butane. La molécule à une conformation étoilée par rapport à la simple liaison C₃-C₂. Généralement les groupements les plus volumineux ont une position anti mais dans le 2,3-diméthyl-2,3-dinitrobutane les groupements nitro se trouvent dans une position décalée gauche à cause de l'attraction

électrostatique et la résonance induite par les deux groupes nitro (NO_2) qui génère un cycle centré entre C2C3N1O12O21N2 (figure (3)).

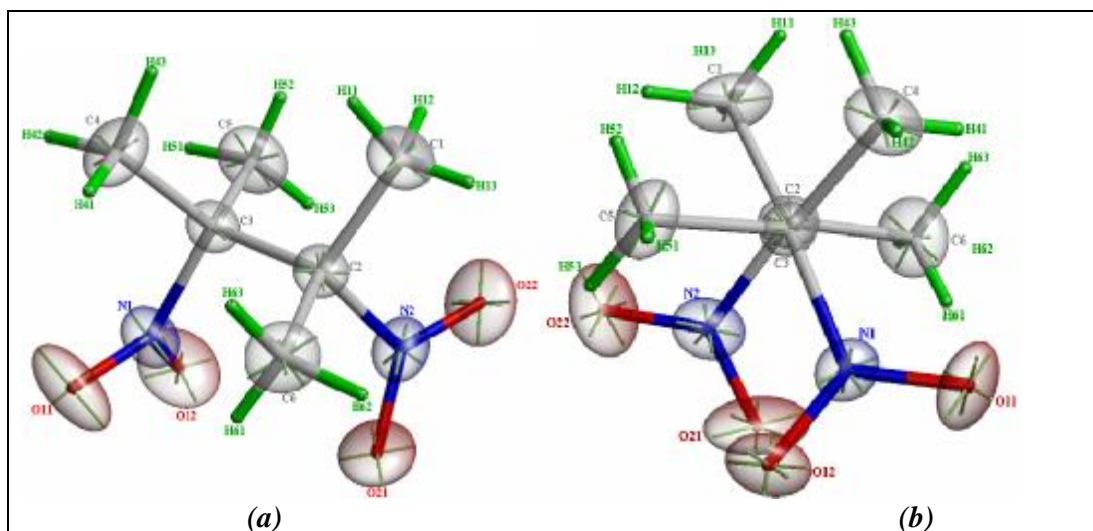


Figure 3 : vue en perspective du composé 2,3-diméthyl-2,3-dinitrobutane

La disposition des motifs dans la maille est représentée en figure (4).

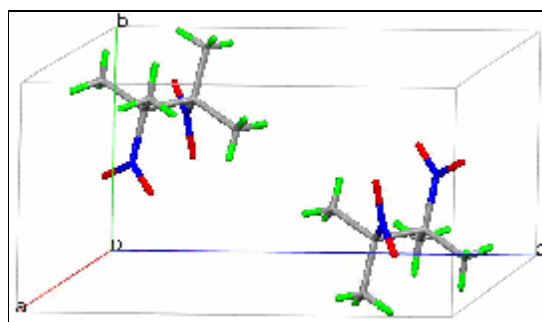


Figure 4 : vue en perspective de la maille.

Les angles à l'intérieur du cycle sont inférieurs à ceux d'un carbone sp^3 (dans CH_4). La distance C2–C3 (1.5703 Å) est supérieure de la simple liaison carbone–carbone (~1.51 Å) à cause de l'effet mésomère attracteur du deux groupement nitro.

Les longueurs des liaisons N–O sont dans l'intervalle (1.2023–1.2133 Å) et comparables a celles reportées par la littérature^[6].

Le reste des distances et des angles de ce composé, les positions des atomes et les facteurs d'agitation thermique sont inscrits dans les tableaux de l'annexe II.

Les molécules de notre composé s'enchaînent parallèlement à l'axe \vec{b} , et la rangée [011]. Mais l'arrangement suivant \vec{c} est en zigzag (figure (5)).

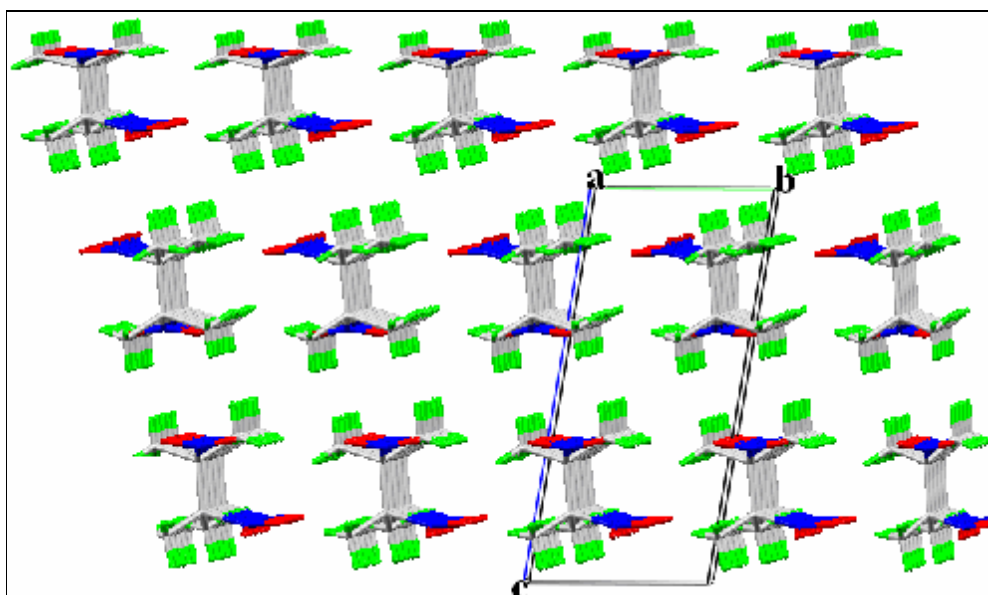


Figure 5 : enchaînement de le 2,3-dimethyle-2,3-dinitrobutane.

III.2.5. Les liaisons hydrogène

L'édifice cristallin du composé 2,3-diméthyl-2,3-dinitrobutane est maintenu par une série des liaisons hydrogène faibles intermoléculaires.

a- Les liaisons hydrogènes intermoléculaires :

Chaque molécule possède onze liaisons hydrogène faibles intermoléculaires, les distances et les angles des ces liaisons sont rassemblés dans le tableau (4).

Tableau 4 : liaisons hydrogène intermoléculaires

| Atomes | D—H(Å) | D...A(Å) | H...A(Å) | D—H...A (°) |
|--------------------------|--------|----------|-----------|---------------|
| C4 H42 O12 ⁱⁱ | 0.960 | 3.711(3) | 2.871 (2) | 146.72(1200) |
| C5 H51 O11 ⁱⁱ | 0.960 | 3.734(3) | 2.830(2) | 157.29(1100) |
| C5 H51 O12 ⁱⁱ | 0.960 | 3.719(2) | 2.879(1) | 146.66(1100) |
| C5 H53 O11 ⁱ | 0.960 | 3.373(2) | 2.711(1) | 126.65 (1300) |
| C6 H61 O22 ⁱ | 0.820 | 3.596(3) | 2.942(2) | 138.40(1400) |
| C4 H41 O12 ⁱ | 0.820 | 3.357(2) | 2.837(2) | 123.21(1600) |
| C1 H11 O22 ⁱ | 0.960 | 3.747(3) | 2.840(2) | 157.78(1600) |
| C6 H63 O21 ⁱ | 0.960 | 3.691(3) | 2.748(2) | 167.26(1600) |
| C6 H62 O22 ⁱⁱ | 0.960 | 3.687(2) | 2.825(1) | 149.89(1200) |
| C4 H43 O11 ⁱ | 0.960 | 3.777(3) | 2.826(2) | 170.92(1300) |
| C1 H12 O21 ⁱ | 0.960 | 3.255(3) | 2.783(2) | 111.09(1100) |

Les codes de symétrie: (i) x, y, z; (ii) -x, -y, -z

Les molécules s'arrangent parallèlement dans des plans, La cohésion dans ses plans est assurée par des liaisons hydrogène faibles où les oxygènes des groupements nitro sont les atomes accepteurs. L'oxygène O11 avec H53 et H51 d'une molécule voisine et H43 d'une autre molécule, l'oxygène O21 avec l'atome d'hydrogène H63 d'une molécule et H12 d'une autre molécule et l'oxygène O12 avec les hydrogènes H41 H42 et H51 (figure (6)).

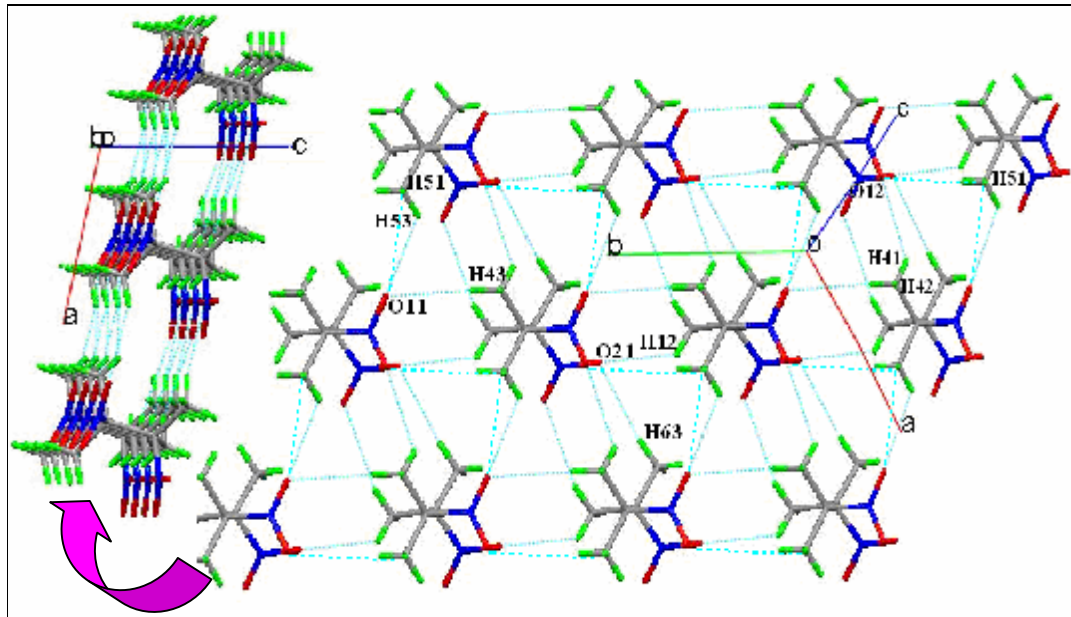


Figure 6 : liaisons hydrogène des plans parallèle.

Les liaisons hydrogène créés par l'oxygènes O22 sont montré dans la (figure (7)).

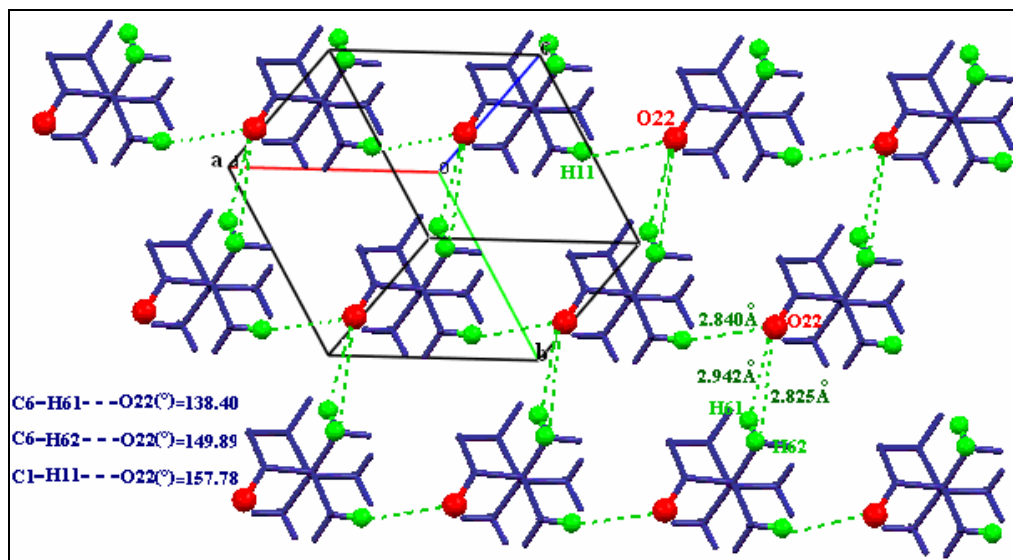
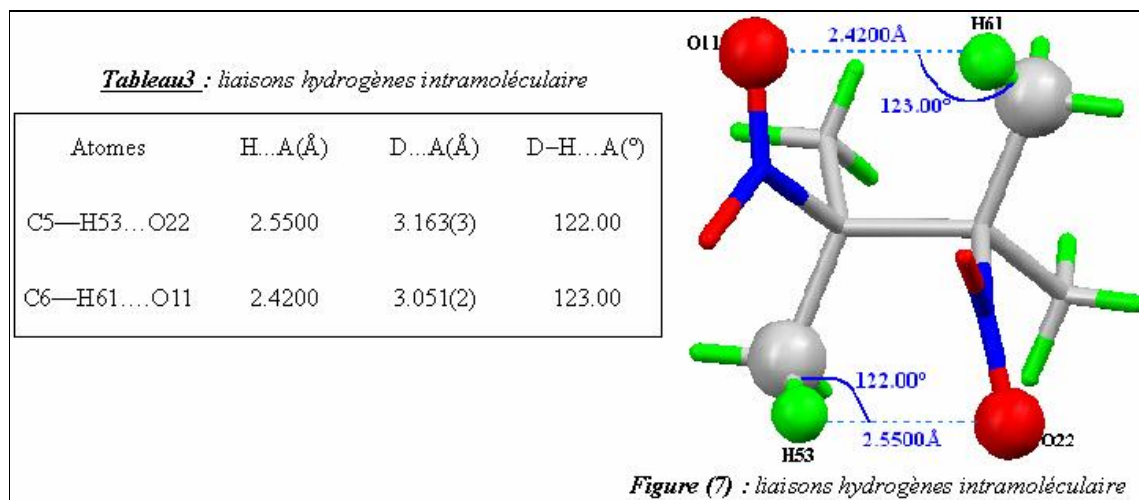


Figure 7 : liaisons hydrogène générer par O22

b- Les liaisons hydrogènes intramoléculaire :

Les interactions intramoléculaires se produisent entre l'oxygène O11 et H61 de l'azote N1, et O22 avec H61 de N2 (tableau (5) et figure (7)).



La structure cristalline de 2,3-diméthyle-2,3-dinitrobutane est assurée par onze liaisons hydrogène intermoléculaires faibles et deux liaisons intramoléculaires.

III.2.6. Conclusion

Par une réaction de condensation de 2-nitropropane on a synthétisé le 2,3-diméthyl-2,3-dinitrobutane.

La résolution structurale par diffraction des rayons X des cristaux incolore de forme baguette obtenu par diffusion lente d'un non solvant (hexane) dans du THF montre qu'il cristallise dans le système triclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$.

La molécule à une conformation étoilée par rapport à la simple liaison C_3-C_2 où les deux groupements nitro se trouvent dans une position décalée gauche à cause de l'attraction électrostatique et la résonance induite par ces deux groupes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **a-** P. Berno, P. Braunstein, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini; *inorg.Chem.*, 30, **1991**, 1407.
b- D.V. Toronto; *New J. Chem.*, 24, **2000**, 437.
c- N. G.Jones, M. L. H.Green, I.Vei, A.Cowley, X.Morise, P.Braunstein; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1487.
d- P. Braunstein, B. T.Heaton, C. Jacob, L. Manzi, X. Morise; *Dalton Trans.* **2003**, 1396.
- [2] **a-** P. Braunstein, F. Naud; *Angew. Chem., Int. Ed.*, 40, **2001**, 680.
b- P. Braunstein, J. Pietsch, Y. Chauvin, S. Mercier, L. Saussine, A. DeCian, J. Fischer; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3571.
- [3] **a-** B. Milani, A. Scarel, E. Zangrando, G. Mestroni, C. Carfagna, B. Binotti; *Inorg. Chim. Acta.*, 350, **2003**, 592-602.
b- A. Scarel, J. Durand, D. Franchi, E. Zangrando, G. Mestroni, B. Milani, S. Gladiali, C.Carfagna, B. Binotti, S. Bronco, T. Gragnoli; *J. Organomet. Chem.*, 690, **2005**, 2106-2120.
c- D. Sirbu, G. Consiglio, B. Milani, P. G. A. Kumar, P. S. Pregosin, S. Gischig; *J. Organomet. Chem.*, 690, **2005**, 2254-2262.
- [4] L.J.Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 32, **1999**. 837-838.
- [5] G.Sheldrick; MSHELXL97 and SHELXS97. University of Gottingen, Germany. **1997**.
- [6] T. Chattopadhyay, M. Ghosh, A. Majee, M. Nethaji, D. Das; *Polyhedron*, 24, **2005**, 1677-1681.

CHAPITRE IV

PREPARATION ET ETUDE STRUCTURALE DE NOUVEAUX COMPLEXES

IV.1. Introduction

Le dernier quart du vingtième siècle a vu émerger de nouvelles réactions de formation de liaison carbone-carbone catalysées par les métaux de transition ^[1], particulièrement adaptés du fait de leur grande flexibilité et de leur réactivité variée et modulable. De nouvelles perspectives en synthèse ^[1.b] ont été offertes comme la possibilité d'assembler des fragments hautement fonctionnalisés ou de former des motifs originaux difficilement accessibles par d'autres méthodes. Les réactions de formation de liaisons carbone-carbone catalysées par le palladium ^[2] ont été extrêmement développées et spécialement avec des ligands du groupe (15) tel que N, P et As.

IV.2. Synthèse des complexes de départ

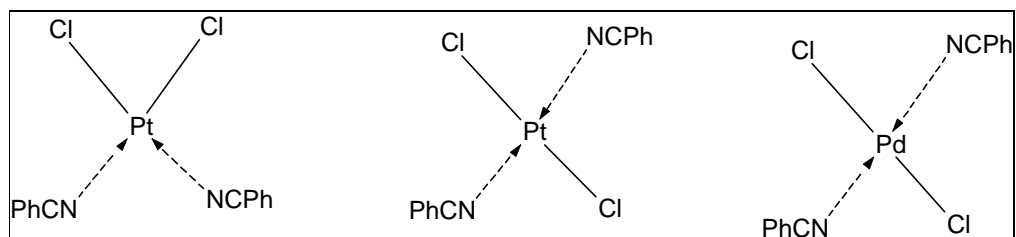
Pour obtenir des complexes mononucléaires, plan carré à base de platine ou de palladium on utilise les complexes mononucléaires PdCl₂ et PtCl₂, ce dernier peut être préparé à partir du platine métallique par action du chlore à température élevée.^[3]

L'activation des groupements nitriles RCN coordinés, dans les complexes des métaux de transition, permet une attaque d'un groupement électrophile ou nucléophile sur la coordination d'un métal riche ou pauvre en électrons ^[4].

Les complexes plan carré bis(benzonitrile) dichloro-palladium et bis(benzonitrile) dichloro-platine sont préparés facilement (bon rendement) par chauffage à partir des complexes mononucléaires PtCl₂ et PdCl₂ ^[5], en suspension dans du benzonitrile (C₆H₅CN) comme solvant. Grâce au doublet libre de l'azote, le ligand se coordine sur l'atome de palladium ou de platine en les portant à 16 électrons. On obtient des complexes stables à l'air sous forme d'une poudre marron jaunâtre, pour le palladium et une poudre jaune pour le platine. Ces complexes sont solubles dans les solvants polaires. Leur température de fusion est de 124°C et 222°C respectivement ^[6].

