

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

N° d'ordre:.....
Série:.....

MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER

Thème

Synthèse, étude structurale par diffraction des RX et propriétés de
nouveaux complexes à base de palladium

**Par
Benmebarek Sabrina**

Soutenu le : / / 2005

Rapporteur :

Rouag .D.A

Univ. Mentouri Constantine

INTRODUCTION GENERALE

Le développement de la chimie organométallique des éléments de transition est beaucoup plus récent, malgré que quelques composés organométalliques soient connus depuis plus d'un siècle. L'étude des composés organométalliques a souvent contribué d'une façon notable au développement à la fois pratique et théorique de la chimie. C'est ainsi que la préparation et l'étude des propriétés de l'iodure d'éthyle zinc et du diéthyl zinc ont permis Frankland en 1853 d'établir le premier énoncé clair d'une théorie de la valence, dans laquelle il suggérait que chaque élément a une capacité de combinaison définie limitée. Plus récemment, la synthèse fortuite du ferrocène ($\pi\text{-C}_5\text{H}_5$)₂Fe en 1951^[1] et la détermination de sa structure l'année suivante, ont ouvert un champ de recherche d'une diversité jusque là imprévue. Ceci a grandement contribué à la compréhension de la liaison chimique. D'un point de vue plus pratique, la découverte en 1900 de l'halogénure d'alcoylmagnésium connu sous le nom du réactif de Grignard^[2] fournissait des intermédiaires polyvalents et faciles à obtenir pour un grand nombre de synthèses organiques et organométalliques.

Les organiciens s'intéressent aux métaux, particulièrement ceux de la série de transition pour leurs divers types d'arrangements avec des molécules, atomes et ligands. Dans ce cas ces composés peuvent avoir plusieurs géométries telles: l'octaèdre, le plan carré, la bipyramide trigonale, le tétraèdre...etc, selon l'état électronique du métal. D'autre part, les composés organométalliques sont généralement très sensibles à l'air et à l'humidité, pour les manipuler une technique bien précise est exigée^[3]. Ces dernières années, des composés organométalliques sont devenus les intermédiaires actifs dans la synthèse organique, ils sont employés aussi bien comme catalyseurs que comme réactifs pour créer de nouvelles réactions fortement régio et stéréosélectives^[4].

Les chimistes de coordination se sont concentrés sur l'étude des structures et de la métallisation en se basant expérimentalement et théoriquement uniquement sur la spectroscopie. La chimie organométallique a réalisé une grande avancée, après la découverte du ferrocène où les chimistes organométalliques ont permis l'élimination de la barrière existant entre la chimie organique et la chimie inorganique en traitant tous les composés inorganiques et organiques à un niveau moléculaire.

De ce fait, des concepts importants ont été présentés dans le champ de la chimie tels que l'addition oxydante-transmétallation, l'élimination, la β -hydrogène, l'élimination réductrice, l'insertion...etc.

Nous présentons dans la partie bibliographique l'intérêt des complexes plan-carrés à base de palladium en tant que catalyseurs dans les réactions organiques, leurs avantages dans la préparation de nouveaux clusters hétérotétramétalliques. On terminera cette partie par une présentation des méthodes de préparation des composés organométalliques, de la technique de manipulation sous atmosphère inerte.

Le travail que nous avons entrepris dans ce domaine de la chimie de coordination est une étude structurale des complexes plan-carrés à base de palladium coordonné à différents ligands. On les a regroupé dans deux principaux chapitres, dans lesquels nous présentons:

- La synthèse et l'étude structurale du composé *cis*-[PdCl₂(Ph₂As-CH₂-CH₂-AsPh₂)].
- La synthèse et l'étude structurale du composé *trans*-[Pd₂Cl₄(Pcy₃)₂].

Les modes opératoires, sont présentés à la fin de la partie expérimentale. On terminera par une conclusion générale.

Bibliographie

[1] M. Rosenblum.— *Chemistry of the Iron Group Metallocenes*, Part I, Wiley, New York et Londres., **1965**.

[2] (a) M. S. Kharasch, O. Reinmuth, *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, Prentice Hall, New York., **1954**.

(b) S. T. Ioffe, A. Nesmeyanov, *The Organic Compounds of Magnesium, Beryllium, Calcium, Strontium and Barium*, North-Holland, Amsterdam., **1967**.

(c) W. E. Lindsell, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, , Ed. G. Wilkinson, F.G. A. Stone, Pergamon Press, Oxford., **1982**, Vol. 1.

[3] A. Yamamoto, *Organotransition Metal Chemistry Fundamental Concepts and Applications*, John Wiley, New York., **1986**.

[4] *Organometallic in Synthesis—A Manual*. Edited by M. Schlosser., **1994**.

LES COMPOSES DE COORDINATION

Les composés organométalliques sont généralement définis en tant que molécule contenant au moins une liaison métal-carbone. Cependant, les complexes d'organosilicium, les hydrures de bore et les complexes de dinitrogène, d'arsenic et du phosphore, sont également admis comme membres de cette classe en raison de leur relation étroite avec les composés organométalliques, bien qu'ils ne contiennent pas de liaison métal-carbone ^[1]. On ne peut pas étudier, dans les composés organométalliques, séparément les réactions concernant le groupement organique, les ligands inorganiques, les métaux ainsi que la liaison métal-carbone.

Les composés organométalliques peuvent être classés suivant le type de liaison métal-carbone qu'ils contiennent. Le carbone est un élément d'électronégativité moyenne, il ne peut former de liaisons ioniques qu'avec les éléments les plus électropositifs, cependant il peut former des liaisons covalentes avec les autres éléments. Le tableau périodique peut être divisé en régions très approximatives dans lesquelles prédominent les différents types de composés organiques. La région la plus importante pour les chimistes de coordination c'est celle à caractère métallique. Les composés organiques des éléments de transition du bloc *d* forment à la fois des liaisons σ (M-C) comme dans les dérivés alcoylés simples: Me_3Ti et des complexes avec des ligands par liaisons π comme $(\pi\text{-C}_6\text{H}_6) \text{M}$. Il peut arriver que la chimie des dérivés organiques des éléments de transition soit dominée par la nature du ligand plutôt que par celle du métal de transition.