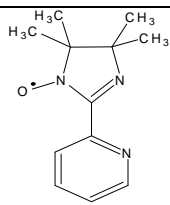
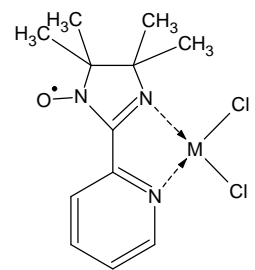
L'intérêt de ces deux complexes est la labilité des ligands benzonitriles, ceci permet d'effectuer des réactions de substitution par d'autres ligands plus basiques tels que PR₃, AsR₃, SbR₃, amines,.....

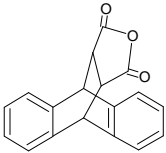
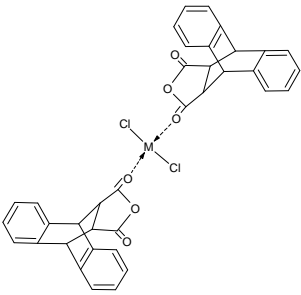
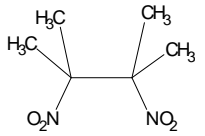
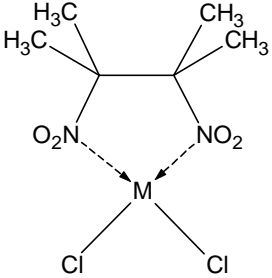
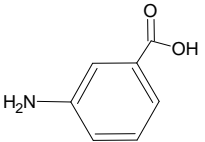
La configuration la plus adoptée par le complexe de palladium est la géométrie *trans*^[7] alors que son homologue à base de platine peut avoir une géométrie *cis* ou *trans*^[8].

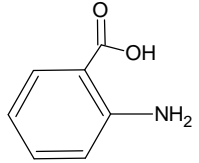
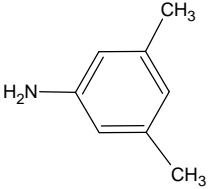
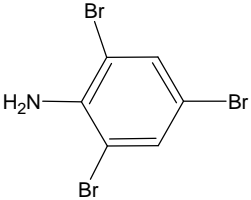


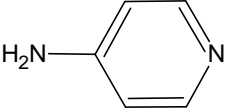
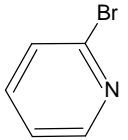
Dans ce travail on a visé un but bien précis, c'est d'aboutir à un complexe plan-carré à base de palladium, en partant du complexe de départ $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$, dans lequel on tente de substituer l'un ou les deux groupements benzonitriles par différents types de ligands: arsine, amine, phosphine, colorant...etc.

Le tableau suivant résume les synthèses effectuées dans notre travail et les résultats obtenus.

| Produit de départ | Ligand | Type et caractéristique du ligand | Type de réaction | Produit attendu | Caractère du Produit fini | Résultat |
|--|--|---|------------------|--|--|--|
| $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ | $\text{Sb}(\text{ph})_3$ triphénylestibine | -monodentate -poudre beige | substitution | $\text{MCl}_2(\text{SbPh}_3)_2$ $\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$ | -Poudre fine marron clair -Poudre fine beige | 77.25% cristaux jaune 67.90% (En cours de Recrystallisation) |
| $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ |  2-(ortho-pyridyle)-4,4,5,5-tetraméthyle-imidazoline-1-oxyle | -Bidentate - Poudre cristalline bleu nuit | substitution |  $\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$ | -Poudre fine rouge noir -Poudre fine vert foncé | 88.57% cristaux rouge 80.76% (En cours de Recrystallisation) |

| | | | | | | |
|---|---|---|--------------|---|--|--|
| <p>PdCl₂(PhCN)₂</p> <p>PtCl₂(PhCN)₂</p> |  <p>l'anhydride butanedioique-2,3- [μ₂(9,10)anthracène]</p> | <p>- monodentate</p> <p>-Poudre cristalline blanche</p> | substitution |  <p>M=Pd, Pt</p> | <p>-Poudre fine marron orangé</p> <p>- Poudre fine beige clair</p> | <p>82.19%</p> <p>94.28% (En cours de Recristallis- ation)</p> |
| <p>PdCl₂(PhCN)₂</p> <p>PtCl₂(PhCN)₂</p> |  <p>2,3-dimethyle-2,3- dinitrobutane</p> | <p>-Bidentate</p> <p>- Poudre cristalline blanche</p> | substitution |  <p>M=Pd, Pt</p> | <p>-Poudre fine marron clair</p> <p>-Solution vert jaune</p> | <p>93.84%</p> <p>(En cours de Recristallis- ation)</p> |
| <p>PdCl₂(PhCN)₂</p> <p>PtCl₂(PhCN)₂</p> |  <p>Acide-3-aminobenzoïque</p> | <p>-monodentate</p> <p>- Poudre fine brun</p> | substitution | <p>MCl₂(NH₂C₆H₄COOH)₂</p> <p>M=Pd, Pt</p> | <p>-Poudre fine marron</p> <p>-Poudre fine beige clair</p> | <p>88.22%</p> <p>85.66% (En cours de Recristallisation)</p> |

| | | | | | | |
|--|---|---|--------------|---|--|---|
| $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ |  Acide-2-aminobenzoïque | - monodentate - Poudre fine rose clair | substitution | $\text{MCl}_2(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ M= Pd, Pt | - Solution orangé - Solution jaune limpide | (En cours de Recristallisation) |
| $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ |  3,5-diméthyleaniline | - monodentate - Poudre fine blanche | substitution | $\text{MCl}_2(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)_2$ M= Pd, Pt | - Poudre fine marron clair - Poudre fine jaune | 72.21% 82.71% (En cours de Recristallisation) |
| $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ |  2,4,5-tribromoaniline | - monodentate - Poudre fine blanche | substitution | $\text{MCl}_2(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3)_2$ M= Pd, Pt | - Poudre fine jaune marron - Poudre fine marron | 69.30% 59.48% (En cours de Recristallisation) |

| | | | | | | |
|--|--|---|--------------|--|--|--|
| $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ |  4-aminopyridine | -monodentate - Poudre cristalline orange claire | substitution | $\text{PdCl}_2(\text{py NH}_2)_2$ | -Poudre fine beige | 75% cristaux jaunes (En cours d'enregistre- ment) |
| $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ |  2-bromopyridine | -monodentate -liquide transparent | substitution | $\text{MCl}_2(\text{py Br})_2$ M=Pd, Pt | -Poudre fine marron rouge -Poudre fine rose pale | 71.33% (En cours de Recristallis- ation) 64.65% (En cours de Recristallis- ation) |

IV.3. Etude structurale du complexe *trans*-[PdCl(Ph)(SbPh₃)₂]

IV.3.1. Introduction

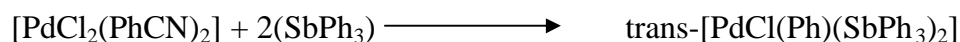
Les composés organométalliques de l'antimoine présentent actuellement un intérêt croissant en synthèse organique comme réacteur ou un agent catalyseur^[9]. Le but de cette synthèse est d'étudier dans une première étape, le mode de coordination des ligands à base d'antimoine sur le palladium.

Dans une seconde étape l'activité des complexes plans carrés en catalyse et leurs utilités dans la synthèse des clusters hétérotetramétalliques à base de platine et de palladium^[10] sont devenus un vaste champ de recherche en chimie de coordination. Afin de réaliser de nouveaux complexes plan carré à base de palladium on a procédé à la substitution du groupement nitrile du complexe de départ PdCl₂(PhCN)₂ par le ligand SbPh₃. Ce type de ligand est beaucoup moins utilisé que les ligands phosphines et arsines.

Comme notre ligand possède un seul atome d'antimoine, il peut être considéré comme donneur d'une paire d'électrons (L), donc il peut s'attacher par un seul point sur l'atome de palladium. Les deux molécules de benzonitrile seront remplacées par notre ligand.

IV.3.2. Synthèse

A partir du complexe de départ [PdCl₂(PhCN)₂], on a essayé de préparer d'autres complexes par des réactions de substitution d'un ou deux ligands benzonitriles. Dans cette partie on a utilisé la stilbine SbPh₃, qui se présente sous forme d'une poudre fine blanche. C'est un ligand donneur d'une paire d'électrons, ce qui nous fait pensé qu'il se coordine sur l'atome de palladium en le portant à 16 électrons^[11]. La synthèse effectuée nous a conduit vers un produit sous forme d'un complexe mononucléaire, dans lequel deux ligands (SbPh₃) remplacent les deux groupements PhCN en position *trans* et le ligand Cl est remplacé par un cycle aromatique.



On obtient un complexe sous forme d'une poudre marron jaunâtre.

IV.3.3. Etude par spectroscopie IR du complexe *trans*-[PdCl(Ph)(SbPh₃)₂]

Le spectre Infra Rouge du complexe *trans*-[PdCl(Ph)(SbPh₃)₂] (figure (1)) donne des bandes caractéristiques (pics forts) à 1477.4 et 1431.1 cm⁻¹, dues aux liaisons C=C aromatiques, et à 2922 cm⁻¹ due aux C-H aromatiques une bande moyenne.

Les bandes caractéristiques des métaux de transition se situent quand à elles dans l'IR lointain,

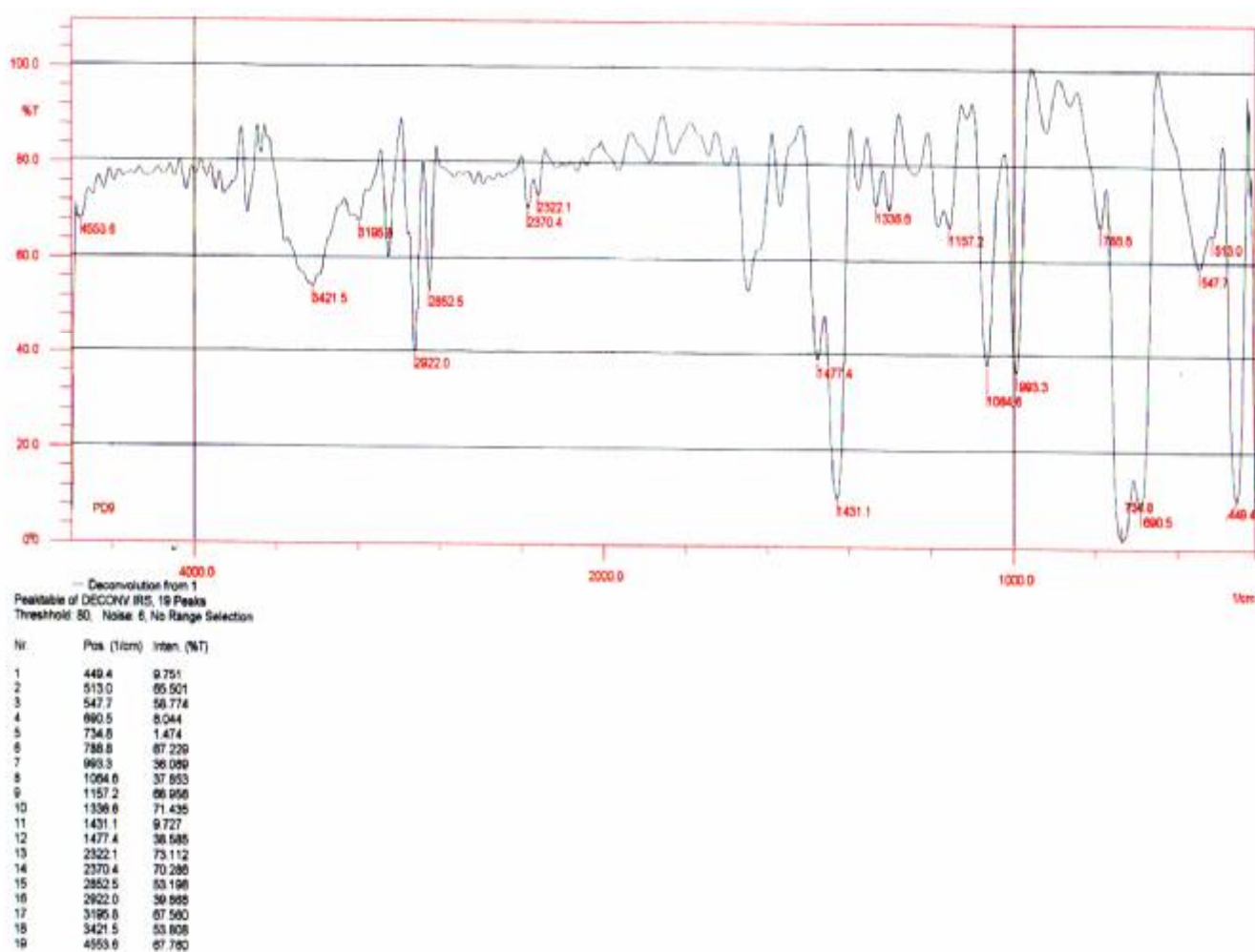


Figure 1: spectre infra rouge du complexe *trans*-[PdCl(Ph)(SbPh₃)₂]

IV.3.4. Etude structurale du complexe *trans*-[PdCl(Ph)(SbPh₃)₂]

Nous avons procédé à la recristallisation de notre complexe par diffusion d'un non solvant (hexane) dans une solution de dichlorométhane. Plusieurs essais de recristallisation ont été effectués, en vu d'obtenir des monocristaux pour une analyse structurale par diffractions des RX.

IV.3.4.1. Détermination et affinement de la structure

L'analyse structurale des cristaux montre que notre composé est un complexe mononucléaire plan carré de configuration *trans*.

Le complexe *trans*-[PdCl(Ph)(SbPh₃)₂], cristallise dans le système monoclinique dans le groupe d'espace **C2/c**.

L'enregistrement des intensités diffractées par un cristal jaune a été effectué sur un diffractomètre automatique à quatre cercles ENRAF-NONIUS, muni d'un détecteur bidimensionnel CCD, utilisant la radiation K α du molybdène. Les paramètres de la maille ont été affinés par la méthode des moindres carrés. Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrements et l'affinement du complexe sont regroupées dans les tableaux (1) et (2).

Tableau 1: Données cristallographiques d'enregistrement du composé *trans*-[PdCl(Ph)(SbPh₃)₂]

| | |
|--------------------------|---|
| Formule chimique | C ₄₂ H ₃₅ Cl Pd Sb ₂ |
| Masse moléculaire | 925.09 |
| Système cristallin | Monoclinique |
| Groupe d'espace | C2/c |
| Paramètres de la maille | a= 16.5778 (3) Å b=11.1840 (3) Å β =94.8060 (10)° c=19.9580 (5) Å |
| Volume | 3687.33 (15) Å ³ |
| Z | 8 |
| d _c | 1.666 g/cm ³ |
| coefficient d'absorption | 2.038 cm ⁻¹ |
| F (000) | 1808 |

Tableau 2: Conditions d'enregistrement du composé *trans*-[PdCl(Ph)(SbPh₃)₂]

| | |
|--------------------------------------|--|
| <i>Conditions d'enregistrement :</i> | |
| Température | 293(2) K |
| Radiation utilisée | Mo K α ($\lambda=0.71073$ Å) |
| Monochromateur | Lampe de graphite |
| Limite en θ | $2.47 < \theta < 30.97$ |
| Limites h, k, l | $-21 \leq h \leq 22$ $-11 \leq k \leq 15$ $-27 \leq l \leq 28$ |
| Réflexions collectées | 8275 |
| Réflexions utilisées | 3619 |
| R (int) | 0.0195 |
| R (sigma) | 0.0428 |
| <i>Affinement:</i> | |
| wR2 | 0.1252 |
| R1(all data) | 0.0695 |
| R1(obs data) | 0.0440 |
| Goof | 1.065 |

IV.3.4.2. Description de la structure

La structure a été résolue par la méthode directe au moyen de l'ensemble des programmes du logiciel WINGX^[12]. Le complexe cristallise sous forme mononucléaire avec une géométrie de coordination plan-carrée, dans laquelle, les deux atomes d'antimoine sont en configuration *trans*.

La structure moléculaire de ce complexe est représentée sur la (figure (2)) par son "ORTEP"^[13] et l'unité asymétrique est la moitié du complexe. La disposition des motifs dans la maille est représentée dans la (figure (3)). A cause de la symétrie de notre molécule cet affinement s'est fait sur la moitié du complexe, le reste des distances et des angles a été déduit par symétrie.

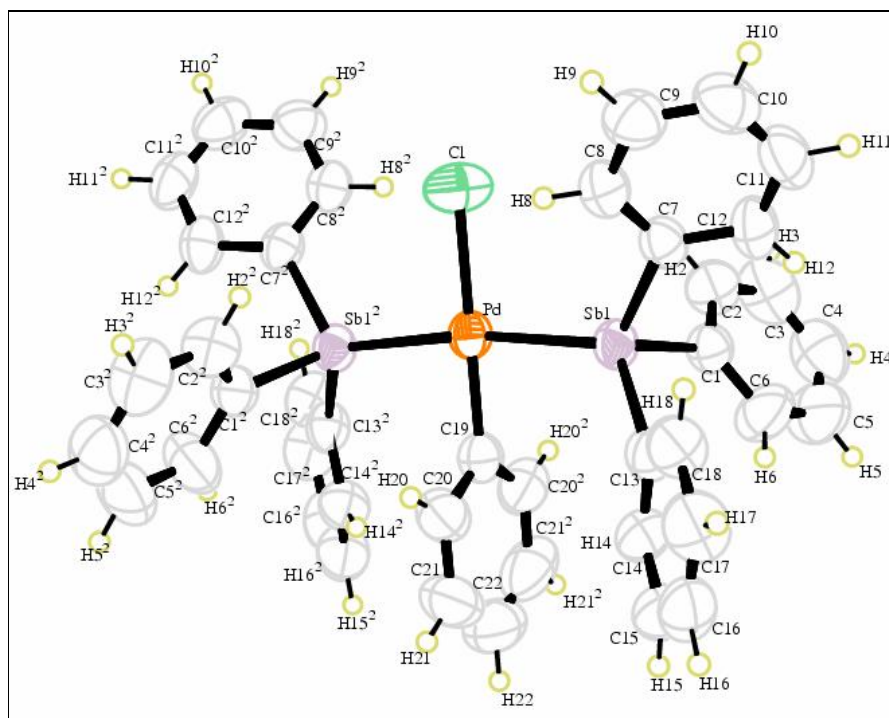


Figure 2: *vue en perspective du complexe*

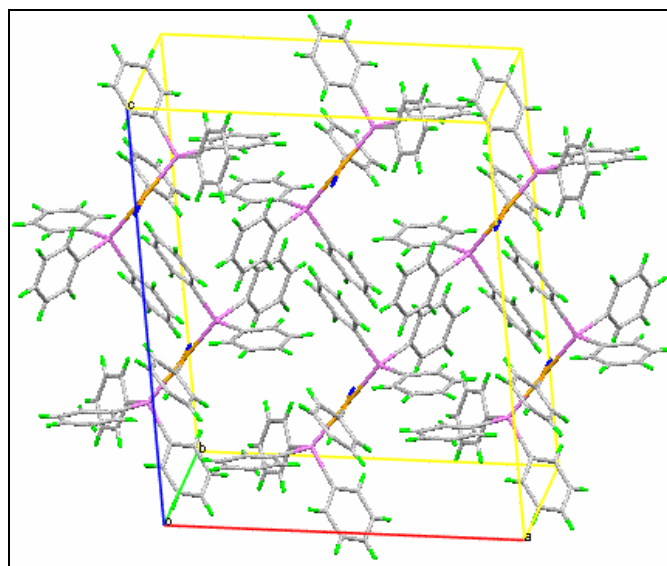


Figure 3: *vue en perspective de la maille*

Le composé synthétisé se présente sous forme d'un complexe mononucléaire de géométrie "plan carré". Les deux atomes d'antimoine ont une géométrie *trans* par rapport à l'atome de palladium. Comme notre ligand est volumineux un des atomes de chlore est remplacé par un phényle du groupement (phCN).

La distance Pd-Cl est de l'ordre 2.3768 (17)Å, ce qui est légèrement supérieure à celle du complexe $\text{trans-[PdCl}_2\{\text{Sb(2-Me-C}_6\text{H}_4\text{)}_3\}_2\text{]}^{[9]}$ (2.301 (8)Å).

La distance Pd–Sb (2.5586 (2)Å) est similaire à celle rapportée dans la littérature; (2.5658 (3)Å) pour le complexe trans-[PdCl₂{Sb(2-Me-C₆H₄)₃}₂]^[9] et (2.5721Å) du complexe trans-[PdCl₂(SbⁱPr₃)₂]^[14]. La distance Sb–Cl est de l'ordre (2.1330 (4)Å) elle est comparable avec celle du complexe trans-[PdCl₂{Sb(2-Me-C₆H₄)₃}₂] (2.130 (3)Å).

Les angles autour de l'atome de palladium qui sont respectivement de 94.21⁰ et 85.79⁰ sont différents de l'angle idéal du plan carré (90⁰). Ceci est probablement dû à l'encombrement stérique entre l'atome de chlore les deux stilbines. En effet l'atome de chlore est plus encombrant que le groupement phényle coordonné à l'atome de palladium, car ce groupement (phényle) occupe un plan perpendiculaire au plan formé par les atomes Sb1, Sb1',Cl et C19 (figure (4)).

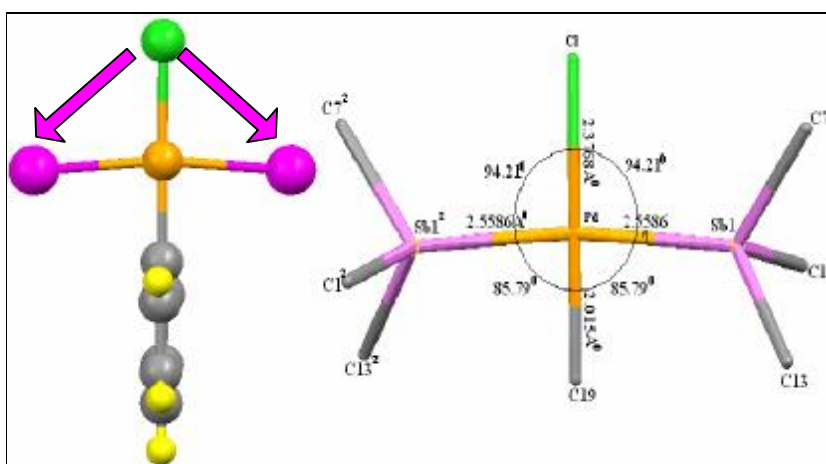


Figure 4: angle et distance du plan carrés.

Notre complexe s'enchaîne tête à queue et en zigzag suivant l'axe **b** figure (5).

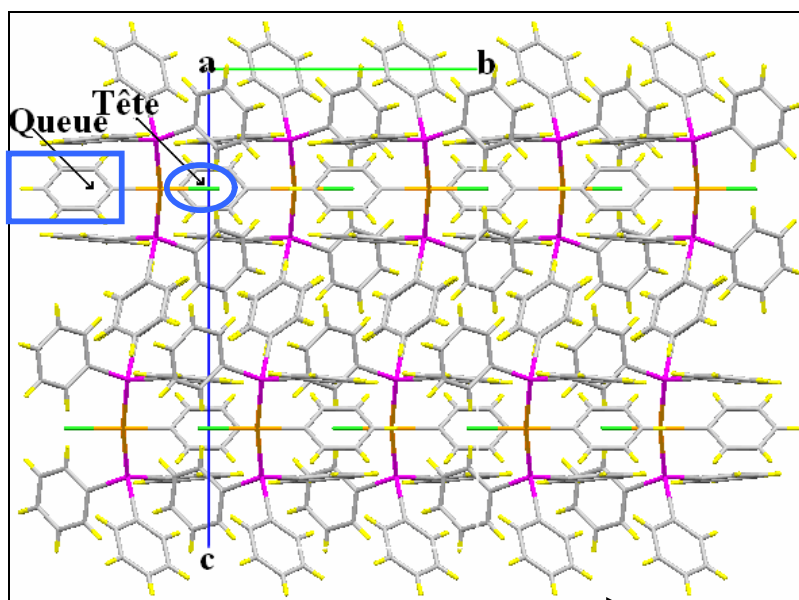


Figure 5: enchaînement suivant *b*.

Les plan- carrés sont parfaitement plans et se développent parallèlement à la rangée [101].

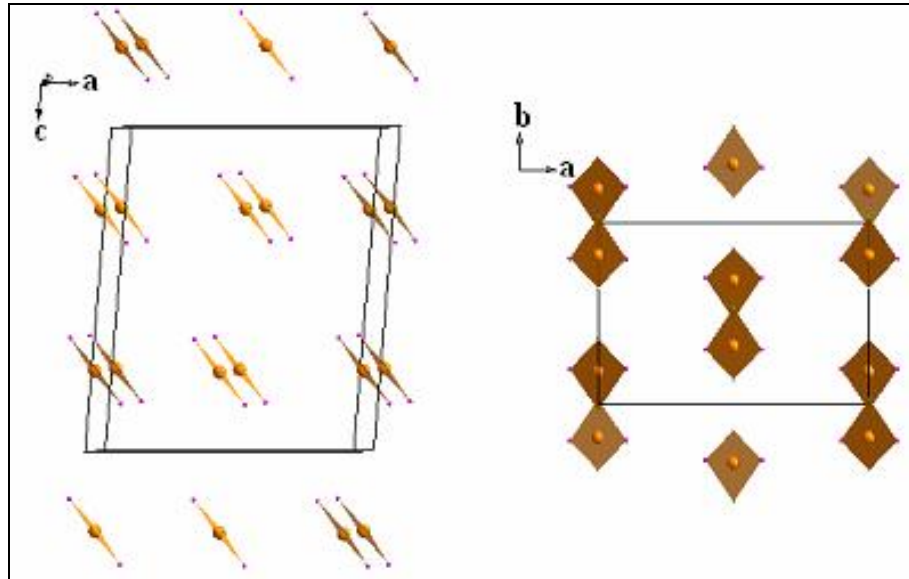


Figure 6: planéité et enchaînement des plan-carrés.

L'enchaînement en zigzag des ces molécules est dû essentiellement à l'action du plan de glissement de type c (figure (7)).

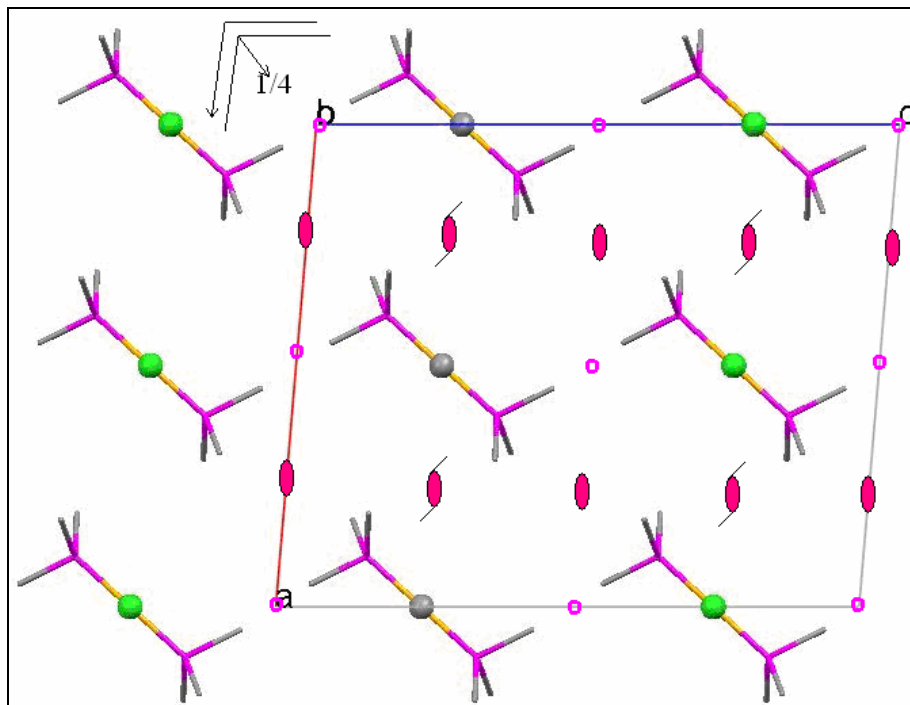


Figure 7: éléments de symétrie

Le tableau ci-dessous regroupe quelques complexes plan-carrés à base de platine et de palladium et leur comparaison avec le $\text{trans-}[\text{PdCl}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)_2]$.

| | | | | |
|---------------|--|---|---|---|
| complexe | [PdCl(Ph)(SbPh ₃) ₂] | [PdCl ₂ (Sb(Ph-Me) ₃) ₂] | [PdCl ₂ (Ph ₂ As-CH ₂ -CH ₂ -AsPh ₂)]·CH ₂ Cl ₂ | [PdCl ₂ (Ph ₂ As-CH ₂ -CH ₂ -AsPh ₂)]·CH ₂ Cl ₂ |
| Système | Monoclinique | Monoclinique | Monoclinique | Orthorhombique |
| GPS | C2/c | P2 ₁ /n | P2 ₁ /c | P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ |
| configuration | trans | trans | <i>cis</i> | <i>cis</i> |
| Pd-Cl(Å) | 2.3768 | 2.301 | 2.334-2.340 | 2.336-2.350 |

La distance Pd-Cl du complexe trans-[PdCl(Ph)(SbPh₃)₂] est supérieur de celle du complexe trans-[PdCl₂(Sb(Ph-Me)₃)₂] car dans ce dernier la répulsion du deux coté de palladium est le même.

IV.3.5. Les liaisons hydrogène

Une seule liaison hydrogène intramoléculaire est observée entre les hydrogènes H8 et H8² et l'atome du chlore cause des charges partielles sur les hydrogènes générés par l'effet mésomère de l'atome d'antimoine.

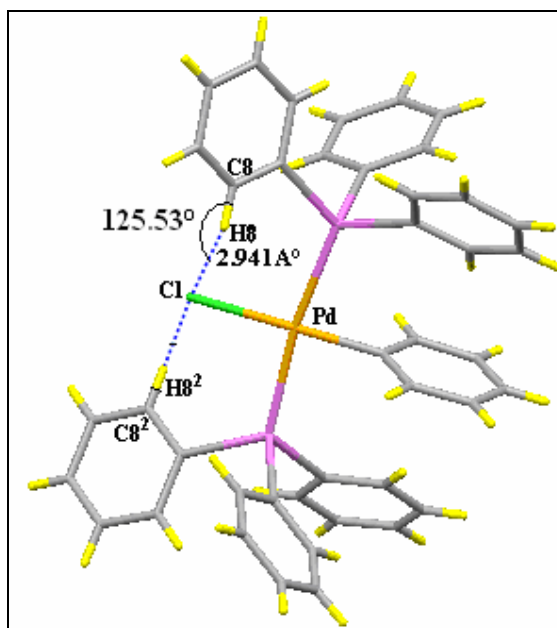


Figure 8 : liaison hydrogène intramoléculaire.

IV.3.6. Conclusion

Par une réaction de substitution on a synthétisé le *trans*-[PdCl(Ph)(SbPh₃)₂].

La résolution structurale par diffraction des rayons X montre qu'il cristallise dans le système Monoclinique avec un groupe d'espace C2/c, et qu'il a une géométrie plan-carrée, où le deux ligands stilbine se coordiné en position trans, a cause de l'encombrement des groupes phényle et les atomes des chlore un des deux Cl de produit de départ est remplacé par un phényle qui se situé perpendiculairement a l'axe des liaisons Pd-Sb.

Le complexe est stable à seize électrons, propriétés habituelles pour les atomes de palladium (II).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] a- Hegedus, L. S. Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules, 2nd ed., University Science Books, Sausalito, **1999**.
b- Transition Metals for Organic Chemistry, 2nd ed. (Eds. Beller, M.; Bolm, C.), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
c- Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions, 2nd ed. (Eds. De Meijere, A.; Diederich, F.), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [2] a- Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis, (Ed. Negishi, E.), Wiley-VCH: Weinheim., Vol 1-2, **2002**.
b- Nicolaou, K. C.; Bulger, P. G.; Sarlah, D. Chem. Rev., 44, **2005**, 4442-4489.
- [3] D. A. Rouag. Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, **2002**.
- [4] a- R. A. Michelin, M. Mozzon, R. Bertani, Coord. Chem. Rev., 147, **1996**, 299.
b- B. N. Storhoff, H. C. Lewis, Jr., Coord. Chem. Rev., 23, **1977**, 1.
- [5] J. R. Doyle, P. E. Slade, H. B. Jonassen, Inorg. Synth., 6, **1960**, 218.
- [6] P. Braunstein, J. Dehand, J. F. Nennig, J. Organometal. Chem., 92, **1975**, 117
- [7] P. Braunstein, J. Dehand, J. F. Nennig, J. Organometal., Chem., **1975**, 92, 117.
- [8] H. H. Eysel, E. Guggolz, M. Kopp, M. L. Ziegler., Anorg. Allg. Chem., **1983**, 499, 31.
- [9] A. Mentès, J. Fawcett ; Inorg. Chim. Acta., 358, **2005**, 1279–1283.
- [10] S. Otto, M. H. Johansson; Inorg. Chim. Acta., 329, **2002**, 135-140.
- [11] Vladimir V. Grushin, Corinne Bensimon, Howard Alper; Inorg. Chem., 33, **1994**, 4804-4806.
- [12] L. J. Farrugia; J. Appl. Cryst., 32, **1999**, 837-838.
- [13] M. N. Burnett; C. K. Johnson; Chemical & Analytical Sciences Division., **1996**.
- [14] P. P. Phadnis, V. K. Jain, B. Varghese, Appl. Organometal. Chem. 16, **2002**, 61.

IV.2. Etude structurale du complexe

cis-[PdCl₂(C₁₂H₁₆N₃O)].1/2THF

IV.4.1. Introduction

Les complexes à base de palladium avec des ligands phosphines ont été les plus communément employés comme catalyseur pour les réactions de synthèse organique. Récemment, les N-hétérocycliques carbènes ont été introduit comme ligands potentiellement efficaces pour ces réactions ^[1]. Néanmoins, ces types de ligands sont sensibles à l'air et l'humidité ou cher ce qui rend leur utilisation difficile. En plus, ces types des composés présentent un danger écologique. Contrairement aux N-hétérocycliques carbènes, la plupart des ligands N,O- ou N,N- bidentates sont de bon marché, faciles à synthétiser et stables.^[2]

Ces dernières années ont vu l'émergence d'un grand nombre de travaux et une classe de catalyseurs très efficaces a pu être développée grâce à l'utilisation des ligands bidentates. De nombreux travaux ont été réalisés avec des ligands bidentates symétriques incluant des études catalytiques avec des ligands N,N- donneurs^[3].

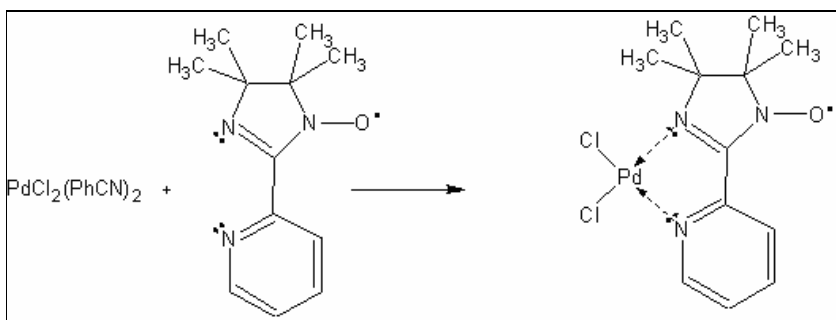
L'application de la catalyse homogène des métaux de transition qui contiennent des ligands hétérocycliques chélates a été développée durant la dernière décade ^[4], parmi ces composés, la 2,2'-bipyridine, la 1,10-phenanthroline ^[5] et l'oxazoline ^[6] ont présentés un intérêt particulier.

Des ligands non symétriques caractérisés par la présence commune d'une pyridine, ont été utilisés pour la synthèse des oléfines polycétoniques, tel que, l'oxazoline ^[7], l'imidazole^[8] et le pyrazole^[9].

IV.4.2. Synthèse

A partir du complexe de départ [PdCl₂(PhCN)₂], on prépare un autre complexe par une réaction de substitution des deux ligands benzonitriles, en utilisant comme ligand le radical 2-(ortho-pyridyle)-4,4,5,5-tetramethyl-imidazoline-1-oxyle^[10], ce ligand se présente sous forme d'une poudre cristalline bleu nuit. Comme notre ligand, possède deux atomes d'azote dans une position qui permet d'être bidentate de ce fait on aura forcément un complexe de configuration *cis* si ce ligand se coordine sur le même atome

de palladium. Le ligand pourrait nous servir de pince pour la rétention de la configuration et les deux ligands restants seront les deux atomes de chlores.



Le produit obtenu dichloro- μ -(N2,N3)-2-(ortho-pyridyle)-4,4,5,5-tetraméthyle-imidazoline-1-oxylepalladium(II) est stable à l'air, il se présente sous forme d'une poudre rouge noir, il est très soluble dans le THF, CH_2Cl_2 , CHCl_3 à froid, le THF et le toluène à chaud, mais il est peu soluble dans l'acétone.

IV.4.3. Etude structurale du complexe *cis*-[PdCl₂(C₁₂H₁₆N₃O)]

Nous avons procédé à la recristallisation de notre complexe par diffusion d'un non solvant (hexane) dans une solution saturée de THF. Plusieurs essais de recristallisation ont été effectués, en vue d'obtenir des monocristaux pour une analyse structurale par diffractions des rayons X.

IV.4.3.1. Détermination et affinement de la structure

L'analyse structurale des cristaux rouges montre que notre composé est un complexe mononucléaire plan carré de configuration *cis*.

Le complexe *cis*-[PdCl₂(C₁₂H₁₆N₃O)], cristallise dans le système monoclinique dans le groupe d'espace **C2/c**.

L'enregistrement des intensités diffractées par un cristal de couleur rouge a été effectué sur un diffractomètre automatique à quatre cercles ENRAF-NONIUS, muni d'un détecteur bidimensionnel CCD, utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène. Les paramètres de la maille ont été affinés par la méthode des moindres carrés. Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrements des intensités diffractées sont regroupées respectivement dans les tableaux (1) et (2).

Tableau 1: Données cristallographiques d'enregistrement du complexe
cis-[PdCl₂C₁₂H₁₆N₃O].1/2THF

| | |
|--------------------------|--|
| Formule chimique | C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O Pd Cl ₂ . 1/2THF |
| Masse moléculaire | 925.09 |
| Système cristallin | Monoclinique |
| Groupe d'espace | C2/c |
| Paramètres de la maille | a= 19.1398 (10) Å b=15.2061(12) Å β=123.415(3) ° c= 13.8291(10) Å |
| Volume | 3359.55(4) |
| Z | 8 |
| d _c | 1.8489g/cm ³ |
| coefficient d'absorption | 1.428cm ⁻¹ |
| F (000) | 1896 |

Tableau 2: Conditions d'enregistrement du complexe *cis-[PdCl₂C₁₂H₁₆N₃O].1/2THF*

| | |
|--------------------------------------|--|
| <i>Conditions d'enregistrement :</i> | |
| Température | 293(2) K |
| Radiation utilisée | Mo Kα (λ=0.71073 Å°) |
| Monochromateur | Lampe de graphite |
| Limite en θ | 2.546 < θ < 25.35 |
| Limites h, k, l | -22 ≤ h ≤ 22 -17 ≤ k ≤ 18 -16 ≤ l ≤ 16 |
| Réflexions collectées | 3065 |
| Réflexions utilisées | 2049 |
| R (int) | 0.0976 |
| R (sigma) | 0.0607 |
| <i>Affinement :</i> | |
| wR2 | 0.1455 |
| R1(all data) | 0.0976 |
| R1(obs data) | 0.0607 |
| Goof | 1.033 |

IV.4.3.2. Description de la structure

La structure a été résolue par les méthodes directes au moyen de l'ensemble des programmes du logiciel WINGX ^[11]. Le complexe cristallise dans le système

monoclinique, il est sous forme mononucléaire avec une géométrie de coordination plan carré, dans laquelle, le radical 2-(ortho -pyridyle)-4,4,5,5-tetraméthyleimidazoline-1-oxyle impose la configuration cis. L'unité asymétrique de cette structure est formée du cis-[PdCl₂ (C₁₂ H₁₆ N₃ O)] et d'une demi molécule de solvant THF, elle est représentée dans la (figure 1). Le nombre de motif (Z = 8 complexes) est montré dans la maille représentée au niveau de la (figure 2).