I-1- Métaux de transition

La chimie particulière des métaux de transition tient au nombre élevé de leurs orbitales de valence. Celles-ci impliquent, outre les orbitales **(n-1) d** et **(n+1) s**, totalement ou partiellement occupées, les orbitales **(n+1) p** qui peuvent contribuer de manière importante à l'énergie de liaison. Notre laboratoire s'est particulièrement intéressé à la chimie du palladium et du platine qui est en pleine expansion. Ces deux métaux du groupe dix possèdent deux états d'oxydation stables, l'état +2 et l'état zerovalent, pour le platine l'état +4 est également courant.

Leurs complexes se décomposent faiblement à l'air et en particulier en solution. Les organonickel et les organopalladium sont des outils puissants pour des transformations organiques catalytiques comme les systèmes stoechiométriques, en particulier pour la formation de liaison carbone-carbone ^[2]. Dans la pratique, de tels complexes sont préparés *in situ* à partir de l'espèce stable en métal et des réactifs organiques, ils sont utilisés dans la synthèse organique sans isolement. Cependant, il est possible d'isoler l'espèce réactive organométallique en fixant sur le métal des ligands de support appropriés tels que les phosphines tertiaires et les composés aromatiques d'azote. Les études des structures et de la réactivité de l'espèce organométallique isolée, fournissent des informations cruciales, qui clarifient les mécanismes des transformations organiques et aident à la conception de nouveaux modèles de réactions organiques.

Notre étude est basée sur un métal particulier: le palladium. Ce dernier forme avec différents atomes et ligands, de différents complexes. Le palladium 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 adsorber jusqu'à 900 ^[3] fois son propre volume en hydrogène. La quantité absorbée diminue avec l'augmentation de la température pour une pression donnée. 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 que de celle du nickel. En effet, la similitude entre le palladium et le platine est plus marquée que celle entre le platine et tout autre métal. C'est particulièrement la même chose pour l'état bivalent qui est le plus important pour le palladium. Dans cet état d'oxydation le palladium et le platine font preuve d'un comportement de classe ^[4]. Beaucoup de complexes stables sont formés avec des ligands contenant des donneurs "doux" tel: CN^- , P, As, Sb, S, Se, Te et N. D'autre part, peu de complexes à ligand d'oxygène sont connus et aucun avec du fluor, indépendamment de PdF_2 . Des complexes π -allylique sont aisément formés. Les complexes du palladium (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), tandis qu'il y a de nombreux exemples de ce type d'isomère parmi des complexes de Pt(II) plans carrés et Pt(IV) octaédrique.

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

L'existence de Pd(I) n'a pas été établie avec certitude, bien que quelques composés tels que Pd Cl(CO)PPh₃ aient été reportés. Plusieurs 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.

Tableau (1): Etats d'oxydation du palladium

Degré d'oxydation	Numéro de coordination	Stéréochimie	Exemples
Pd(0)	?	?	Pd(PhCN) ₂ , Pd(PPh ₃) ₃
	4	Tétraédrique	$[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{-4}$, $[\text{Pd}(\text{PF}_3)_4]$, $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{AsMe}_2)_2\}_2]$
Pd(I)	?	?	$[\text{PdCl}(\text{CO})]_x$
	4	?	PdCl(CO)(PPh ₃) ₂
Pd(II)	4	Plan carré	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$, $[\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2]$, $[\text{PdCl}_4]^{-2}$
	5	Pyramide à base carrée	$[\text{Pd}(\text{As-As-As-As})\text{Cl}]\text{ClO}_4$
	6	Octaédrique distordue	$[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{AsMe}_2)_2\}_2\text{I}_2]$
Pd(IV)	6	Octaédrique	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$, $[\text{PdCl}_6]^{-2}$

I-2- Ligands

Les ligands interagissent avec le métal par leurs OM frontières. Ils peuvent être divisés en deux catégories selon le type de liaison formée ^[5].

I-2-1- Types de liaisons

a- liaison bicentrique

Des ligands peuvent établir une liaison bicentrique M-L du type σ , provenant essentiellement de l'interaction entre le métal et une paire libre du ligand. Les ligands concernés par ce type de liaisons, 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 $\text{M}^+ \text{H}^-$ et $\text{M}^+ \text{R}^-$, ce qui revient à attribuer les deux électrons de la liaison à l'élément le plus électronégatif, les ligands H^- et R^- appartiennent à la même catégorie. Certains ligands possèdent des orbitales de symétrie π occupées ou vacantes pouvant interagir avec le métal. Les ligands tels 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.

Enfin, certains ligands présentent des orbitales de symétrie π vacantes à basse énergie, tels CH_2 (carbène), CO , CN^- et NO (ou NO^+ , isoélectronique de CO et CN^-). Ces trois derniers possèdent également des orbitales π occupées, mais elles sont à basse énergie, l'atome le moins électronégatif lié au métal (contrairement à l'orbitale π^*) et leur rôle peut être négligé. Ces ligands sont donc σ -donneurs et π -accepteurs. Le carbène possède une seule OM π -acceptrice, tandis que CO , CN^- et NO en possèdent deux.

b- liaison polycentrique

D'autres ligands interagissent par des orbitales souvent π , délocalisées 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)). Ici encore, ce sont les orbitales frontières du ligand qui assurent l'essentiel de l'interaction. Le nombre d'atomes impliqués par une liaison avec le métal est désigné par l'*hapticité* (η^n).