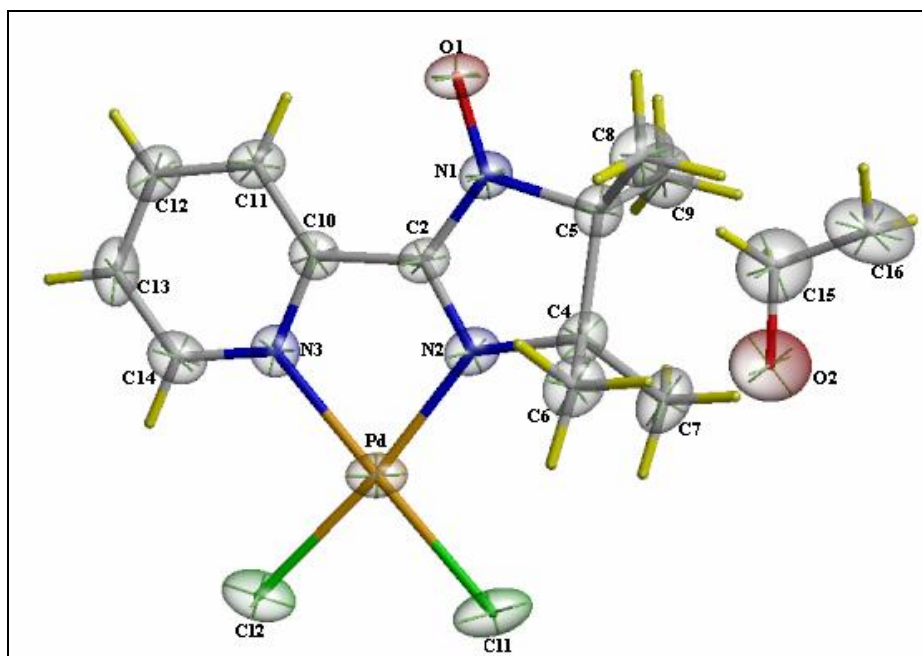


Figure 1: unité asymétrique

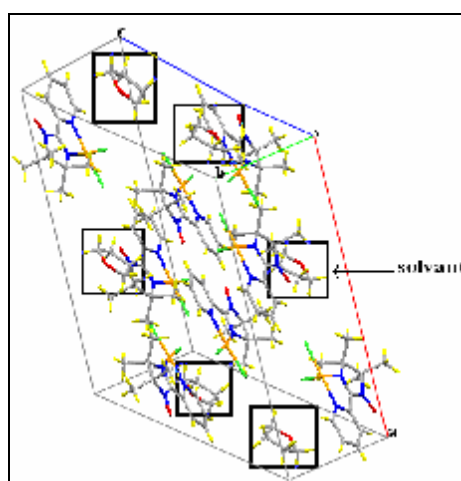


Figure 2: vue en légère perspective de la maille.

Les centres d'inversion générés dans ce groupe d'espace expliquent l'existence d'une demi molécule de solvant appariée avec une molécule du complexe (figure 3).

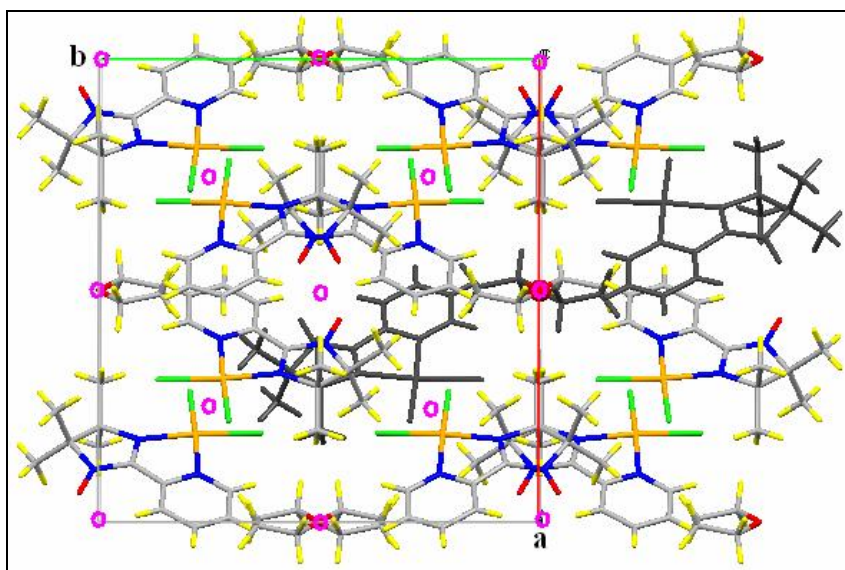


Figure 3: Les centres d'inversion.

Les atomes du métal adoptent la géométrie de coordination plan carré attendue dans les réaction de substitution des ions métallique d^8 . Le ligand radical est lié au métal par les deux atomes d'azote de la pyridine et l'imine voisine.

Les distances Pd-C11, Pd-C12 sont égales à 2.280 (38) et 2.273 (21) Å respectivement et les distances Pd-N3 et Pd-N2 sont égales à 2.053 (79) et 2.038 (56) Å. La chélation du ligand sur l'atome de palladium abaisse, d'une manière significative l'angle N3-Pd1-N1 (79.6°) par rapport à l'angle idéal d'un plan carré 90° .

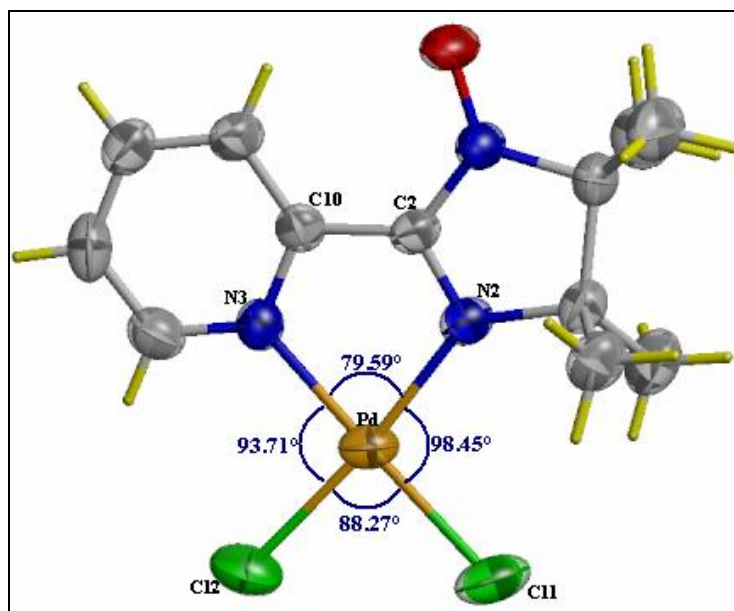
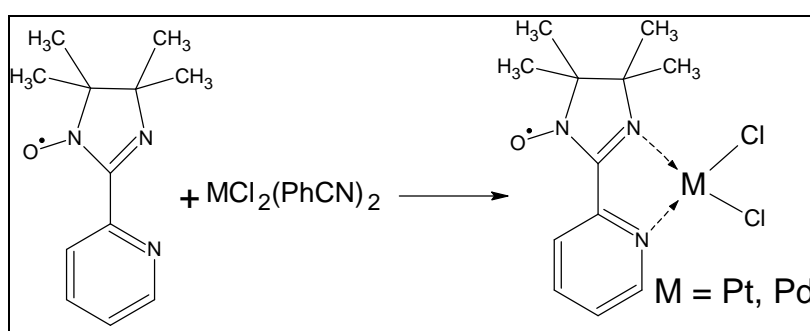


Figure 4: angles du plan-carré du complexes.

Généralement dans les complexes de configuration cis avec des ligands chélate d'arsenic ou de phosphore l'angle Cl-Pd-Cl est supérieure à 90° à cause de la répulsion entre les deux atomes de chlore mais dans notre complexe elle est inférieure (88.27°) ceci est probablement dû à l'encombrement stérique entre l'atome de chlore Cl1 et les groupements méthyles et l'atome de chlore Cl2 et la pyridine.

Suite aux résultats obtenus auparavant, nous présentons une étude comparative entre notre composé et les complexes 2-(ortho-pyridyle)-4,4,5,5-tetraméthyle-imidazole-1-oxyle à base de platine et de palladium préparés et étudiés à basse température et à température ambiante par M. Fettouhi et ses collaborateurs [12].



Les distances interatomiques et les angles du plan carré des deux complexes sont comparables. Le tableau suivant regroupe les données cristallographiques et les propriétés du plan carré des deux complexes.

Tableau 4: distances et angles des complexes

| | cis-[PdCl ₂ C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O].1/2THF | cis-[PdCl ₂ C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O] |
|--------------------------|--|--|
| Formule générale | C ₁₄ H ₂₀ N ₃ O ₂ Cl ₂ Pd | C ₁₂ H ₁₆ N ₃ OCl ₂ Pd |
| Système cristallin | Monoclinique | Monoclinique |
| Groupe d'espace | C2/c | P2 ₁ /n |
| Volume (Å ³) | 3359.55 | 1457.0 |
| Z | 8 | 4 |
| Pd-Cl (Å) | 2.273 – 2.280 | 2.263 – 2.311 |
| Pd-N (Å) | 2.038 – 2.053 | 2.015 – 2.042 |
| Cl-Pd-Cl | 88.27° | 87.95° |
| N-Pd-N | 79.59° | 79.9° |
| Npy-Pd-Cl | 93.71° | 94.30° |
| Nim-Pd-Cl | 98.45° | 97.88° |

Ø Principales différence entre les deux complexes

A cause de la présence d'une demi molécule de solvant dans notre complexe le groupe d'espace a changé de P2₁/n à C2/c.

La structure forme des couches parallèles au plan (101) à une distance de 3.514Å, qui s'arrangent tête à tête et les molécules de solvants s'insèrent entre ces couches (Figure 5).

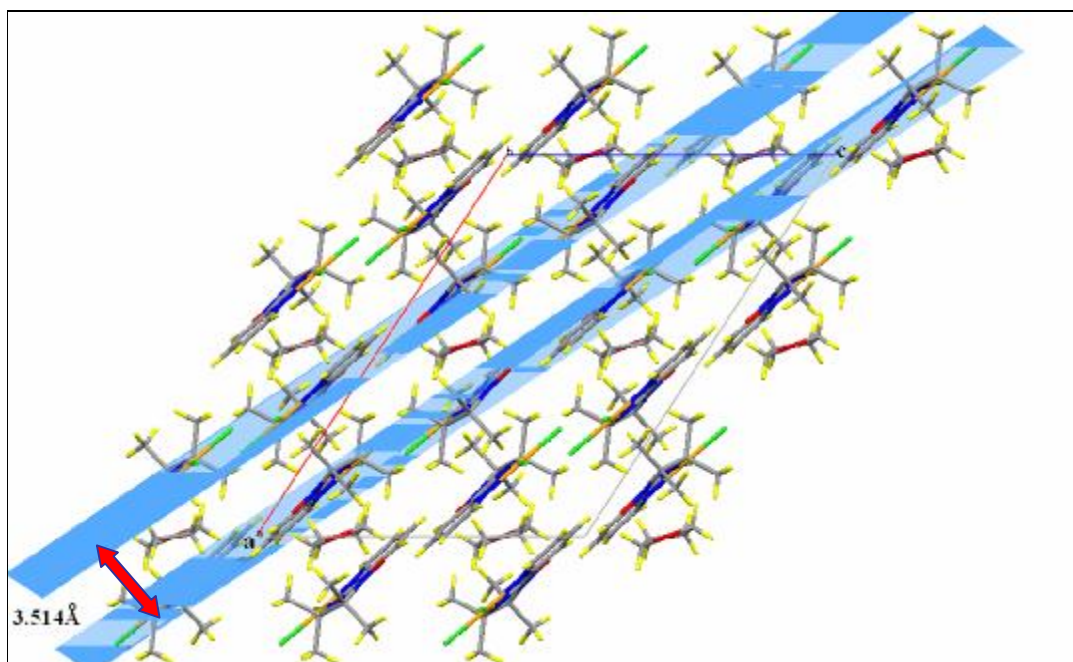


Figure 5: vue de l'enchaînement suivant le plan (ac)

IV.4.4. Les liaisons hydrogène

a- Les liaisons hydrogène intermoléculaires :

La cohésion de l'édifice cristallin dans le plan (101) est assurée par des liaisons hydrogène faibles C-H...O et C-H...Cl qui forment des chaînes de dimères (figure 6). Le tableau suivant regroupe l'ensemble des liaisons hydrogène présentes dans le plan (101).

Tableau 5: Liaisons hydrogène dans le plan (101).

| Atomes | D-H(Å) | D...A(Å) | H...A(Å) | D—H...A (°) |
|----------------------------|--------|----------|----------|-------------|
| C11-H11...O1 ^v | 0.930 | 3.308 | 2.611(8) | 132.11(51) |
| C12-H12 ...O1 ^v | 0.930 | 3.473 | 2.962(5) | 116.09(50) |
| C6-H62...Cl2 ^{iv} | 0.960 | 3.719 | 2.900(3) | 143.92(56) |
| C8-H82...Cl1 ^{iv} | 0.960 | 3.692 | 2.801(3) | 154.81(57) |

Les codes de symétrie: (i) x,y,z; (ii) -x, y, -z+1/2 ; (iii) x+1/2, y+1/2, z ; (iv) -x+1/2, y+1/2, -z+1/2 ; (v) -x, -y, -z ; (vi) x, -y, z-1/2 ; (vii) -x+1/2, -y+1/2, -z ; (viii) x+1/2, -y+1/2, z-1/2.

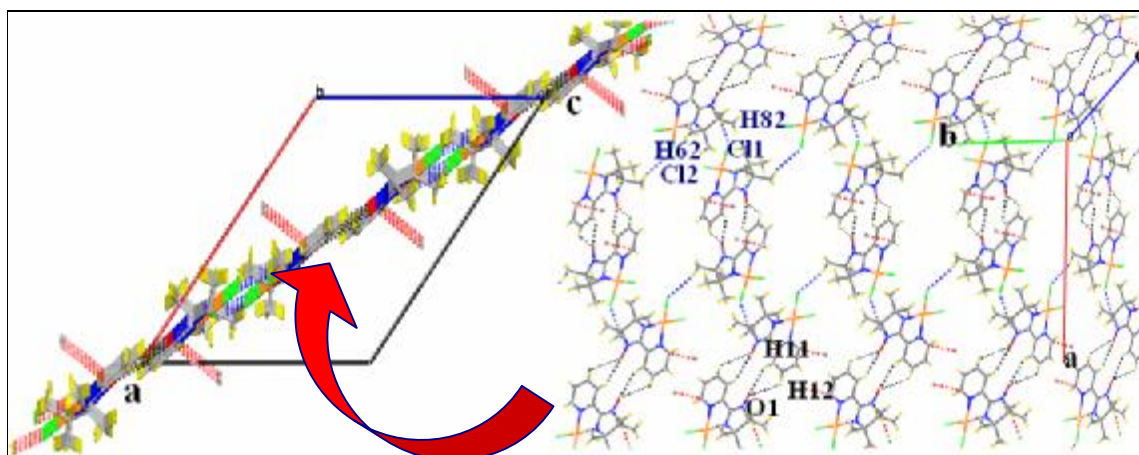


Figure 6: enchaînement des liaisons hydrogène dans le plan (101).

Le lien entre les couches parallèles est assuré par des liaisons hydrogène C-H...O (tableau 6). La première liaison s'établit entre l'atome O2 du solvant et l'atome d'hydrogène H14 de deux molécules parallèles (figure 7-a). La deuxième s'établit entre l'atome d'oxygène O1 de la fonction nitroso avec les deux atomes d'hydrogène H61 et H81 (figure 7-b).

Tableau 6: propriétés des liaisons hydrogène

| Atomes | D-H(Å) | D...A(Å) | H...A(Å) | D-H...A (°) |
|------------------------------|--------|----------|----------|-------------|
| C14-H14...O2 ^{viii} | 0.930 | 3.492 | 2.741(9) | 138.47(43) |
| C6-H61...O1 ⁱⁱ | 0.960 | 3.696 | 2.829(6) | 158.25(59) |
| C8-H81...O1 ⁱⁱ | 0.960 | 3.738 | 2.756(4) | 166.39(55) |

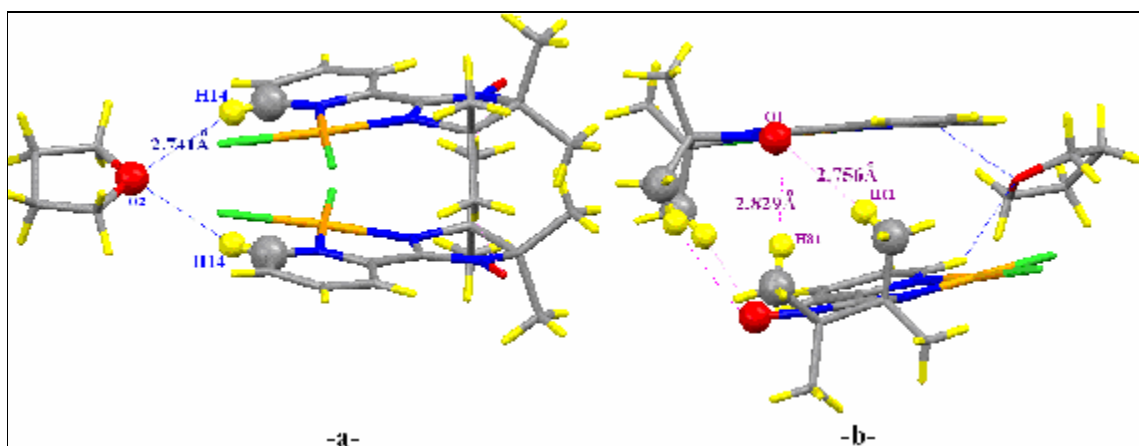


Figure 7: liaisons hydrogène entre les couches.

c- Les liaisons hydrogène intramoléculaires :

Les liaisons hydrogène intramoléculaires dans ce complexe sont C-H...Cl et C-H...O. la première liaison s'établit entre le chlore Cl2 et l'hydrogène H14 d'une part et le Cl1 avec les hydrogènes H63 et H73 d'une autre part, la deuxième liaison s'établit entre l'oxygène de la fonction nitroso O1 et les deux atomes d'hydrogène H11 et H81 (figure (8) et tableau (7)).

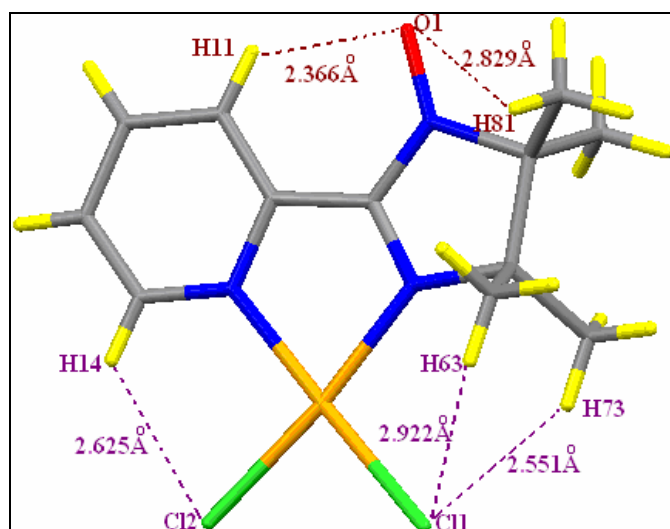


Figure 8: liaisons hydrogène intramoléculaire

Tableau 7: propriétés des liaisons hydrogène intramoléculaires.

| Atomes | D-H(Å) | D...A(Å) | H...A(Å) | D-H...A (°) |
|----------------------------|--------|----------|----------|-------------|
| C7-H73...Cl1 ⁱ | 0.960 | 3.404 | 2.551(2) | 148.09(51) |
| C6-H63...Cl1 ⁱ | 0.960 | 3.689 | 2.922(2) | 137.72(51) |
| C14-H14...Cl2 ⁱ | 0.930 | 3.222 | 2.625(3) | 122.48(58) |
| C11-H11...O1 ⁱ | 0.930 | 2.955 | 2.366(8) | 121.03(51) |
| C8-H81...O1 ⁱⁱ | 0.960 | 3.738 | 2.829(4) | 158.25(55) |

IV.4.5. Conclusion

Par une réaction de substitution des groupement benzonitriles du complexe de départ on a synthétisé le complexe cis dichloro- μ -(N2,N3)2-(ortho-pyridyle)-4,4,5,5-tetraméthyle-imidazoline-1-oxyle palladium(II).