Exemple: Le système allylique 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).

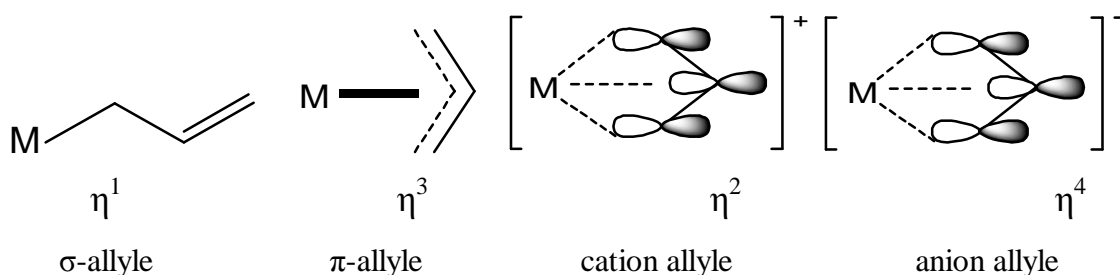


Figure (1): Liaisons du système allylique

I-2-2- Types de ligands

La majorité des ligands sont des anions ou des molécules neutres, qui peuvent être considérés comme donateurs d'une paire d'électrons. Les ligands courants sont: F^- , Cl^- , Br^- , CN^- , NH_3 , H_2O , CH_3OH et OH^- . Quand des ligands de ce type donnent une paire d'électrons à un atome métallique, on les appelle ligands *monodentates*, (figure (2)).

Exemple: Les complexes de Pt^{+2} et Pd^{+2} tel que: $[Pt(NH_3)_4]^{+2}$, $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$, $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ contiennent des ligands monodentates Cl^- et NH_3 .

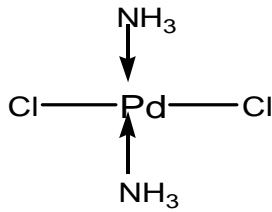


Figure (2): Ligands monodentates

Les ligands qui contiennent deux atomes ou plus, pouvant chacun donner simultanément deux électrons au même ion métallique, s'appellent ligands **polydentates**. On peut également appeler ces ligands "*chélates*", puisqu'ils semblent saisir le cation par deux atomes distributeurs ou plus, (tableau (2)).

a- Ligand bidentate

La plupart des ligands polydentates sont bidentates ^[6], c'est-à-dire ayant deux points d'attachement possibles à un ion métallique. Les ligands neutres bidentates incluent les diamines: $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$, les diarsine: $\text{Ph}_3\text{-AsCH}_2\text{CH}_2\text{As-Ph}_3$, les diphosphines: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P-CH}_2\text{CH}_2\text{-(C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$ et les diéthers: $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_3$, qui forment des cycles de cinq atomes avec le métal, (tableau (2)).

b- Ligand tridentate

Deux des ligands *tridentates* les plus importants sont des triamines: La terpyridine (terpy), le diéthylène triamine (dien), (tableau (2)).

La Bis(bis-3-diméthylarsinopropyl)arsine, forme avec le palladium le complexe: $[\text{Pd}(\text{As-As-As})\text{Br}]\text{Br}$, sa configuration plan carré, (figure (3)), a été confirmée par analyse structurale par RX ^[7].

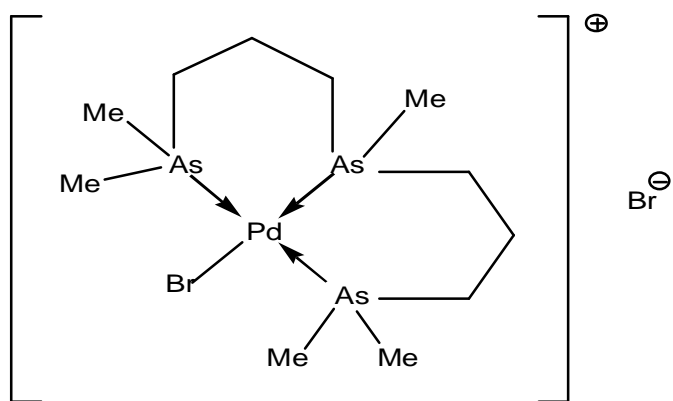


Figure (3): configuration plan carré du complexe $[Pd(As-As-As)Br]Br$

c- Ligand tetradentate

Beaucoup de ligands importants sont des ligands *tetradentates*, comme par exemple: le système bis (diméthylglyoximate) (dmgH). Il se compose de deux unités étroitement couplées de bidentate qui forment un chélate planaire, fermé par deux liaisons faibles d'hydrogène, (tableau (2)).

Tableau (2): Types de ligands dans la chimie organométallique

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

I-2-3- réactivités du ligand

Il est plus aisé de classer les composés organométalliques des métaux de transition du bloc *d*, par rapport aux ligands organiques. Les principaux types de ligands sont classés en fonction du nombre d'électrons qu'ils peuvent formellement céder, dans la formation de la liaison métal-ligand, (tableau (3)). Ainsi, les types de ligands peuvent illustrer les structures de leurs complexes et peuvent se transformer d'un type de ligand à un autre.

La plupart des éléments de transition forment des liaisons σ carbone-métal. Les composés contenant ces liaisons ne sont isolables à température ambiante, que si le métal a un environnement électronique déterminé, en particulier: un arrangement à 18 électrons.

Tableau (3): Caractéristique du ligand

Types de ligands	Hapticité	charge formelle	é donnés
Ligands anioniques Cl ⁻ Br ⁻ I ⁻ CN ⁻ OR ⁻ H ⁻ alkyl ⁻		-1	2
Ligands neutres σ-donneurs PR ₃ NR ₃ OR ₂ SR ₂ CO RCN RNC		0	2
Ligands insaturés σ-ou π donneurs			
Yle: Aryle, σ -allyle à comparer à Cl ⁻ , CN ⁻ et H ⁻	η^1	-1	1
Ene: Oléfine (éthylène) à comparer à CO	η^2	0	2
Cations π -allyle	η^2	+1	2
Enyle: π -allyle à comparer à bioxyde d'azote	η^3	0	3
Anions π -allyle	η^4	-1	4
Diène: Diène conjugué (cyclobutadiène, butadiène)	η^4	0	4
Diényle: π -cyclopentadiényle	η^5	0	5
Anions diényle, cyclopentadiényle	η^5	-1	6
Triène: Arènes, benzène, cycloheptatriène	η^6	0	6
Triényle: π -cycloheptatriényle	η^7	0	7
Anions triényle, cycloheptatriényle	η^7	-1	8
Tétraène: Cyclooctatétraène	η^8	0	8
Carbène, nitrène, oxo	η^1	0	2

Les réactions d'élimination d'hydrure, aussi bien que les réactions de protonation, s'effectuent par la formation d'un ion β -carbonium intermédiaire qui est stabilisé par la formation d'une liaison métal-éthylène et par oxydation partielle du métal. Il semble que la stabilisation des ions carboniums β par transfert d'une charge sur le métal et par formation d'une liaison π entre le métal et le ligand organique, soit une importante propriété du groupe des métaux de transition complexés.

L'exemple ci-dessous illustre la transformation d'un ligand à un électron formel en ligand à deux électrons, (figure (4)). Quand il existe un atome d'hydrogène en position β dans un groupement alcoyle (éthyle, n-propyle, isopropyle), le traitement par un réactif, comme le cation triphényl-méthyle, susceptible d'arracher un ion hydrure, peut conduire à des cations éthyléniques. Le schéma ci-dessous montre, la formation du cation deutério-2 propénique, (2), à partir du complexe deutério-2 isopropylique, (1).

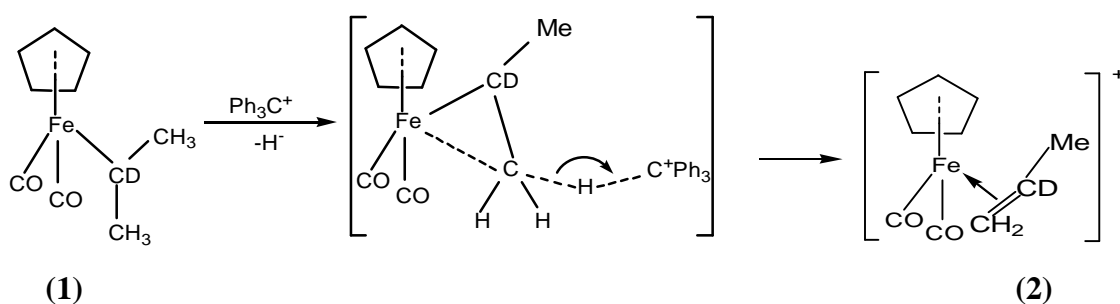


Figure (4): Réactivité du ligand

I-3- Structure des composés de coordination

Un composé de coordination (ou un complexe) est un édifice moléculaire formé d'un centre métallique entouré de groupes donneurs d'électrons appelés ligands. Suivant la nature et la charge de chacun des composants du complexe, celui-ci peut être neutre, chargé négativement ou plus souvent positivement (oxydé). La structure des composés de coordination comme $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ fut expliquée dès 1893 par la théorie de valence de Werner ^[8]. Celui-ci distingue deux sortes de valences: les valences primaires et secondaires. Chaque métal possède un nombre fixe de valences secondaires orientées dans l'espace et les groupes retenus par ces valences sont considérés coordonnés au métal. Aujourd'hui, la valence secondaire est appelé nombre de coordination et la valence primaire degré d'oxydation.

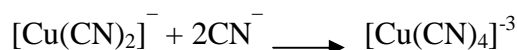
Le nombre de coordination est largement appliqué aux composés de coordination qui sont formés par un métal central (cation ou métal zerovalent) et ses ligands. Le **nombre de coordination** est le nombre de groupes qui entourent immédiatement le métal. En plus du nombre de ligands entourant un métal, il est important de connaître leur arrangement: **géométrie de coordination**.

Il y a une grande correspondance entre la géométrie et le nombre de coordination. Pour des composés de coordination le nombre d d'électrons peut de manière significative influencer la géométrie.

I-3-1- Nombre de coordination

a- Complexes de coordination deux et trois

Les complexes à coordination deux sont relativement rares et entièrement réservés aux composés de Cu(I), Ag(I), Au(I) et Hg(II). Les exemples de cette coordination incluent les ions tels que: $[\text{NH}_3\text{-Ag-NH}_3]^+$, $[\text{NC-Ag-NC}]^-$ et $[\text{Cl-Au-Cl}]^-$, ces complexes sont en général instables lors de l'addition d'autre ligands, comme dans la réaction suivante:



La géométrie de ces complexes est linéaire ou angulaire. La coordination deux peut également être stabilisée pour d'autres métaux au moyen de ligands encombrants tels que l'anion bis(triphenylsilylamido), par exemple dans le composé $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiPh}_3)_2]_2$. Ces ligands encombrants empêchent l'approche d'autres ligands vers le centre métallique.

Pour les complexes de coordination trois la géométrie la plus importante est trigonale plan ou trigonale pyramide. Dans les anions HgI_3^- , $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ par exemple, les ions sont disposés aux sommets d'un triangle planaire dont le métal occupe le centre. Par contre l'anion SnCl_3^- peut être considéré comme un dérivé de l'acide de Lewis SnCl_2 et de la base de Lewis Cl^- (ligand), il prend une géométrie pyramidale.