La résolution structurale par diffraction des rayons X montre qu'il cristallise dans le système Monoclinique avec un groupe d'espace C2/c, et que le ligand 2-(ortho-pyridyle)-4,4,5,5-tetraméthyle-imidazoline-1-oxyle est un ligand bidentate qui se coordine avec un atome de palladium par les deux atomes d'azotes, ce qui donne au complexe la configuration cis stable à seize électrons.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **a-** O.Navarro, R.A.Kelly, S.P.Nolan; *J. Am. Chem. Soc.*, 125, **2003**, 16194–16195.
b- J.Yin, M.P.Rainka, X.X.Zhang, S.L.Buchwald; *J. Am. Chem. Soc.*, 124,**2002**, 1162–1163.
- [2] **a-** Z Weng, S.Teo, L. L.Koh, T.S.A.Hor; *Organometallics.*, 23, **2004**, 3603–3609.
b- J. H.Li, W. J.Liu, Y. X.Xie; *J. Org. Chem.*, 70,**2005**, 5409–5412.
c- D.Domin, D.Benito-Garagorri, K.Mereiter, K.Kirchner; *Organometallics.*, 24, **2005**, 3957–3965.
d- T.Mino, Y.Shirae, M.Sakamoto, T.Fujita; *J. Org. Chem.*, 70, **2005**, 2191–2194.
- [3] **a-** B.Milani, E.Alessio, G.Mestroni, E.Zangrando, L.Randaccio, G.Consiglio; *J. Chem. Soc., Dalton Transmm.*; **1996**, 1021-1029.
b- A.C.Gottfried, M.Brookhart; *Macromolecules.*, 36,**2003**, 3085-3100.
c- B.Milani, A.Scarel, E.Zangrando, G.Mestroni, C.Carfagna, B.Binotti; *Inorg. Chem. Acta.*, 350, **2003**, 592-602.
- [4] **a-** A. Togni, L.M. Venanzi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33, **1994**, 497.
b- F. Fache, E. Schulz, M.L. Tammasino, M. Lemaire, *Chem. Rev.*, 100, **2000**, 2159.
- [5] G. Chelucci, R.P. Thummel, *Chem. Rev.*, 102, **2002**, 3129.
- [6] **a-** A.K.Ghosh, P. Mathivanan, J.Cappiello, *Tetrahedron: Asymmetry.*, 9, **1998**, 1.
b- H.A. McManus, P.J. Guiry, *Chem. Rev.*, 104, **2004**, 4151.
- [7] A.Aeby, G.Consiglio; *Inorg. Chim. Acta .*, 45,**1999**, 296.
- [8] **a-** A.Bastero, A.Ruiz, C.Claver, S.Castill'on; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 3009.
b- A.Bastero, C.Claver, A.Ruiz, S.Castill'on, E. Daura, C.Bo, E.Zangrando; *Chem. Eur. J.*, 10,**2004**, 3747.
- [9] A.Bastero, A.Ruiz, J.A.Reina, C.Claver, A.M.Guerrero, F.A.Jal'on, B.R.Manzano; *J. Organo. Chem.*, 619, **2001**, 287
- [10] E. F.Ullman, L.Call, J.H.Osiecki; *J. Org. Chem.*, 35, **1970**, 3623.
- [11] L.J. Farrugia; *J. Appl. Cryst.*, 32, **1999**. 837-838.
- [12] M.Fettouhi ; B. El Ali ; M. Morsy ; St. Golhen ; L. Ouahab; *inorg chem.*, 42, **2003**, 1316-1321.

PARTIE EXPERIMENTALE

VI. PARTIE EXPERIMENTALE

Toutes les synthèses et réactions des complexes plan-carrés présentées dans ce travail, ont été effectuées sous atmosphère inerte.

Les solvants ont été séchés : selon les protocoles décrits en partie théorique.

Les spectres infra rouges ont été enregistrés sur spectrophotomètre Nicolet 210 FT-IR et Shimadzu FT-IR 8201PC.

L'analyse par diffraction a été réalisée sur diffractomètre à quatre cercles KCCD (ENRAF NONIUS).

Toutes les recristallisations ont été faites avec des solvants, fraîchement distillés, par diffusion lente d'un non solvant (hexane) dans une solution de nos complexes dans du toluène, THF, acétone, CH_2Cl_2 ou CHCl_3 . Cette diffusion est effectuée soit à température ambiante soit à -20°C .

Préparation de l'anhydride butanedioique-2,3- $[\mu_2(9,10)$ anthracène]

Dans une fiole maintenue dans un bain du sable et contenant 100 mg ($5.6 \cdot 10^{-4}$ mol) d'anthracène et 55 ($5.6 \cdot 10^{-4}$ mol) de l'anhydride maléique, on ajoute 1.0 mL de xylène. On chauffe à 200°C le mélange à reflux pendant 30 minutes. Alors on refroidit le mélange dans le bain de la glace pendant approximativement 5 minutes. On récupère le solide recristallisé par filtration à vide en utilisant un entonnoir Hirsch et on rince les cristaux avec 1 ml de xylène glacial. Puis qu'on sèche à l'air.

Préparation du 2,3-diméthyle-2,3-dinitrobutane

Dans un ballon tricolis maintenu dans un bain de glace et contenant 46,29ml (0,5mol) de 2-nitropropane, on ajoute pendant 2h, une solution préalablement refroidie issue de la mise en solution de 20g (0,5mol) de soude dans 250ml d'eau. l'agitation est maintenue pendant 2h dans un bain de glace après la fin de l'addition de la soude; on ajoute goutte à goutte pendant 1h (à 0°C) 12,94ml (0,25mol) de brome puis on additionne 100ml d'éthanol absolu, le mélange réactionnel est ensuite porté à reflux pendant 3h. Après refroidissement à température ambiante pendant la nuit le produit est récupéré sous forme de précipité blanc qu'on lave plusieurs fois à l'eau puis qu'on sèche à l'air.

Préparation du produit de départ [PdCl₂(PhCN)₂]

Dans un ballon de 100 cc, on introduit 1 g de PdCl₂ et 50 ml de benzonitrile, après dissolution complète du solide, on chauffe à reflux dans un bain d'huile sous agitation à 110°C (température maintenue par un thermocouple). On laisse sous agitation ½ heure, on obtient une solution limpide jaune. On filtre à chaud dans une fiole, on met le filtrat dans un bain de glace il y a précipitation d'une poudre jaune. On filtre une seconde fois, on lave le produit avec de l'hexane, puis on sèche sous vide.

Recristallisation : toluène/hexane, rendement =80%, T_{fus}=124°C

Préparation du *trans*-[PdCl(Ph)(SbPh₃)₂]

Dans un tube Schlenk de 100 cc, on introduit 0.1 g ($2.6 \cdot 10^{-4}$ moles) de [PdCl₂(PhCN)₂] qu'on dissout dans 30 ml de toluène fraîchement distillé, on obtient une solution limpide marron jaunâtre, on y rajoute une solution de 0.092 g ($5.2 \cdot 10^{-4}$ moles) de (SbPh₃) poudre blanche, dans 5 ml de toluène. Sous agitation et sous atmosphère d'argon à température ambiante. La réaction est instantanée, un précipité blanc se forme. On filtre sous argon puis on lave à l'hexane et on sèche sous vide.

Recristallisation : THF/hexane, CH₂Cl₂/hexane, CHCl₃/hexane, acétone/hexane à température ambiante et à -20°C. Rendement **77.25%**.

Préparation du *cis*-[PdCl₂(C₁₂H₁₆N₃O)]

Dans un tube Schlenk de 100 cc, on introduit 0.05g ($1.3 \cdot 10^{-4}$ moles) de [PdCl₂(PhCN)₂] qu'on dissout dans 30 ml de toluène fraîchement distillé, on obtient une solution limpide marron jaunâtre, on y rajoute une solution de 0.0284g ($1.3 \cdot 10^{-4}$ moles) du radical 2-(ortho-pyridyle)-4,4,5,5-tetraméthyl-imidazoline-1-oxyle dans 5 ml de toluène., On laisse sous agitation et sous atmosphère d'argon à température ambiante une nuit puis on filtre sous argon puis on lave à l'hexane et on sèche sous vide. On obtient une poudre cristallisée de couleur bleu nuit. Toutes les étapes se font à l'abri de la lumière.

Recristallisation : THF/hexane, CH₂Cl₂/hexane, CHCl₃/hexane, acétone/hexane à température ambiante et à -20°C. Rendement **88.57%**.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUTION GENERALE

Dans ce travail nous nous sommes particulièrement intéressés à la synthèse de nouveaux ligands possédant des fonctions oxygéné et azoté et de deux complexes plan carrés à base de palladium en partant du complexe de départ $[\text{PdCl}_2(\text{phCN})_2]$.

Au cours de ce travail, nous avons présenté :

Ø L'étude structurale du ligand **anhydride butanedioique-2,3- $[\mu_2(9,10)$ anthracène]** par diffraction des rayons X. Cette étude montre que ce ligand à une symétrie plan et se présente en conformation éclipsée.

Ø L'étude structurale du ligand **2,3-dimethyle-2,3-dinitrobutane** par diffraction des rayons X. Cette étude montre que ce ligand à une configuration décalé gauche et sa structure est assurée par des liaisons hydrogène faibles.

Ø L'étude structurale du complexe ***trans*- $[\text{PdCl}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)_2]$** par diffraction des rayons X et leur comparaison avec le complexe *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{SbPh}_3)_2]$ et son homologue à base de platine.

Ø L'étude structurale du complexe ***cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O})]$** par diffraction des rayons X montre que ce complexe de forme mononucléaire se coordine au ligand bidentate et montre la présence d'une molécule de solvant THF dans l'édifice cristallin. Le complexe obtenu est de configuration *cis* et il a un compte de 16 électrons.

Nos cristaux sont obtenus par lente diffusion d'hexane dans une solution du produit dans du THF ou du CH_2Cl_2

Vu l'intérêt continuellement croissant, porté aux complexes plan carré de platine et de palladium tant pour leur activité en catalyse, que pour leur utilité pour d'autres synthèses, telles que celle des clusters tétramétalliques du platine et du palladium, nous nous envisageons l'obtention d'autres complexes "plan carré" à ligand plus intéressent tel que : les colorants, les amines...etc.

ANNEXES

ANNEXES I

(Anhydride butanedioique-2,3-[μ_2 (9,10)anthracène])

Tableau 1: Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents.

| Atome | x | y | z | U(eq) [Ang ²] |
|-------|--------------|--------------|--------------|---------------------------|
| O1 | 0.41916(13) | 0.34678(14) | 0.05240(11) | 0.0531(5) |
| O2 | 0.37130(16) | 0.47174(16) | 0.18364(13) | 0.0743(6) |
| O3 | 0.45494(14) | 0.17526(17) | -0.05492(11) | 0.0611(5) |
| C1 | 0.16492(15) | 0.19440(19) | 0.10545(14) | 0.0400(6) |
| C2 | 0.06808(17) | 0.2877(2) | 0.07382(17) | 0.0515(7) |
| C3 | -0.00156(18) | 0.2830(3) | -0.03007(17) | 0.0576(7) |
| C4 | 0.02455(17) | 0.1866(3) | -0.10189(16) | 0.0555(7) |
| C5 | 0.12136(16) | 0.0944(2) | -0.07143(14) | 0.0472(6) |
| C6 | 0.19197(14) | 0.09836(19) | 0.03187(13) | 0.0384(5) |
| C7 | 0.28554(14) | -0.06163(19) | 0.17791(13) | 0.0382(5) |
| C8 | 0.29754(15) | -0.2040(2) | 0.20175(15) | 0.0441(6) |
| C9 | 0.27722(17) | -0.2523(2) | 0.29733(17) | 0.0538(7) |
| C10 | 0.24576(18) | -0.1598(2) | 0.36922(17) | 0.0570(8) |
| C11 | 0.23505(16) | -0.0160(2) | 0.34682(15) | 0.0510(7) |
| C12 | 0.25516(15) | 0.0329(2) | 0.25128(13) | 0.0402(6) |
| C13 | 0.25107(16) | 0.18489(19) | 0.21452(14) | 0.0415(6) |
| C14 | 0.30339(14) | 0.00887(18) | 0.07784(13) | 0.0366(5) |
| C15 | 0.41219(14) | 0.11300(18) | 0.11661(12) | 0.0361(5) |
| C16 | 0.38249(15) | 0.21555(18) | 0.19883(13) | 0.0395(5) |
| C17 | 0.38937(18) | 0.3585(2) | 0.15028(15) | 0.0490(7) |
| C18 | 0.43232(16) | 0.2064(2) | 0.02781(15) | 0.0430(6) |
| H2 | 0.05014 | 0.35286 | 0.12199 | 0.0772 |
| H3 | -0.06648 | 0.34537 | -0.05164 | 0.0864 |
| H4 | -0.02342 | 0.18366 | -0.17125 | 0.0832 |
| H5 | 0.13901 | 0.02993 | -0.12017 | 0.0708 |
| H8 | 0.31913 | -0.26681 | 0.15379 | 0.0661 |
| H9 | 0.28484 | -0.34804 | 0.31336 | 0.0806 |
| H10 | 0.23162 | -0.19378 | 0.43300 | 0.0854 |
| H11 | 0.21461 | 0.04641 | 0.39557 | 0.0766 |
| H13 | 0.23539 | 0.25090 | 0.27039 | 0.0500 |
| H14 | 0.32291 | -0.06021 | 0.02191 | 0.0500 |
| H15 | 0.49410 | 0.06050 | 0.14540 | 0.0500 |
| H16 | 0.44609 | 0.21740 | 0.27180 | 0.0500 |

Tableau 4: facteurs d'agitation thermique anisotropique.

| Atome | U(1,1) | U(2,2) | U(3,3) | U(2,3) | U(1,3) | U(1,2) |
|-------|------------|------------|------------|------------|-----------|------------|
| O1 | 0.0661(9) | 0.0389(8) | 0.0546(8) | 0.0071(6) | 0.0145(6) | 0.0015(6) |
| O2 | 0.1062(13) | 0.0356(9) | 0.0798(11) | -0.0110(8) | 0.0191(9) | 0.0025(8) |
| O3 | 0.0796(10) | 0.0618(10) | 0.0489(8) | 0.0077(7) | 0.0293(7) | 0.0097(8) |
| C1 | 0.0381(9) | 0.0384(10) | 0.0441(10) | -0.0025(7) | 0.0106(7) | 0.0031(7) |
| C2 | 0.0472(10) | 0.0471(12) | 0.0622(12) | 0.0001(9) | 0.0170(9) | 0.0094(8) |
| C3 | 0.0427(10) | 0.0621(14) | 0.0660(14) | 0.0135(10) | 0.0088(9) | 0.0120(9) |
| C4 | 0.0415(10) | 0.0703(15) | 0.0501(11) | 0.0082(10) | 0.0017(8) | -0.0004(9) |
| C5 | 0.0431(9) | 0.0548(12) | 0.0418(10) | -0.0015(8) | 0.0060(7) | -0.0017(8) |
| C6 | 0.0368(8) | 0.0375(10) | 0.0403(9) | -0.0018(7) | 0.0080(7) | -0.0012(7) |
| C7 | 0.0364(8) | 0.0367(10) | 0.0402(9) | -0.0014(7) | 0.0062(7) | 0.0001(7) |
| C8 | 0.0387(9) | 0.0392(11) | 0.0527(11) | 0.0013(8) | 0.0075(8) | -0.0002(7) |
| C9 | 0.0454(10) | 0.0500(12) | 0.0650(13) | 0.0178(10) | 0.0111(9) | 0.0016(9) |
| C10 | 0.0532(12) | 0.0661(15) | 0.0532(12) | 0.0187(10) | 0.0158(9) | 0.0007(10) |
| C11 | 0.0482(10) | 0.0647(14) | 0.0425(10) | 0.0014(9) | 0.0152(8) | 0.0040(9) |
| C12 | 0.0393(9) | 0.0439(11) | 0.0371(9) | -0.0013(7) | 0.0085(7) | 0.0009(7) |
| C13 | 0.0475(10) | 0.0392(10) | 0.0383(10) | -0.0079(7) | 0.0110(7) | 0.0056(8) |
| C14 | 0.0399(9) | 0.0336(9) | 0.0363(9) | -0.0057(7) | 0.0092(7) | 0.0024(7) |
| C15 | 0.0374(9) | 0.0341(9) | 0.0362(9) | 0.0004(7) | 0.0074(7) | 0.0035(7) |
| C16 | 0.0444(9) | 0.0340(10) | 0.0376(9) | -0.0042(7) | 0.0045(7) | -0.0003(7) |
| C17 | 0.0552(11) | 0.0379(12) | 0.0505(11) | -0.0058(8) | 0.0053(8) | 0.0002(8) |
| C18 | 0.0429(9) | 0.0417(11) | 0.0439(10) | 0.0023(8) | 0.0093(8) | 0.0044(8) |

Tableau 5 : Distances interatomiques.

| Atomes | Distance (Å) | Atomes | Distance (Å) |
|---------|--------------|---------|--------------|
| O1 -C17 | 1.383(2) | C12-C13 | 1.513(3) |
| O1-C18 | 1.383(2) | C13-C16 | 1.566(3) |
| O2 -C17 | 1.191(2) | C14-C15 | 1.561(2) |
| O3-C18 | 1.189(2) | C15-C16 | 1.531(2) |
| C1-C2 | 1.388(3) | C15-C18 | 1.505(2) |
| C1-C6 | 1.398(2) | C16-C17 | 1.501(3) |
| C1-C13 | 1.512(2) | C2-H2 | 0.9300 |
| C2-C3 | 1.384(3) | C3-H3 | 0.9300 |
| C3-C4 | 1.380(3) | C4-H4 | 0.9300 |
| C4-C5 | 1.380(3) | C5-H5 | 0.9300 |
| C5-C6 | 1.382(2) | C8-H8 | 0.9300 |
| C6-C14 | 1.515(2) | C9-H9 | 0.9300 |
| C7-C8 | 1.383(3) | C10-H10 | 0.9300 |
| C7-C12 | 1.401(2) | C11-H11 | 0.9300 |
| C7-C14 | 1.506(2) | C13-H13 | 1.0000 |
| C8-C9 | 1.382(3) | C14-H14 | 1.0300 |
| C9-C10 | 1.380(3) | C15-H15 | 1.0400 |
| C10-C11 | 1.392(3) | C16-H16 | 1.0400 |
| C11-C12 | 1.382(3) | | |

Tableau 6 : Angles des liaisons correspondantes.