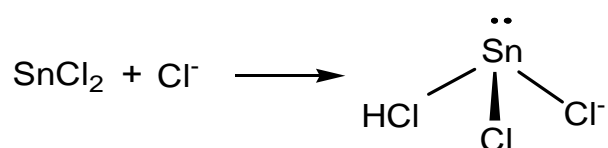


Figure (5): Géométrie de l'anion SnCl_3^-

Dans les complexes: AlCl_3 [9], FeCl_3 et PtCl_2PR_3 la formule empirique pourrait suggérer la coordination trois, mais ces complexes existent sous forme de complexes dinucléaires, dans lesquels deux ligands sont partagés par deux centres métallique et donne à chaque centre un nombre efficace de coordination quatre, (figure (6)).

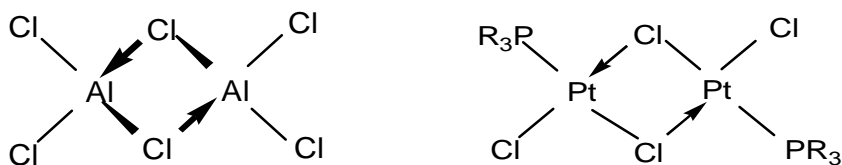


Figure (6): Complexe dinucléaire

b- Complexes de coordination quatre

Ce nombre de coordination est très fréquent, il donne les géométries de coordination tétraédriques ou plans carrés. Les complexes tétraédriques prédominés par les métaux de transition de la droite du bloc d et les autres éléments du groupe principale, elle correspond à l'état d'hybridation sp^3 . La variété de composés qui adoptent cette géométrie tétraédrique est incluse au: $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4^+$, BeF_4^{-2} , BH_4^- , AlCl_4^- , CoBr_4^{-2} , ReO_4^- , BF_4^- , et $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Aucune unité asymétrique tétraédrique n'a été connue jusqu'au 1969, quand Brunner a préparé le premier complexe $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)(\text{CO})(\text{NO})]^+$ présenté dans la figure (7) où le ligand cyclopentadienyl est considéré monodentate ^[10]. De tels complexes ne racémisent pas dans des conditions modérées.

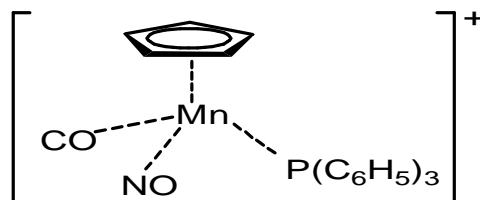


Figure (7): T-4 $[\text{Mn}(\text{cp})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)(\text{CO})(\text{NO})]^+$

Les éléments de configuration d^8 présentent une géométrie plan carré. Cette géométrie est très rare dans des unités de coordination des éléments du groupe principale comme par exemple XeF_4 , mais elle est commune pour les éléments de transition. Cet arrangement correspondant à l'état d'hybridation dsp^2 , il prédomine les métaux Ni(II) (seulement avec les ligands de champ forts), Pd (II), Pt (II), Co(I), Rh(I), Ir(I), Cu(III), Ag(III) et Au(III). 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 carré se produit parce que ceux ci exigent seulement l'emploi d'une orbitale d en formant quatre liaisons σ métal-ligand. Il est alors possible que les quatre paires d'électrons de l'ion métallique occupent les quatres orbitales restantes d sans être repoussé par les paires d'électrons qui forment les liaisons σ métal-ligand.

Par opposition à la géométrie tétraédrique, celle des plans carré peut avoir la configuration *cis* ou *trans*:

Tableau (4): Nombre d'isomères des plans carrés avec ligands monodentates

Type de complexe	Nombre total d'isomères	Exemples	Réf
Homoleptique [Ma ₄]	1	Pd(PPh ₃) ₄	[15]
Bis-heteroleptique [Ma ₃ b] [Ma ₂ b ₂]	1 2	K[PtCl ₃ (C ₂ H ₄)] cis et trans-[PtCl ₂ (NH ₃) ₂]	[16] [7]
Tris-heteroleptique [Ma ₂ bc]	2	cis et trans-[PtClBr(NH ₃) ₂] trans-[Ir(CO)(Cl)(PR ₃) ₂] trans-PdPh(Br)(PPh ₃) ₂ trans-PdPh(Br)(PEt ₃) ₂	[7] [13] [17] [18]
Tetrap-heteroleptique [Mabcd]	3	[Pt(NH ₃)(NH ₂ OH)(NO ₂)(PY)] ⁺	[14]

Rapport entre les géométries tétraédrique T-4 et plan carré SP-4

Les deux géométries de coordination quatre apparaissent fréquemment dans des unités de coordination des métaux de transition, ce phénomène qu'on nomme *l'isométrie polytopale*, se produit rarement. Le complexe de Ni(II) semble fournir la meilleure base pour l'observation du polytopisme T-4/SP-4.

La géométrie du composé [NiX₂(PR₃)₂] est tétraédrique pour X = Br⁻ ou I⁻, et R = aryl, alors qu'elle est "plan carré" pour X = Cl ou NCS⁻, et R = alkyl^[11]. Dans certains cas, comme dans [NiBr₂(PBzPh₂)₂], les deux géométries peuvent coexister dans le même solide^[12]. Ce composé contient trois molécules par maille, l'une est de configuration *trans*-plane carrée alors que les deux autres sont tétraédriques.

Un plan carré peut se produire seulement si les facteurs électroniques sont présents, ce qui stabilise fortement cet arrangement. Pour cette raison, ils sont généralement stables; néanmoins, l'isomérisation a pu se produire par l'intermédiaire d'un état de transition tétraédrique, (figure (8)).