| Atomes | Angle de liaison (°) | Atomes | Angle de liaison (°) |
|-------------|----------------------|-------------|----------------------|
| C17-O1-C18 | 110.35(14) | C14-C15-C18 | 112.00(13) |
| C2-C1-C6 | 119.72(17) | C16-C15-C18 | 104.41(14) |
| C2-C1-C13 | 126.84(17) | C13-C16-C15 | 109.70(14) |
| C6-C1-C13 | 113.43(15) | C13-C16-C17 | 111.31(15) |
| C1-C2-C3 | 119.43(19) | C15-C16-C17 | 104.09(14) |
| C2-C3-C4 | 120.6(2) | O1-C17-O2 | 119.98(18) |
| C3-C4-C5 | 120.40(19) | O1-C17-C16 | 110.76(15) |
| C4-C5-C6 | 119.65(17) | O2-C17-C16 | 129.25(18) |
| C1-C6-C5 | 120.23(16) | O1-C18-O3 | 120.04(18) |
| C1-C6-C14 | 113.00(14) | O1-C18-C15 | 110.38(15) |
| C5-C6-C14 | 126.76(16) | O3-C18-C15 | 129.58(18) |
| C8-C7-C12 | 120.01(16) | C1-C2-H2 | 120.00 |
| C8-C7-C14 | 126.65(16) | C3-C2-H2 | 120.00 |
| C12-C7-C14 | 113.34(15) | C2-C3-H3 | 120.00 |
| C7-C8-C9 | 119.54(17) | C4-C3-H3 | 120.00 |
| C8-C9-C10 | 120.63(18) | C3-C4-H4 | 120.00 |
| C9-C10-C11 | 120.38(19) | C5-C4-H4 | 120.00 |
| C10-C11-C12 | 119.23(18) | C4-C5-H5 | 120.00 |
| C7-C12-C11 | 120.19(17) | C6-C5-H5 | 120.00 |
| C7-C12-C13 | 113.05(15) | C7-C8-H8 | 120.00 |
| C11-C12-C13 | 126.74(16) | C9-C8-H8 | 120.00 |
| C1-C13-C12 | 108.28(14) | C8-C9-H9 | 120.00 |
| C1-C13-C16 | 106.78(14) | C10-C9-H9 | 120.00 |
| C12-C13-C16 | 104.86(14) | C9-C10-H10 | 120.00 |
| C6-C14-C7 | 108.61(13) | C11-C10-H10 | 120.00 |
| C6-C14-C15 | 106.67(14) | C10-C11-H11 | 120.00 |
| C7-C14-C15 | 104.95(13) | C12-C11-H11 | 120.00 |
| C14-C15-C16 | 109.93(13) | C1-C13-H13 | 117.00 |
| C12-C13-H13 | 112.00 | C16-C15-H15 | 112.00 |
| C16-C13-H13 | 108.00 | C18-C15-H15 | 106.00 |
| C6-C14-H14 | 112.00 | C13-C16-H16 | 111.00 |
| C7-C14-H14 | 114.00 | C15-C16-H16 | 115.00 |
| C15-C14-H14 | 110.00 | C17-C16-H16 | 106.00 |
| C14-C15-H15 | 112.00 | | |

Tableau 7: Angles de torsion (°)

| Atomes | Angles torsion (°) | Atomes | Angles torsion (°) |
|----------------|--------------------|----------------|--------------------|
| C18-O1-C17-O2 | -178.11(19) | C14-C7-C12-C13 | -1.8(2) |
| C18-O1-C17-C16 | 0.7(2) | C8-C7-C14-C6 | 128.30(18) |
| C17-O1-C18-O3 | 178.08(18) | C8-C7-C14-C15 | -117.92(18) |
| C17-O1-C18-C15 | -1.1(2) | C12-C7-C14-C6 | -52.43(19) |
| C6-C1-C2-C3 | 0.9(3) | C12-C7-C14-C15 | 61.35(17) |
| C13-C1-C2-C3 | 179.44(19) | C7-C8-C9-C10 | -0.3(3) |
| C2-C1-C6-C5 | -1.2(3) | C8-C9-C10-C11 | -0.6(3) |
| C2-C1-C6-C14 | 177.47(16) | C9-C10-C11-C12 | 0.6(3) |
| C13-C1-C6-C5 | -179.93(17) | C10-C11-C12-C7 | 0.2(3) |

| | | | |
|-----------------|-------------|-----------------|-------------|
| C13-C1-C6-C14 | -1.3(2) | C10-C11-C12-C13 | -178.24(18) |
| C2-C1-C13-C12 | 128.61(19) | C7-C12-C13-C1 | 54.52(19) |
| C2-C1-C13-C16 | -119.0(2) | C7-C12-C13-C16 | -59.19(18) |
| C6-C1-C13-C12 | -52.8(2) | C11-C12-C13-C1 | -126.92(19) |
| C6-C1-C13-C16 | 59.69(19) | C11-C12-C13-C16 | 119.36(19) |
| C1-C2-C3-C4 | 0.0(3) | C1-C13-C16-C15 | -55.82(17) |
| C2-C3-C4-C5 | -0.7(4) | C1-C13-C16-C17 | 58.84(18) |
| C3-C4-C5-C6 | 0.4(3) | C12-C13-C16-C15 | 58.94(17) |
| C4-C5-C6-C1 | 0.5(3) | C12-C13-C16-C17 | 173.60(14) |
| C4-C5-C6-C14 | -177.90(18) | C6-C14-C15-C16 | 58.00(16) |
| C1-C6-C14-C7 | 54.22(19) | C6-C14-C15-C18 | -57.59(17) |
| C1-C6-C14-C15 | -58.42(18) | C7-C14-C15-C16 | -57.13(17) |
| C5-C6-C14-C7 | -127.24(19) | C7-C14-C15-C18 | -172.72(14) |
| C5-C6-C14-C15 | 120.12(19) | C14-C15-C16-C13 | -1.61(18) |
| C12-C7-C8-C9 | 1.2(3) | C14-C15-C16-C17 | -120.80(15) |
| C14-C7-C8-C9 | -179.61(17) | C18-C15-C16-C13 | 118.70(15) |
| C8-C7-C12-C11 | -1.1(3) | C18-C15-C16-C17 | -0.50(17) |
| C8-C7-C12-C13 | 177.55(16) | C14-C15-C18-O1 | 119.86(16) |
| C14-C7-C12-C11 | 179.57(16) | C14-C15-C18-O3 | -59.2(3) |
| C16-C15-C18-O1 | 0.95(19) | C13-C16-C17 -O2 | 60.5(3) |
| C16 -C15-C18-O3 | -178.1(2) | C15-C16-C17-O1 | -0.1(2) |
| C13-C16-C17-O1 | -118.19(17) | C15-C16-C17-O2 | 178.6(2) |

Tableau 8: Distances intermoléculaires les plus courtes relativement à la molécule

| At(1) . At(2) | d(A°) | At(1) . At(2) | d(A°) |
|---------------|----------|---------------|----------|
| O1.C1 | 3.413(2) | C14.O3 | 3.301(2) |
| O1.C11 | 3.363(2) | C15.O3 | 3.298(2) |
| O2.C8 | 3.205(2) | C15.O2 | 3.379(2) |
| O2.C9 | 3.290(3) | C16.O3 | 3.254(2) |
| O2.C15 | 3.379(2) | C17.C6 | 3.428(3) |
| O3.C14 | 3.301(2) | C17.C2 | 3.581(3) |
| O3.C16 | 3.254(2) | C18.C9 | 3.531(3) |
| O3.C15 | 3.298(2) | C18.C5 | 3.593(3) |
| O1.H11 | 2.8700 | C18.C1 | 3.387(3) |
| O2.H8 | 2.5500 | C5.H13 | 3.0300 |
| O2.H15 | 2.5100 | C8.H16 | 2.9200 |
| O2.H9 | 2.7200 | C8.H4 | 3.0200 |
| O3.H14 | 2.6700 | C9.H15 | 3.0700 |
| O3.H15 | 2.6400 | C9.H4 | 3.0100 |
| O3.H16 | 2.4300 | H4.C8 | 3.0200 |
| C1.O1 | 3.413(2) | H4.C9 | 3.0100 |
| C1.C18 | 3.387(3) | H5.H14 | 2.5700 |
| C2.C17 | 3.581(3) | H8.O2 | 2.5500 |
| C4.C7 | 3.596(3) | H8.H14 | 2.6000 |
| C4.C8 | 3.554(3) | H8.H16 | 2.6000 |
| C5.C18 | 3.593(3) | H9.O2 | 2.7200 |
| C6.C17 | 3.428(3) | H9.H15 | 2.5700 |
| C7.C4 | 3.596(3) | H11.H13 | 2.5700 |

| | | | | |
|--------|----------|--|---------|--------|
| C8.O2 | 3.205(2) | | H11.O1 | 2.8700 |
| C8.C4 | 3.554(3) | | H13.H11 | 2.5700 |
| C9.O2 | 3.290(3) | | H13.C5 | 3.0300 |
| C9.C18 | 3.531(3) | | H14.H5 | 2.5700 |
| C11.O1 | 3.363(2) | | H14.H8 | 2.6000 |
| H14.O3 | 2.6700 | | H15.O3 | 2.6400 |
| H15.O2 | 2.5100 | | H16.C8 | 2.9200 |
| H15.C9 | 3.0700 | | H16.H8 | 2.6000 |
| H15.H9 | 2.5700 | | H16.O3 | 2.4300 |

ANNEXES II

2,3-dimethyl-2,3-dinitrobutane

Tableau 3: Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents.

| Atome | x | y | z | U(eq) [Ang ²] |
|-------|-----------|-----------|-------------|---------------------------|
| O11 | 0.3265(3) | 0.3430(2) | 0.15663(15) | 0.0870(6) |
| O12 | 0.6847(3) | 0.5119(3) | 0.12776(14) | 0.0812(6) |
| O21 | 0.8648(3) | 0.6542(3) | 0.36810(17) | 0.0980(7) |
| O22 | 1.0624(2) | 1.0252(3) | 0.36460(16) | 0.0901(6) |
| N1 | 0.5147(2) | 0.5206(2) | 0.15403(11) | 0.0494(4) |
| N2 | 0.8719(2) | 0.8395(2) | 0.35229(11) | 0.0531(4) |
| C1 | 0.6717(4) | 1.0848(3) | 0.35213(15) | 0.0637(6) |
| C2 | 0.6236(2) | 0.8343(2) | 0.31584(11) | 0.0403(4) |
| C3 | 0.5414(2) | 0.7678(2) | 0.18510(11) | 0.0393(4) |
| C4 | 0.2885(3) | 0.7409(3) | 0.14223(16) | 0.0631(6) |
| C5 | 0.7250(3) | 0.9398(3) | 0.12528(15) | 0.0604(5) |
| C6 | 0.4484(3) | 0.6576(3) | 0.37708(15) | 0.0649(6) |
| H11 | 0.51906 | 1.08585 | 0.33507 | 0.0954 |
| H12 | 0.78371 | 1.19508 | 0.31315 | 0.0954 |
| H13 | 0.74273 | 1.13139 | 0.43103 | 0.0954 |
| H41 | 0.17456 | 0.63150 | 0.18078 | 0.0946 |
| H42 | 0.23166 | 0.68051 | 0.06367 | 0.0946 |
| H43 | 0.29946 | 0.89364 | 0.15519 | 0.0946 |
| H51 | 0.67282 | 0.87727 | 0.04700 | 0.0905 |
| H52 | 0.73370 | 1.09183 | 0.13595 | 0.0905 |
| H53 | 0.88474 | 0.95892 | 0.15503 | 0.0905 |
| H61 | 0.41606 | 0.49996 | 0.35199 | 0.0973 |
| H62 | 0.52161 | 0.70063 | 0.45584 | 0.0973 |
| H63 | 0.29645 | 0.66014 | 0.36221 | 0.0973 |

Tableau 4: facteurs d'agitation thermique anisotropique

| Atome | U(1,1) | U(2,2) | U(3,3) | U(2,3) | U(1,3) | U(1,2) |
|-------|------------|-----------|------------|------------|-------------|-----------|
| O11 | 0.0790(10) | 0.0363(6) | 0.1205(13) | -0.0012(6) | 0.0374(9) | 0.0063(6) |
| O12 | 0.0764(9) | 0.0729(8) | 0.1107(12) | -0.0044(8) | 0.0275(8) | 0.0498(8) |
| O21 | 0.0943(11) | 0.0779(9) | 0.1292(14) | -0.0031(9) | -0.0187(10) | 0.0663(9) |

| | | | | | | |
|-----|------------|------------|------------|------------|-----------|-----------|
| O22 | 0.0421(7) | 0.0853(10) | 0.1164(13) | 0.0144(9) | 0.0031(7) | 0.0174(7) |
| N1 | 0.0528(7) | 0.0386(6) | 0.0519(7) | 0.0000(5) | 0.0109(5) | 0.0205(6) |
| N2 | 0.0494(7) | 0.0573(7) | 0.0521(7) | -0.0026(6) | 0.0006(5) | 0.0314(6) |
| C1 | 0.0822(12) | 0.0511(9) | 0.0642(10) | -0.0058(7) | 0.0071(9) | 0.0433(9) |
| C2 | 0.0411(7) | 0.0386(6) | 0.0446(7) | 0.0039(5) | 0.0085(5) | 0.0234(5) |
| C3 | 0.0385(7) | 0.0337(6) | 0.0449(7) | 0.0048(5) | 0.0087(5) | 0.0181(5) |
| C4 | 0.0520(9) | 0.0764(11) | 0.0639(10) | 0.0053(8) | 0.0006(7) | 0.0396(9) |
| C5 | 0.0675(10) | 0.0493(8) | 0.0559(9) | 0.0160(7) | 0.0234(8) | 0.0192(8) |
| C6 | 0.0697(11) | 0.0734(11) | 0.0559(9) | 0.0219(8) | 0.0277(8) | 0.0338(9) |

Tableau 5: Distances interatomiques.

| Atomes | Distance (Å) | Atomes | Distance (Å) |
|--------|--------------|--------|--------------|
| O11-N1 | 1.2041(19) | C1-H12 | 0.9600 |
| O12-N1 | 1.213(3) | C1-H13 | 0.9600 |
| O21-N2 | 1.206(2) | C4-H41 | 0.9600 |
| O22-N2 | 1.203(2) | C4-H42 | 0.9600 |
| N1-C3 | 1.5457(17) | C4-H43 | 0.9600 |
| N2-C2 | 1.546(2) | C5-H51 | 0.9600 |
| C1-C2 | 1.524(2) | C5-H52 | 0.9600 |
| C2-C3 | 1.5713(19) | C5-H53 | 0.9600 |
| C2-C6 | 1.516(2) | C6-H61 | 0.9600 |
| C3-C4 | 1.521(3) | C6-H62 | 0.9600 |
| C3-C5 | 1.517(2) | C6-H63 | 0.9600 |
| C1-H11 | 0.9600 | | |

Tableau 6: Angles correspondants.

| Atomes | Angle de liaison (°) | Atomes | Angle de liaison (°) |
|------------|----------------------|------------|----------------------|
| O11-N1-O12 | 122.05(16) | H11-C1-H12 | 109.00 |
| O11-N1-C3 | 119.19(15) | H11-C1-H13 | 109.00 |
| O12-N1-C3 | 118.76(13) | H12-C1-H13 | 109.00 |
| O21-N2-O22 | 122.71(17) | C3-C4-H41 | 109.00 |
| O21-N2-C2 | 117.65(14) | C3-C4-H42 | 109.00 |
| O22-N2-C2 | 119.64(13) | C3-C4-H43 | 109.00 |
| N2-C2-C1 | 107.16(13) | H41-C4-H42 | 109.00 |
| N2-C2-C3 | 106.83(11) | H41-C4-H43 | 109.00 |
| N2-C2-C6 | 106.84(12) | H42-C4-H43 | 109.00 |
| C1-C2-C3 | 110.39(11) | C3-C5-H51 | 109.00 |
| C1-C2-C6 | 110.30(14) | C3-C5-H52 | 109.00 |
| C3-C2-C6 | 114.92(11) | C3-C5-H53 | 109.00 |
| N1-C3-C2 | 107.58(10) | H51-C5-H52 | 109.00 |
| N1-C3-C4 | 106.79(11) | H51-C5-H53 | 109.00 |
| N1-C3-C5 | 106.86(12) | H52-C5-H53 | 109.00 |
| C2-C3-C4 | 110.49(12) | C2-C6-H61 | 109.00 |
| C2-C3-C5 | 114.24(11) | C2-C6-H62 | 109.00 |
| C4-C3-C5 | 110.51(13) | C2-C6-H63 | 109.00 |
| C2-C1-H11 | 109.00 | H61-C6-H62 | 109.00 |

| | | | | |
|-----------|--------|--|------------|--------|
| C2-C1-H12 | 109.00 | | H61-C6-H63 | 109.00 |
| C2-C1-H13 | 109.00 | | H62-C6-H63 | 109.00 |

Tableau 7: Angles de torsion (°)

| Atomes | Angles torsion (°) |
|--------------|--------------------|
| O11-N1-C3-C2 | 82.88(17) |
| O11-N1-C3-C4 | -35.74(19) |
| O11-N1-C3-C5 | -154.02(16) |
| O12-N1-C3-C2 | -97.10(16) |
| O12-N1-C3-C4 | 144.27(16) |
| O12-N1-C3-C5 | 25.99(19) |
| O21-N2-C2-C1 | 154.52(16) |
| O21-N2-C2-C3 | -87.16(17) |
| O21-N2-C2-C6 | 36.30(19) |
| O22-N2-C2-C1 | -24.90(19) |
| O22-N2-C2-C3 | 93.42(16) |
| O22-N2-C2-C6 | -143.12(16) |
| N2-C2-C3-N1 | 59.70(12) |
| N2-C2-C3-C4 | 175.92(11) |
| N2-C2-C3-C5 | -58.74(15) |
| C1-C2-C3-N1 | 175.89(14) |
| C1-C2-C3-C4 | -67.89(17) |
| C1-C2-C3-C5 | 57.44(19) |
| C6-C2-C3-N1 | -58.60(16) |
| C6-C2-C3-C4 | 57.62(16) |
| C6-C2-C3-C5 | -177.05(14) |

Tableau 8: Distances intermoléculaires

| At(1).At(2) | d (Å) | At(1) . At(2) | d (Å) |
|-------------|----------|---------------|------------|
| O11.C5 | 3.371(3) | O22.H13 | 2.6900 |
| O11.C6 | 3.051(2) | O22.H53 | 2.5500 |
| O12.N2 | 3.060(2) | O22.H61 | 2.8400 |
| O12.C4 | 3.355(3) | O22.H62 | 2.8300 |
| O12.O21 | 2.903(3) | N1.O21 | 2.906(2) |
| O21.C1 | 3.256(2) | N1.N2 | 2.8879(18) |
| O21.O12 | 2.903(3) | N2.O12 | 3.060(2) |
| O21.N1 | 2.906(2) | N2.N1 | 2.8879(18) |
| O22.C5 | 3.163(3) | N1.H61 | 2.6300 |
| O11.H61 | 2.4200 | N2.H53 | 2.6000 |
| O11.H51 | 2.8300 | C1.O21 | 3.256(2) |
| O11.H53 | 2.7100 | C4.O12 | 3.355(3) |
| O11.H43 | 2.8300 | C5.O22 | 3.163(3) |
| O11.H41 | 2.5100 | C5.O11 | 3.371(3) |
| O11.H42 | 2.7800 | C6.O11 | 3.051(2) |
| O12.H52 | 2.8900 | C1.H43 | 2.7900 |
| O12.H51 | 2.8800 | C1.H52 | 2.7700 |
| O12.H53 | 2.5100 | C4.H63 | 2.7900 |
| O12.H42 | 2.8700 | C4.H11 | 2.8000 |
| O12.H51 | 2.6400 | C5.H12 | 2.6400 |
| O12.H41 | 2.7600 | C6.H41 | 2.6600 |

| | | | |
|---------|--------|---------|--------|
| O21.H12 | 2.7800 | H11.O22 | 2.8400 |
| O21.H61 | 2.5000 | H11.C4 | 2.8000 |
| O21.H63 | 2.7500 | H11.H43 | 2.3100 |
| O21.H13 | 2.8900 | H11.H63 | 2.4900 |
| O21.H62 | 2.7400 | H12.O21 | 2.7800 |
| O22.H11 | 2.8400 | H12.O22 | 2.5100 |
| O22.H12 | 2.5100 | H12.C5 | 2.6400 |
| H12.H52 | 2.1800 | H52.O12 | 2.8900 |
| H13.O22 | 2.6900 | H52.C1 | 2.7700 |
| H13.H62 | 2.5100 | H52.H12 | 2.1800 |
| H13.O21 | 2.8900 | H52.H43 | 2.4900 |
| H41.O11 | 2.5100 | H53.O11 | 2.7100 |
| H41.O12 | 2.7600 | H53.O12 | 2.5100 |
| H41.C6 | 2.6600 | H53.O22 | 2.5500 |
| H41.H63 | 2.2000 | H53.N2 | 2.6000 |
| H42.O11 | 2.7800 | H61.O11 | 2.4200 |
| H42.H51 | 2.5200 | H61.O21 | 2.5000 |
| H42.O12 | 2.8700 | H61.O22 | 2.8400 |
| H43.O11 | 2.8300 | H61.N1 | 2.6300 |
| H43.C1 | 2.7900 | H62.O21 | 2.7400 |
| H43.H11 | 2.3100 | H62.H13 | 2.5100 |
| H43.H52 | 2.4900 | H62.O22 | 2.8300 |
| H51.O12 | 2.6400 | H63.O21 | 2.7500 |
| H51.H42 | 2.5200 | H63.C4 | 2.7900 |
| H51.O11 | 2.8300 | H63.H11 | 2.4900 |
| H51.O12 | 2.8800 | H63.H41 | 2.2000 |