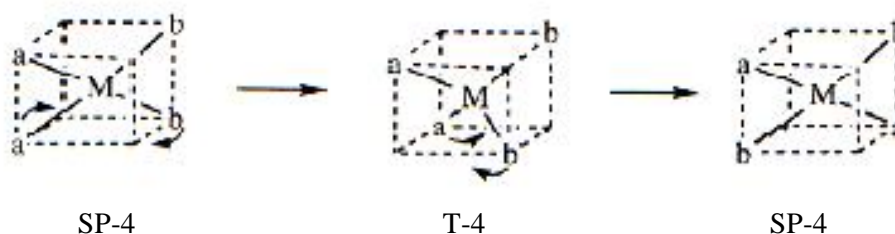


Figure (8): Isomérisation *cis / trans* du **SP-4** passage par **T-4**

Excepté ces rares cas, il est impossible d'avoir les deux géométries pour le même complexe.

c- Complexes de coordination cinq

Le nombre de coordination cinq est moins commun que quatre ou six, mais il est toujours très important. Deux géométries idéales de cette coordination sont la bipyramide trigonale et la pyramide à base carrée.

Ces deux géométries sont énergétiquement similaires. En conséquence, beaucoup de complexes coordonnés de cinq ne prennent pas une structure bien précise, mais une structure intermédiaire entre les deux. Probablement sa formation se fait par des forces intermoléculaires dans le cristal. Dans quelques composés de cette coordination, les ligands échangent rapidement leurs positions entre les sites de chacune des deux structures. Des isomères, où des déplacements pourraient interconvertir les deux structures, (figure (9)).

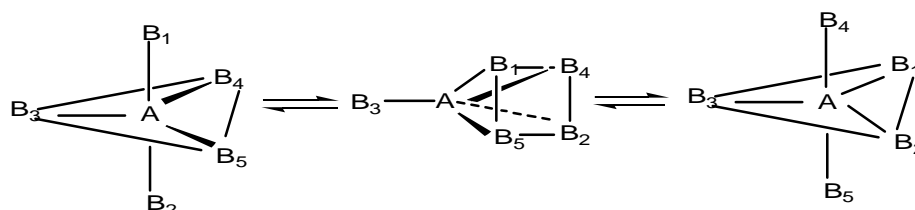


Figure (9): Echange des ligands entre les sites des deux structures

Le meilleur exemple est représenté dans la structure du complexe $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$, qui présente les deux géométries de coordination cinq dans un même cristal ^[19]. C'est le cas également pour l'ion $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{-3}$ qui forme un sel cristallin.

d- Complexes de coordinance six

Ce nombre de coordination est très important, car presque tous les cations forment des complexes à six coordinats. Ces derniers ont une forme géométrique octaédrique symétrique, dans laquelle chacun des six ligands, et chacune des six liaisons M-L, sont équivalents dans un complexe ML_6 octaédrique régulier.

La symétrie de l'octaèdre ne peut pas être maintenue avec précision, même dans les cas où tous les ligands sont chimiquement identiques. L'octaèdre est souvent tordu, par des effets électroniques inhérents à l'ion métallique ou par des forces dues à l'environnement.

Une compression ou élongation d'un axe L-M-L, relativement aux deux autres axes, s'appelle une déformation tétragonale (exemple: *cis fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_3(\text{NH}_3)]$ ^[21]) et l'énigalité des trois axes donne une déformation rhombique (exemple: *cis, cis, cis*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CN})_2]^+$ ^[20]). Si l'octaèdre est compressé ou étiré sur un axe reliant les centres de deux faces triangulaires opposées, la déformation s'appelle trigonale. Il y a quelques cas dans lesquels les six ligands se trouvent aux sommets d'un prisme trigonale, comme dans le complexe $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ ^[22], par exemple.

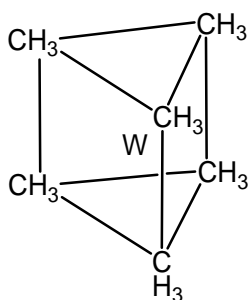


Figure (10): Géométrie prisme trigonale

e- Complexes de coordinance sept

Trois géométries assez régulières sont adoptées par les complexes de la coordination sept, ces derniers ont une stabilité pratiquement identique pour toutes ces géométries. Les complexes de vanadium illustrent bien cette coordinance. Le complexe VO(O₂CBu^t)₃ [23], a la structure d'une bipyramide pentagonale, alors que le complexe [Ph₃Sn)₂V(CO)₅]⁻ [24] dérive d'un arrangement où le septième ligand occupe une face rectangulaire ce qui donne un prisme trigonal. La troisième géométrie telle que celle du complexe [V(CO)₃(Pme₃)₄]⁺ [25] est un dérivé d'un arrangement hexacoordiné approximativement octaédrique où le septième ligand occupe une face .

f- Complexes de coordinance huit

La coordination huit a également trois géométries importantes. L'antiprisme carré et le dodécaèdre qui découlent de la déformation de la géométrie cubique.

La disposition de huit ligands sous forme d'une boîte pas nécessairement cubique, où quatre ligands d'entre eux tourne de 45° par rapport à l'axe de rotation 4, on obtient un antiprisme carré. Dans le dodécaèdre, les ligands occupent les huit sommets des douze faces. Ces deux 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 géométrie. Les complexes suivant présentent la géométrie dodécaèdre K₄Mo(CN)₈.2H₂O, [n-Bu₄N]₃Mo(CN)₈ [26] et [C₆H₆NO₂]₄Mo(CN)₈ [27]. L'antiprisme carré est adopté par: H₄W(CN)₈.6H₂O [28] et H₄W(CN)₈.4HCl.12H₂O [29]. La troisième géométrie est la bipyramide hexagonale on la trouve par exemple dans l'ion: UO₂⁺² [35], (tableau (5)).

g- Complexes de coordination plus élevé ^[36,37]



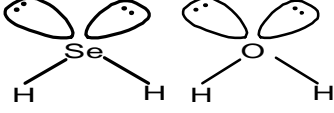

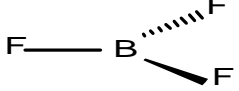

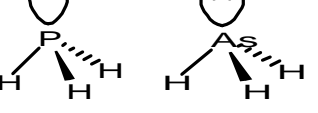

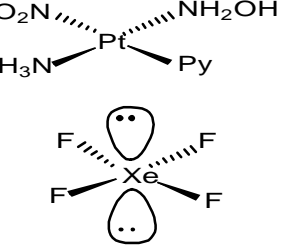

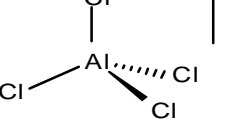
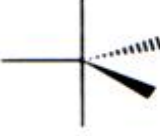
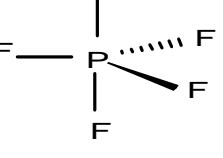

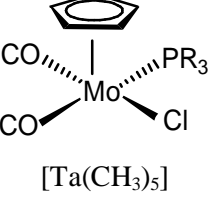
Les nombres de coordination 4 et 6 sont les plus courants pour les métaux de transition. Les nombres supérieurs à 6 sont relativement rares et moins applicables.


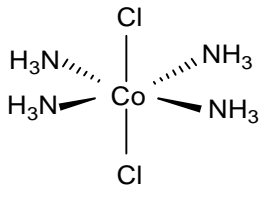
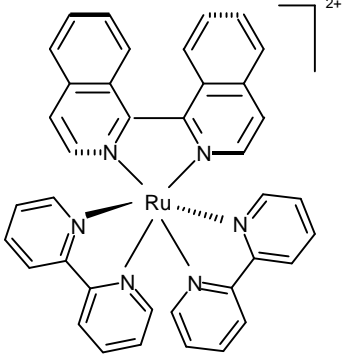

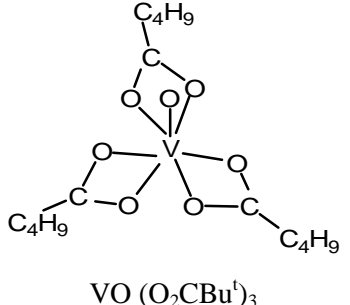
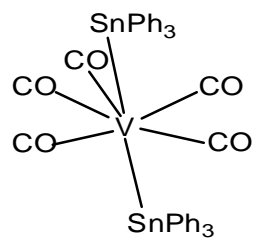
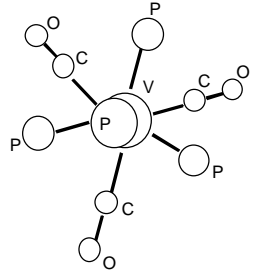
L'arrangement le plus favorable de neuf atomes autour d'un métal central est sous forme d'un prisme trigonal, tel que dans l'anion $[\text{ReH}_9]^{-2}$. Cet arrangement est observé dans beaucoup de composés de lanthanide, le complexe $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_9]^{+3}$ (M = Sm, Pr, Yb, Y, Ho) adopte cette géométrie. Un autre mode possible de la coordination neuf est l'antiprisme carré qui a été observé dans le complexe $[\text{Th}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]$.



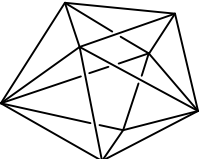

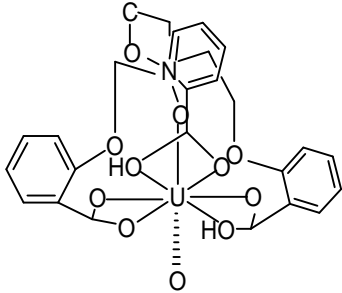
Trois structures symétriques de coordination dix avec une énergie presque égale sont l'antiprisme carré tel le complexe $\text{K}_4[\text{Th}(\text{O}_2\text{CCO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, le prisme trigonal et le tétradécahédron. Ces géométries sont plus stables que l'antiprisme 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'icosahédron 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 16, sont connus, en particulier parmi les composés organométalliques et les borohydrides

Tableau (5): Nombre et géométrie de coordinance

NC	Géométrie	Nomenclature	Exemple	Ref
2		Linière L-2	Cl-Be-Cl [H ₃ N-Ag-H ₃ N] ⁺	
		Angulaire A-2		
3		Trigonale Plan TP-3		
		Trigonale Pyramide TPY-3		
4		Plan Carré SP-4		
		Tétraèdre T-4		
5		Trigonale Bipyramide TB-5		[30]
		Pyramide a base Carré SPY-5		[31] [32]

6		<p>Octaèdre OC-6</p> <p>Trigonale Prismatique TP-6</p>	 <p>[33]</p>  <p>[34]</p> <p>[Ru(bpy)₂(1,1'-biiq)]⁺² (1,1'-biiq= 1,1'-biisoquinoline)</p>	
7		<p>Pentagonale Bipyramide PB-7</p> <p>Trigonale Prismatique TPS-7</p> <p>approximativement octaédrique (ligand occupe une face)</p>	 <p>[23]</p> <p>VO (O₂CBu^t)₃</p>  <p>[24]</p> <p>[Ph₃Sn)₂V(CO)₅]⁻</p>  <p>[25]</p> <p>[V(CO)₃(Pme₃)₄]⁺</p>	

8		Antiprismatique Carré SA-8	$H_4W(CN)_8 \cdot 6H_2O$ $H_4W(CN)_8 \cdot 4HCl \cdot 12H_2O$	[28] [29]
		Cubique CU-8		
		Dodécaèdre	$[C_6H_6NO_2]_4Mo(CN)_8$	[27]
		Hexagonale Bipyramide HB-8	 UO_2^{+2}	[35]

I-3-2- Stabilité des complexes métalliques (**Règle de 18 électrons**)

Les complexes de métaux de transition contenant des ligands organiques et qui peuvent être isolés à température ambiante, possèdent généralement 18 électrons dans la couche de valence du métal ^[38]. La méthode de comptage d'électrons dans ces complexes en métal de transition est un outil utile pour comprendre leur stabilité et structure, bien qu'elle ne s'applique pas à tous les complexes de métaux de transition. La règle des 18 électrons est une prolongation de l'idée de la règle d'octet, qui s'applique aux atomes du groupe principal (ayant seulement les orbitales *s* et *p*). Un concept semblable peut être appliqué aux complexes ayant des électrons *d*. Le composé est considéré stable quand le nombre d'électrons autour du métal devient le même que celui du gaz noble de la même rangée.