ANNEXES II

Trans-[PdCl(Ph)(SbPh₃)₂]

Tableau 3: Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents.

| Atome | x | y | z | U(eq) |
|-------|------------|-------------|-------------|------------|
| Sb1 | 0.39567(1) | 0.30263(2) | 0.14846(1) | 0.0573(1) |
| Pd | 1/2 | 0.31943(4) | 1/4 | 0.0533(1) |
| Cl | 1/2 | 0.53195(15) | 1/4 | 0.0872(6) |
| C1 | 0.4520(2) | 0.2687(4) | 0.0581(2) | 0.0619(12) |
| C2 | 0.5087(3) | 0.3460(5) | 0.0388(3) | 0.0793(16) |
| C3 | 0.5479(3) | 0.3237(6) | -0.0195(3) | 0.102(2) |
| C4 | 0.5299(4) | 0.2250(7) | -0.0572(3) | 0.107(3) |
| C5 | 0.4750(5) | 0.1481(7) | -0.0375(3) | 0.129(3) |
| C6 | 0.4347(4) | 0.1689(5) | 0.0191(3) | 0.108(2) |
| C7 | 0.3197(2) | 0.4496(3) | 0.11916(19) | 0.0595(11) |
| C8 | 0.3015(3) | 0.5324(4) | 0.1663(2) | 0.0706(14) |
| C9 | 0.2486(3) | 0.6252(5) | 0.1497(3) | 0.0850(17) |
| C10 | 0.2150(3) | 0.6373(5) | 0.0854(3) | 0.0901(19) |
| C11 | 0.2326(3) | 0.5576(5) | 0.0380(3) | 0.0857(19) |
| C12 | 0.2846(2) | 0.4617(4) | 0.0536(2) | 0.0736(14) |
| C13 | 0.3068(2) | 0.1654(4) | 0.1454(2) | 0.0647(14) |
| C14 | 0.3302(3) | 0.0473(4) | 0.1510(2) | 0.0750(17) |
| C15 | 0.2725(3) | -0.0429(5) | 0.1519(3) | 0.0927(19) |

| | | | | |
|-----|-----------|------------|-----------|------------|
| C16 | 0.1914(3) | -0.0138(6) | 0.1488(3) | 0.0945(19) |
| C17 | 0.1674(3) | 0.1019(6) | 0.1422(3) | 0.099(2) |
| C18 | 0.2245(3) | 0.1932(5) | 0.1404(3) | 0.0803(19) |
| C19 | 1/2 | 0.1393(5) | 1/4 | 0.0624(17) |
| C20 | 0.4535(3) | 0.0758(5) | 0.2913(3) | 0.0828(17) |
| C21 | 0.4524(4) | -0.0493(6) | 0.2906(3) | 0.118(3) |
| C22 | 1/2 | -0.1110(9) | 1/4 | 0.128(5) |
| H2 | 0.52155 | 0.41392 | 0.06435 | 0.1191 |
| H3 | 0.58661 | 0.37722 | -0.03248 | 0.1529 |
| H4 | 0.55536 | 0.21100 | -0.09617 | 0.102(18) |
| H5 | 0.46366 | 0.07905 | -0.06243 | 0.1932 |
| H6 | 0.39556 | 0.11518 | 0.03104 | 0.1608 |
| H8 | 0.32521 | 0.52591 | 0.21010 | 0.1057 |
| H9 | 0.23583 | 0.67944 | 0.18253 | 0.1275 |
| H10 | 0.17991 | 0.70045 | 0.07423 | 0.1348 |
| H11 | 0.20970 | 0.56687 | -0.00582 | 0.1282 |
| H12 | 0.29564 | 0.40665 | 0.02067 | 0.1100 |
| H14 | 0.38486 | 0.02779 | 0.15424 | 0.1129 |
| H15 | 0.28854 | -0.12250 | 0.15467 | 0.1388 |
| H16 | 0.15290 | -0.07384 | 0.15118 | 0.1416 |
| H17 | 0.11250 | 0.12043 | 0.13883 | 0.1486 |
| H18 | 0.20777 | 0.27234 | 0.13585 | 0.1209 |
| H20 | 0.42217 | 0.11668 | 0.32032 | 0.1247 |
| H21 | 0.41902 | -0.09057 | 0.31783 | 0.1762 |
| H22 | 1/2 | -0.19416 | 1/4 | 0.1914 |

Tableau 4: facteurs d'agitation thermique anisotropique

| Atome | U(1,1) | U(2,2) | U(3,3) | U(2,3) | U(1,3) | U(1,2) |
|-------|-----------|-----------|-----------|------------|-------------|-------------|
| Sb1 | 0.0527(2) | 0.0639(2) | 0.0534(2) | 0.0021(1) | -0.0060(1) | -0.0039(1) |
| Pd | 0.0462(2) | 0.0610(3) | 0.0516(2) | 0 | -0.0022(2) | 0 |
| Cl | 0.0621(8) | 0.0623(9) | 0.1348(1) | 0 | -0.0064(8) | 0 |
| C1 | 0.058(2) | 0.067(2) | 0.060(2) | 0.0014(18) | 0.0014(16) | -0.0006(17) |
| C2 | 0.064(2) | 0.088(3) | 0.086(3) | 0.004(3) | 0.007(2) | -0.013(2) |
| C3 | 0.067(3) | 0.140(5) | 0.102(4) | 0.026(4) | 0.023(3) | -0.012(3) |
| C4 | 0.112(5) | 0.127(5) | 0.085(4) | 0.006(4) | 0.028(3) | 0.023(4) |
| C5 | 0.201(7) | 0.110(5) | 0.082(4) | -0.020(4) | 0.051(4) | -0.024(5) |
| C6 | 0.153(5) | 0.096(4) | 0.078(3) | -0.023(3) | 0.035(3) | -0.042(4) |
| C7 | 0.0534(1) | 0.067(2) | 0.057(2) | 0.0071(18) | -0.0016(14) | -0.0030(16) |
| C8 | 0.069(2) | 0.077(3) | 0.064(2) | 0.004(2) | -0.0056(18) | 0.003(2) |
| C9 | 0.082(3) | 0.078(3) | 0.094(3) | -0.002(3) | 0.002(2) | 0.010(2) |
| C10 | 0.077(3) | 0.082(3) | 0.108(4) | 0.018(3) | -0.012(3) | 0.010(2) |
| C11 | 0.080(3) | 0.097(4) | 0.076(3) | 0.023(3) | -0.018(2) | 0.000(2) |
| C12 | 0.065(2) | 0.094(3) | 0.059(2) | 0.004(2) | -0.0110(17) | -0.004(2) |
| C13 | 0.059(2) | 0.076(3) | 0.058(2) | 0.0046(19) | -0.0016(16) | -0.0117(18) |

| | | | | | | |
|-----|-----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| C14 | 0.073(3) | 0.073(3) | 0.078(3) | -0.004(2) | 0.000(2) | -0.014(2) |
| C15 | 0.101(4) | 0.088(3) | 0.087(3) | 0.002(3) | -0.004(3) | -0.033(3) |
| C16 | 0.089(3) | 0.116(4) | 0.077(3) | 0.005(3) | -0.001(2) | -0.046(3) |
| C17 | 0.065(3) | 0.128(5) | 0.104(4) | 0.017(4) | 0.004(2) | -0.023(3) |
| C18 | 0.061(3) | 0.094(4) | 0.085(3) | 0.012(2) | 0.000(2) | -0.010(2) |
| C19 | 0.059(3) | 0.069(3) | 0.058(3) | 0 | -0.003(2) | 0 |
| C20 | 0.084(3) | 0.083(3) | 0.079(3) | 0.014(2) | -0.007(2) | -0.013(2) |
| C21 | 0.135(5) | 0.093(5) | 0.117(5) | 0.038(4) | -0.033(4) | -0.038(4) |
| C22 | 0.163(10) | 0.071(5) | 0.137(9) | 0 | -0.055(7) | 0 |

Tableau 5 : Distances interatomiques.

| Atomes | Distance (Å°) | Atomes | Distance (Å°) |
|---------|---------------|-----------|---------------|
| Sb1-Pd | 2.5586(2) | C17-C18 | 1.395(8) |
| Sb1-C1 | 2.133(4) | C19-C20 | 1.373(6) |
| Sb1-C7 | 2.123(3) | C19-C20_a | 1.373(6) |
| Sb1-C13 | 2.125(4) | C20-C21 | 1.399(9) |
| Pd-Cl | 2.3768(17) | C21-C22 | 1.365(8) |
| Pd-C19 | 2.015(6) | C2-H2 | 0.9300 |
| C1-C2 | 1.357(7) | C3-H3 | 0.9300 |
| C1-C6 | 1.377(7) | C4-H4 | 0.9300 |
| C2-C3 | 1.402(8) | C5-H5 | 0.9300 |
| C3-C4 | 1.355(10) | C6-H6 | 0.9300 |
| C4-C5 | 1.335(11) | C8-H8 | 0.9300 |
| C5-C6 | 1.380(9) | C9-H9 | 0.9300 |
| C7-C8 | 1.372(6) | C10-H10 | 0.9300 |
| C7-C12 | 1.393(5) | C11-H11 | 0.9300 |
| C8-C9 | 1.381(7) | C12-H12 | 0.9300 |
| C9-C10 | 1.362(8) | C14-H14 | 0.9300 |
| C10-C11 | 1.349(8) | C15-H15 | 0.9300 |
| C11-C12 | 1.395(7) | C16-H16 | 0.9300 |
| C13-C14 | 1.379(6) | C17-H17 | 0.9300 |
| C13-C18 | 1.395(6) | C18-H18 | 0.9300 |
| C14-C15 | 1.391(7) | C20-H20 | 0.9300 |
| C15-C16 | 1.380(7) | C21-H21 | 0.9300 |
| C16-C17 | 1.357(9) | C22-H22 | 0.9300 |

Tableau 6: Angles et liaisons correspondantes.

| Atomes | Angle (°) | Atomes | Angle (°) |
|------------|------------|-------------|-----------|
| Pd-Sb1-C1 | 111.59(9) | Sb1-C13-C14 | 120.0(3) |
| Pd-Sb1-C7 | 120.49(10) | Sb1-C13-C18 | 120.9(3) |
| Pd-Sb1-C13 | 119.79(11) | C14-C13-C18 | 119.1(4) |
| C1-Sb1-C7 | 101.33(15) | C13-C14-C15 | 120.4(4) |
| C1-Sb1-C13 | 101.47(15) | C14-C15-C16 | 119.8(5) |
| C7-Sb1-C13 | 99.06(14) | C15-C16-C17 | 120.4(5) |
| Sb1-Pd-Cl | 94.21(1) | C16-C17-C18 | 120.4(5) |
| Sb1-Pd-C19 | 85.79(1) | C13-C18-C17 | 119.8(5) |
| Sb1-Pd-Sb1 | 171.58(2) | Pd-C19-C20 | 121.2(3) |

| | | | |
|--------------|-----------|-------------|----------|
| Cl-Pd-C19 | 180.00(1) | Pd-C19-C20 | 121.2(3) |
| Sb1_a-Pd-Cl | 94.21(1) | C20-C19-C20 | 117.7(5) |
| Sb1_a-Pd-C19 | 85.79(1) | C19-C20-C21 | 121.3(5) |
| Sb1-C1-C2 | 119.3(4) | C20-C21-C22 | 120.3(6) |
| Sb1-C1-C6 | 122.5(4) | C21-C22-C21 | 119.3(8) |
| C2-C1-C6 | 118.2(5) | C1-C2-H2 | 120.00 |
| C1-C2-C3 | 120.2(5) | C3-C2-H2 | 120.00 |
| C2-C3-C4 | 120.7(6) | C2-C3-H3 | 120.00 |
| C3-C4-C5 | 119.0(6) | C4-C3-H3 | 120.00 |
| C4-C5-C6 | 121.4(7) | C3-C4-H4 | 121.00 |
| C1-C6-C5 | 120.5(6) | C5-C4-H4 | 120.00 |
| Sb1-C7-C8 | 119.6(3) | C4-C5-H5 | 119.00 |
| Sb1-C7-C12 | 121.7(3) | C6-C5-H5 | 119.00 |
| C8-C7-C12 | 118.7(3) | C1-C6-H6 | 120.00 |
| C7-C8-C9 | 121.0(4) | C5-C6-H6 | 120.00 |
| C8-C9-C10 | 120.1(5) | C7-C8-H8 | 119.00 |
| C9-C10-C11 | 120.0(5) | C9-C8-H8 | 120.00 |
| C10-C11-C12 | 121.2(5) | C8-C9-H9 | 120.00 |
| C7-C12-C11 | 119.1(4) | C10-C9-H9 | 120.00 |
| C9-C10-H10 | 120.00 | C17-C16-H16 | 120.00 |
| C11-C10-H10 | 120.00 | C16-C17-H17 | 120.00 |
| C10-C11-H11 | 119.00 | C18-C17-H17 | 120.00 |
| C12-C11-H11 | 119.00 | C13-C18-H18 | 120.00 |
| C7-C12-H12 | 121.00 | C17-C18-H18 | 120.00 |
| C11-C12-H12 | 120.00 | C19-C20-H20 | 119.00 |
| C13-C14-H14 | 120.00 | C21-C20-H20 | 119.00 |
| C15-C14-H14 | 120.00 | C20-C21-H21 | 120.00 |
| C14-C15-H15 | 120.00 | C22-C21-H21 | 120.00 |
| C16-C15-H15 | 120.00 | C21-C22-H22 | 120.00 |
| C15-C16-H16 | 120.00 | C21_C22-H22 | 120.00 |

Tableau 7: Angles de torsion (°)

| Atomes | Angles torsion (°) | Atomes | Angles torsion (°) |
|----------------|--------------------|----------------|--------------------|
| C1-Sb1-Pd-Cl | 99.36(13) | C6-C1-C2-C3 | 0.2(7) |
| C1-Sb1-Pd-C19 | -80.64(13) | Sb1-C1-C6-C5 | -177.4(5) |
| C7-Sb1-Pd-Cl | -19.21(11) | C2-C1-C6-C5 | 0.8(8) |
| C7-Sb1-Pd-C19 | 160.80(11) | C1-C2-C3-C4 | -0.1(9) |
| C13-Sb1-Pd-Cl | -142.41(12) | C2-C3-C4-C5 | -1.0(10) |
| C13-Sb1-Pd-C19 | 37.59(12) | C3-C4-C5-C6 | 2.0(11) |
| Pd-Sb1-C1-C2 | -57.1(4) | C4-C5-C6-C1 | -1.9(10) |
| Pd-Sb1-C1-C6 | 121.1(4) | Sb1-C7-C8-C9 | -176.3(4) |
| C7-Sb1-C1-C2 | 72.4(4) | C12-C7-C8-C9 | 0.9(6) |
| C7-Sb1-C1-C6 | -109.5(4) | Sb1-C7-C12-C11 | 177.4(3) |
| C13-Sb1-C1-C2 | 174.2(4) | C8-C7-C12-C11 | 0.3(6) |
| C13-Sb1-C1-C6 | -7.7(4) | C7-C8-C9-C10 | -1.5(8) |
| Pd-Sb1-C7-C8 | -26.6(4) | C8-C9-C10-C11 | 0.9(8) |
| Pd-Sb1-C7-C12 | 156.3(2) | C9-C10-C11-C12 | 0.4(8) |
| C1-Sb1-C7-C8 | -150.2(3) | C10-C11-C12-C7 | -1.0(7) |

| | | | |
|------------------|-----------|------------------|-----------|
| C1-Sb1-C7-C12 | 32.7(3) | Sb1-C13-C14-C15 | 177.3(4) |
| C13-Sb1-C7-C8 | 106.1(3) | C18-C13-C14 -C15 | -0.2(7) |
| C13-Sb1-C7-C12 | -71.0(3) | Sb1-C13-C18-C17 | -176.5(4) |
| Pd-Sb1-C13-C14 | -57.0(3) | C14-C13-C18-C17 | 1.0(8) |
| Pd-Sb1-C13-C18 | 120.5(4) | C13-C14-C15-C16 | -1.6(8) |
| C1-Sb1-C13-C14 | 66.3(3) | C14-C15-C16-C17 | 2.6(9) |
| C1-Sb1-C13-C18 | -116.3(4) | C15-C16-C17-C18 | -1.8(9) |
| C7-Sb1-C13-C14 | 169.9(3) | C16-C17-C18-C13 | 0.0(9) |
| C7-Sb1-C13-C18 | -12.6(4) | Pd-C19-C20-C21 | 179.0(4) |
| Sb1-Pd-C19-C20 | -96.7(3) | C20_a-C19-C20- | -1.1(7) |
| Sb1-Pd-C19-C20_a | 83.3(3) | C19-C20-C21-C22 | 2.1(8) |
| Sb1_a-Pd-C19-C20 | 83.3(3) | C20-C21-C22- | -1.0(7) |
| Sb1-C1-C2-C3 | 178.4(4) | | |

Tableau 8: Distances intermoléculaires.

| At(1) . At(2) | d(Å) |
|---------------|------------|
| Sb1.Cl | 3.6178(12) |
| Sb1.C19 | 3.138(3) |
| Sb1.C20 | 3.876(6) |
| Sb1.C20 | 3.692(5) |
| Pd.C1 | 3.888(4) |
| Pd.C7 | 4.070(4) |
| Pd.C13 | 4.058(4) |
| Pd.C1 | 3.888(4) |
| Pd.C7 | 4.070(4) |
| Pd.C13 | 4.058(4) |
| Pd.H16 | 3.5500 |
| Pd.H16 | 3.5500 |
| Cl.Sb1 | 3.6178(12) |
| Cl.C8 | 3.563(5) |
| Cl.C8 | 3.563(5) |
| Cl.Sb1 | 3.6178(12) |
| Cl.H22 | 3.0600 |
| Cl.H8 | 2.9400 |
| Cl.H8 | 2.9400 |
| Cl .H22 | 3.0600 |
| C1.Pd | 3.888(4) |
| C1.C7 | 3.292(5) |
| C1.C12 | 3.511(5) |
| C1.C13 | 3.297(5) |
| C5.C21 | 3.594(9) |
| C6.C14 | 3.542(8) |
| C7.C13 | 3.231(6) |
| C7.C1 | 3.292(5) |
| C12.H3 | 2.8500 |
| C13.H6 | 2.8700 |
| C14.H6 | 2.8100 |
| C15.H11 | 2.9700 |

| At(1) . At(2) | d(Å) |
|---------------|----------|
| C7.C18 | 3.318(6) |
| C7.Pd | 4.070(4) |
| C8.Cl | 3.563(5) |
| C13.Pd | 4.058(4) |
| C13.C7 | 3.231(6) |
| C13.C1 | 3.297(5) |
| C13.C6 | 3.427(7) |
| C14.C19 | 3.458(5) |
| C14.C20 | 3.341(7) |
| C14.C6 | 3.542(8) |
| C14.C21 | 3.477(8) |
| C19.C14 | 3.458(5) |
| C19.Sb1 | 3.138(3) |
| C19.Sb1 | 3.138(3) |
| C19.C14 | 3.459(5) |
| C20.C14 | 3.341(7) |
| C21.C14 | 3.477(8) |
| C21.C5 | 3.594(9) |
| C1.H12 | 3.0500 |
| C3.H10 | 3.0800 |
| C5.H21 | 3.0300 |
| C7.H3 | 3.1000 |
| C7.H18 | 2.7500 |
| C9.H15 | 2.9000 |
| C9.H20 | 2.9400 |
| C10.H20 | 3.0800 |
| C11.H3 | 3.1000 |
| C12.H18 | 3.0300 |
| H8.C17 | 3.0600 |
| H9.H15 | 2.4600 |
| H10.C3 | 3.0800 |
| H11.C15 | 2.9700 |

| | | | |
|---------|--------|---------|--------|
| C16.H8 | 2.8900 | H12.C1 | 3.0500 |
| C17.H8 | 3.0600 | H14.C19 | 2.8700 |
| C19.H14 | 2.8700 | H14.C20 | 2.9200 |
| C19.H14 | 2.8700 | H14.C21 | 2.9800 |
| C20.H14 | 2.9200 | H14.C22 | 3.0200 |
| C20.H14 | 2.8600 | H14.C20 | 2.8600 |
| C21.H14 | 2.9800 | H14.C21 | 2.9600 |
| C21.H14 | 2.9600 | H15.C9 | 2.9000 |
| C21.H5 | 2.9400 | H15.H9 | 2.4600 |
| C22.H14 | 3.0200 | H16.Pd | 3.5500 |
| C22.H14 | 3.0200 | H16.Pd | 3.5500 |
| H3.C7 | 3.1000 | H18.C7 | 2.7500 |
| H3.C11 | 3.1000 | H18.C12 | 3.0300 |
| H3.C12 | 2.8500 | H20.C9 | 2.9400 |
| H5.C21 | 2.9400 | H20.C10 | 3.0800 |
| H5.H21 | 2.4500 | H21.C5 | 3.0300 |
| H6.C13 | 2.8700 | H21.H5 | 2.4500 |
| H6.C14 | 2.8100 | H22.Cl | 3.0600 |
| H8.Cl | 2.9400 | H22.Cl | 3.0600 |
| H8.C16 | 2.8900 | | |

ANNEXES IV

cis-[PdCl₂(C₁₂H₁₆N₃O)].1/2THF

Tableau 1: Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents.

| Atomes | x | y | z | U(eq) [Ang ²] |
|--------|--------------|--------------|------------|---------------------------|
| Pd | 20.1325(7) | 3.3189(5) | 4.0123(6) | 53(1) |
| Cl1 | 22.3065(35) | 3.1176(23) | 3.3554(25) | 87(1) |
| Cl2 | 20.3390(30) | 5.5692(20) | 3.7680(22) | 76(1) |
| O1 | 17.0527(75) | 0.6797(44) | 5.0134(57) | 69(1) |
| N1 | 18.1947(78) | 0.1956(50) | 4.7461(57) | 51(1) |
| C5 | 19.4155(103) | 1.0182(64) | 4.6175(75) | 56(2) |
| C10 | 17.5689(86) | 2.2434(59) | 4.7814(59) | 44(1) |
| N2 | 19.7242(76) | 1.3442(53) | 4.3056(54) | 51(1) |
| N3 | 18.1462(74) | 3.4221(49) | 4.5202(53) | 47(1) |
| C9 | 19.7510(123) | 1.4894(85) | 6.0219(85) | 82(2) |
| H93 | 19.9263(00) | 0.7291(00) | 6.5812(00) | 122 |
| H91 | 20.5287(00) | - 2.0518(00) | 5.9935(00) | 122 |
| H92 | 19.0104(00) | -1.9852(00) | 6.3785(00) | 122 |
| C2 | 18.4957(87) | 1.1351(59) | 4.6314(62) | 45(2) |
| C11 | 16.2400(99) | 2.1571(67) | 5.1707(69) | 56(2) |
| H11 | 15.8679(00) | 1.3336(00) | 5.3901(00) | 67 |
| C7 | 21.7902(107) | 0.0490(84) | 4.7346(84) | 75(2) |
| H72 | 21.6645(00) | 0.1032(00) | 5.6847(00) | 113 |
| H73 | 22.2981(00) | 0.8068(00) | 4.4351(00) | 113 |
| H71 | 22.2636(00) | -0.7582(00) | 4.5201(00) | 113 |
| C6 | 20.6027(108) | -0.0476(81) | 2.5267(72) | 67(2) |
| H61 | 19.7403(00) | -0.0508(00) | 2.1051(00) | 100 |

| | | | | |
|------|--------------|--------------|-------------|--------|
| H62 | 21.0702(00) | -0.8563(00) | 2.3052(00) | 100 |
| H63 | 21.1072(00) | 0.7086(00) | 2.2178(00) | 100 |
| C4 | 20.4290(89) | 0.0411(65) | 4.0398(65) | 50(2) |
| C13 | 16.0770(117) | 4.4933(75) | 4.9167(89) | 72(2) |
| H13 | 15.5857(00) | 5.2828(00) | 4.9368(00) | 86 |
| C12 | 15.4748(102) | 3.3055(70) | 5.2293(74) | 60(2) |
| H12 | 14.5780(00) | 3.2722(00) | 5.4737(00) | 72 |
| O2 | 22.9979(000) | 0.0293(105) | 8.6574(00) | 177(7) |
| C14 | 17.4013(108) | 4.5212(68) | 4.5745(75) | 60(2) |
| H14 | 17.7947(00) | 5.3393(00) | 4.3724(00) | 72 |
| C15 | 22.0732(166) | -0.7407(103) | 9.3243(122) | 109(3) |
| 15" | 21.1934(00) | -0.6239(00) | 8.9328(00) | 163 |
| H15' | 22.0318(00) | -0.4828(00) | 10.2584(00) | 163 |
| C16 | 22.4948(187) | -2.1103(94) | 9.2036(124) | 119(4) |
| 16" | 21.7441(00) | -2.6821(00) | 8.9788(00) | 178 |
| H16' | 22.8886(00) | -2.4226(00) | 10.0332(00) | 178 |
| C8 | 19.1332(122) | -2.2063(76) | 3.7080(89) | 78(3) |
| H81 | 18.9223(00) | -1.8910(00) | 2.8260(00) | 118 |
| H83 | 18.3906(00) | -2.7058(00) | 4.0552(00) | 118 |
| H82 | 19.9085(00) | -2.7709(00) | 3.6691(00) | 118 |

Tableau 4: facteurs d'agitation thermique anisotropique.

| Atomes | U(1,1) | U(2,2) | U(3,3) | U(2,3) | U(1,3) | U(1,2) |
|--------|-----------|---------|-----------|----------|-----------|----------|
| Pd | 586(4) | 551(4) | 548(4) | 2(3) | 366(3) | -116(3) |
| Cl1 | 971(17) | 959(16) | 1065(18) | -36(12) | 814(16) | -218(13) |
| Cl2 | 874(15) | 579(11) | 863(15) | 38(9) | 498(13) | -200(10) |
| O1 | 833(38) | 525(27) | 1032(42) | -41(26) | 722(36) | -137(26) |
| N1 | 583(35) | 428(29) | 670(38) | -55(25) | 440(32) | -54(26) |
| C5 | 672(47) | 454(35) | 725(50) | -12(33) | 500(43) | 62(33) |
| C10 | 506(39) | 452(35) | 391(35) | 22(26) | 260(32) | 20(29) |
| N2 | 562(35) | 515(30) | 571(35) | -45(25) | 388(31) | -56(26) |
| N3 | 507(32) | 433(29) | 495(32) | -19(23) | 291(28) | 21(25) |
| C9 | 957(68) | 789(52) | 834(63) | 175(46) | 578(57) | 183(50) |
| C2 | 495(38) | 463(35) | 484(38) | -31(27) | 336(34) | -42(29) |
| C11 | 707(49) | 527(38) | 635(46) | -29(32) | 492(42) | -37(35) |
| C7 | 607(52) | 842(56) | 907(64) | 3(46) | 477(50) | 96(42) |
| C6 | 739(55) | 784(50) | 591(49) | -49(38) | 435(45) | 24(41) |
| C4 | 501(41) | 531(38) | 543(41) | -82(30) | 338(36) | -4(30) |
| C13 | 762(56) | 586(46) | 907(62) | 19(40) | 519(52) | 229(41) |
| C12 | 590(45) | 680(46) | 645(47) | 2(36) | 410(41) | 54(37) |
| O2 | 2467(168) | 677(63) | 3446(219) | 0(0) | 2440(178) | 0(0) |
| C14 | 695(49) | 494(40) | 663(49) | 37(33) | 402(43) | -30(35) |
| C15 | 1193(91) | 917(74) | 1358(98) | -122(66) | 829(82) | -65(64) |
| C16 | 1805(121) | 728(59) | 1443(105) | -105(60) | -1153(98) | 251(75) |
| C8 | 1008(69) | 597(46) | 1051(69) | -222(44) | -759(62) | 89(44) |

Tableau 5 : Distances interatomiques.

| Atomes | d(Å) | Atomes | d(Å) |
|-----------|--------------|-----------|--------------|
| Pd - CL1 | 2.2800(38) | C7 - C4 | 1.5283(109) |
| Pd - CL2 | 2.2730(21) | C6 - H61 | 0.9599(88) |
| Pd - N2 | 2.0376(56) | C6 - H62 | 0.9600(92) |
| Pd - N3 | 2.0528(79) | C6 - H63 | 0.9601(95) |
| O1 - N1 | 1.2689(110) | C6 - C4 | 1.5256(104) |
| N1 - C5 | 1.4777(120) | C13 - H13 | 0.9301(89) |
| N1 - C2 | 1.3691(81) | C13 - C12 | 1.3679(123) |
| C5 - C9 | 1.5188(100) | C13 - C14 | 1.3680(170) |
| C5 - C4 | 1.5758(126) | O2 - C15 | 1.3758(171) |
| C5 - C8 | 1.5226(99) | O2-C15 | 1.376(11) |
| C10 - N3 | 1.3383(89) | C14-H14 | 0.9300 |
| C10 - C2 | 1.4525(104) | C15-C16 | 1.438(13) |
| C10 - C11 | 1.3873(139) | C15-15" | 0.9700 |
| N2 - C2 | 1.2881(122) | C15-H15' | 0.9700 |
| N2 - C4 | 1.5052(97) | C16-C16 | 1.485(18) |
| N3 - C14 | 1.3289(102) | C16-16" | 0.9700 |
| C9 - H93 | 0.9601(81) | C16-H16' | 0.9700 |
| C9 - H91 | 0.9601(112) | C8-H81 | 0.9600 |
| C9 - H92 | 0.9599(121) | C8-H83 | 0.9600 |
| C11 - H11 | 0.9300(77) | C8-H82 | 0.9600 |
| C11 - C12 | 1.3812(114) | C7 - C4 | 1.5283(109) |
| C7 - H72 | 0.9599(92) | C6 - H61 | 0.9599(88) |
| C7 - H73 | 0.9602(99) | C6 - H62 | 0.9600(92) |
| C7 - H71 | 0.9600(96) | C6 - H63 | 0.9601(95) |

Tableau 7: Angles (°)

| Atomes | angles(°) | Atomes | angles (°) |
|------------------|-----------|----------------------|------------|
| N(2)-Pd-N(3) | 79.59(19) | C(10)-N(3)-Pd | 114.9(4) |
| C(14)-N(3)-Pd | 126.4(4) | H(83)-C(8)-H(82) | 109.5 |
| C(14)-N(3)-C(10) | 118.6(6) | C(4)-C(7)-H(72) | 109.5 |
| C(4)-N(2)-Pd | 136.0(4) | C(5)-C(8)-H(82) | 109.5 |
| C(2)-N(2)-Pd | 112.6(4) | H(81)-C(8)-H(83) | 109.5 |
| C(2)-N(2)-C(4) | 110.5(5) | C(5)-C(8)-H(83) | 109.5 |
| C(11)-C(10)-C(2) | 126.3(6) | C(5)-C(8)-H(81) | 109.5 |
| N(3)-C(10)-C(2) | 112.1(5) | (6")-C(16)-H(16') | 108.8 |
| N(3)-C(10)-C(11) | 121.5(6) | C(16)#1-C(16)-H(16') | 110.7 |
| C(8)-C(5)-C(4) | 115.1(6) | C(15)-C(16)-H(16') | 110.7 |
| C(9)-C(5)-C(4) | 113.9(6) | C(16)#1-C(16)-1(6") | 110.7 |
| N(1)-C(5)-C(4) | 100.9(5) | H(81)-C(8)-H(82) | 109.5 |
| C(9)-C(5)-C(8) | 0.6(7) | C(15)-C(16)-1(6") | 110.7 |
| N(1)-C(5)-C(8) | 109.5(6) | C(15)-C(16)-C(16) | 105.1(6) |
| N(1)-C(5)-C(9) | 106.0(6) | 1(5")-C(15)-H(15') | 108.5 |
| C(2)-N(1)-C(5) | 110.6(5) | C(16)-C(15)-H(15') | 110.3 |
| O(1)-N(1)-C(5) | 123.3(5) | O(2)-C(15)-H(15') | 110.3 |
| Cl(2)-Pd-Cl(1) | 88.27(8) | C(16)-C(15)-1(5") | 110.3 |

| | |
|-------------------|------------|
| N(3)-Pd-Cl(1) | 176.71(15) |
| N(2)-Pd-Cl(1) | 98.45(15) |
| N(3)-Pd-Cl(2) | 93.71(14) |
| N(2)-Pd-Cl(2) | 173.28(15) |
| N(3)-C(14)-C(13) | 122.4(6) |
| C(11)-C(12)-H(12) | 121.0 |
| C(13)-C(12)-C(11) | 117.9(7) |
| C(12)-C(13)-C(14) | 120.1(7) |
| C(6)-C(4)-C(5) | 113.4(6) |
| C(6)-C(4)-C(7) | 110.5(5) |
| N(2)-C(4)-C(6) | 106.2(5) |
| H(61)-C(6)-H(63) | 109.5 |
| H(61)-C(6)-H(62) | 109.5 |
| C(4)-C(6)-H(61) | 109.5 |
| H(72)-C(7)-H(71) | 109.5 |
| H(72)-C(7)-H(73) | 109.5 |
| C(12)-C(11)-H(11) | 120.3 |
| N(1)-C(2)-C(10) | 126.4(5) |
| N(2)-C(2)-N(1) | 112.9(5) |
| H(93)-C(9)-H(92) | 109.5 |
| H(93)-C(9)-H(91) | 109.5 |
| C(5)-C(9)-H(93) | 109.5 |

| | |
|--------------------|-----------|
| O(2)-C(15)-1(5") | 110.3 |
| O(2)-C(15)-C(16) | 107.2(9) |
| C(13)-C(14)-H(14) | 118.8 |
| N(3)-C(14)-H(14) | 118.8 |
| C(15)#1-O(2)-C(15) | 111.9(11) |
| C(13)-C(12)-H(12) | 121.0 |
| C(14)-C(13)-H(13) | 120.0 |
| C(7)-C(4)-C(5) | 114.2(6) |
| N(2)-C(4)-C(5) | 102.5(4) |
| N(2)-C(4)-C(7) | 109.4(6) |
| H(62)-C(6)-H(63) | 109.5 |
| C(4)-C(6)-H(63) | 109.5 |
| C(4)-C(6)-H(62) | 109.5 |
| H(73)-C(7)-H(71) | 109.5 |
| C(4)-C(7)-H(71) | 109.5 |
| C(4)-C(7)-H(73) | 109.5 |
| C(10)-C(11)-H(11) | 120.3 |
| C(12)-C(11)-C(10) | 119.4(6) |
| N(2)-C(2)-C(10) | 120.7(5) |
| H(91)-C(9)-H(92) | 109.5 |
| C(5)-C(9)-H(92) | 109.5 |
| C(5)-C(9)-H(91) | 109.5 |

Summary

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

This work contained

- Firstly, the synthesis and structural study by RX diffraction of different ligands.

We obtain two structures:

-The ligand: **anhydride butanedioique2,3-[μ_2 (9,10)anthracène]**.

-The ligand: **2,3-dimethyle-2,3-dinitrobutane**.

- Then synthesis of square planar complexes of palladium(II) [PdCl₂(PhCN)₂] as a first stage, from the complexes of the start, to obtain complexes with ligands not used:

- Synthesis of the complexes: **trans-[PdCl(Ph)(SbPh₃)₂]** and structural study by RX diffraction.

- Synthesis of the complexes: **cis-[PdCl₂(C₁₂H₁₆N₃O)]** and structural study by RX diffraction.

Key words:

Coordination chemistry, manipulation under inert atmosphere, mononuclear complex of palladium, antimony ligands, catalyses, analyse with RX, catalyse, bioinorganic chemistry.

ملخص

في هذا العمل اهتمنا بمركبات الكيمياء التناسقية ومختلف المخالب الممكن ارتباطها . نظرا للمميزات المهمة التي تمنحها والآفاق التي تفتحتها .

يلخص هذا العمل في:

• اصطناع المخلبين العضويين:

-المخلب **anhydride butanedioique-2,3-[$\mu_2(9,10)$ anthracène]**

-المخلب **2,3-dimethyle-2,3-dinitrobutane**

و تطبيق الدراسة البنيوية بالأشعة السينية عليهما .

• في اصطناع معقدات البلاديوم المسطحة المربعة انطلقا من معقد ابتدائي كخطوة أولى للحصول على معقدات أخرى مع مخالب لم تستعمل من قبل , وفيه تم :

- اصطناع المعقد : **trans-[PdCl(Ph)(SbPh₃)₂]**

-اصطناع المعقد : **cis-[PdCl₂(C₁₂H₁₆N₃O)]**

وتطبيق الدراسة البنيوية بالأشعة السينية عليهما .

الكلمات الدالة :

الكيمياء التنسيقية ، معقدات البلاديوم أحادية النواة ، متفاعلات بالأنثيموان ، متفاعلات بالأكسجين ، متفاعلات بالآزوت ، الدراسة البنيوية بالأشعة السينية RX , التحفيز، الكيمياء اللاعضوية البيولوجية.

Résumé

Dans ce travail on s'est intéressé à la préparation et l'étude structurale de différents complexes de coordination et différents ligands. Vu le vaste champs de recherche dont ils sont la brique unitaire: synthèse organique (catalyse), intérêt biologique, utilisation thérapeutique, superconducteurs.....

Ce travail est constitué de:

- La synthèse et l'étude structurale par une étude par diffraction des rayons X de nouveaux ligands organiques, vu leur capacité d'induire des nouvelles propriétés chimiques ou physiques dans les complexes métalliques. Ce qui a conduit à préparer deux ligands:

-L' **anhydride butanedioïque-2,3-[μ_2 (9,10)anthracène]**.

-Le **2,3-diméthyle-2,3-dinitrobutane**.

- La synthèse de deux complexes plan-carrés à base de palladium en partant d'un complexe de départ plan-carré coordonné par deux groupements labile qui permettent une réaction de substitution par d'autres ligands moins courants. Cette synthèse nous a permis de préparer et de déterminer les structurale par une étude par diffraction des rayons X de deux nouveaux complexes:

-Le complexe: **trans-[PdCl(Ph)(SbPh₃)₂]**

-Le complexe: **cis-[PdCl₂(C₁₂H₁₆N₃O)]**

Mots clés :

Chimie de coordination, atmosphère inerte, complexe, palladium, ligand antimoine, ligand azoté, ligands oxygéné, analyse par RX, catalyse, chimie bioinorganique.