Cette méthode de comptage s'avère être simple et facile, on obtient le total de 18 électrons en additionnant les électrons de valence du métal non complexé à ceux qui sont donnés par les ligands coordonnés, selon la formule suivante:

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

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

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

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

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

L'exigence des 18 électrons vient de la nécessité de remplir une orbitale *s*, trois orbitales *p* et cinq orbitales *d*, avec deux électrons dans chaque orbitale. Ainsi on s'attend à ce que des métaux dans la même triade aient le même nombre d'électrons *d*, des caractéristiques structurales et chimiques semblables. Les complexes insaturés sont souvent les intermédiaires réactifs dans diverses réactions. Dans les composés qui présentent des liaisons métal-métal comme par exemple: $(\text{CO})_5\text{Mn-Mn}(\text{CO})_5$, on considère que chaque métal se comporte vis-à-vis de l'autre, comme un ligand X.

Dans certaines molécules, la connaissance de la formule moléculaire est insuffisante pour vérifier la règle des 18 électrons, il est nécessaire d'avoir des informations complémentaires, relatives à la structure par exemple.

A première vue, le composé $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_6$ semble désobéir à la règle des 18 électrons [$\text{Re} = 7$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5 = 5$, $(\text{CO})_2 = 4$, C_5H_6 (comme diène) = 4] et possède un total de 20 électrons. On sait toutefois que ce composé est facilement réduit par une molécule d'hydrogène, pour donner le composé cyclopentadiénique (2). Ceci permet de penser que, seule une des doubles liaisons du ligand cyclopentadiène est liée au rhénium et que le composé a la structure (1), il possède donc 18 électrons.

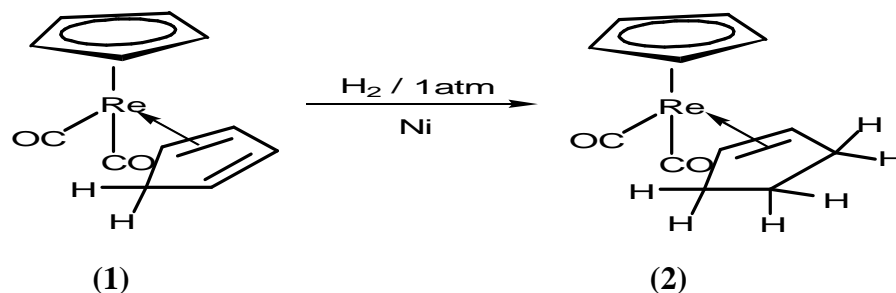


Figure (11): Règles des 18 électrons

On peut quelquefois prévoir la structure d'un complexe à partir de la règle des 18 électrons. Par exemple, l'atome de cobalt dans $\text{C}_7\text{H}_7\text{Co}(\text{CO})_3$ semble posséder une configuration à 22 électrons ($\text{Co} = 9$, $\text{C}_7\text{H}_7 = 7$, $(\text{CO})_3 = 6$). On suppose alors que le cycle C_7H_7 n'apporte au Co que 3 électrons au lieu de 7, ce qui revient à dire que le composé n'est pas le complexe π -cycloheptatriényle, (3), mais un complexe π -ényle, (4).

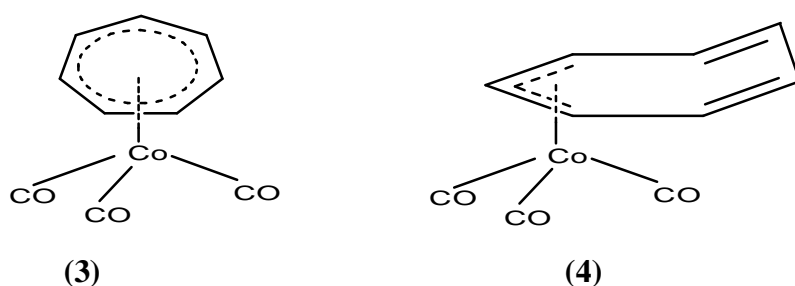


Figure (12): Structure du composé $\text{C}_7\text{H}_7\text{Co}(\text{CO})_3$

C'est par la chimie inorganique, qu'on a montré qu'il y a des exceptions à la règle des 18 électrons ^[39]. En effet on retrouve la configuration électronique d^8 dans le cas de complexes thermiquement stables contenant des liaisons C-M. Une importante classe de complexes stables à 16 électrons est ainsi formée par des ions métalliques d^8 : [Rh(II), Ir(I), Ni(II), Pd(II), Au(III)], les ligands de ces complexes sont répartis aux sommets d'un carré dont l'atome métallique occupe le centre. Un exemple important d'un complexe de Pd(II) à 16 électrons, avec deux atomes de chlore et deux groupements acétonitriles (MeCN), est le complexe $(\text{MeCN})_2\text{PdCl}_2$, alors que ce produit est habituellement saturé, il est incapable d'accepter un autre ligand sans en perdre d'abord un. La configuration stable à 16 électrons résulte de la présence d'une orbitale vide de haute énergie due à la géométrie "plan carré" adoptée par le complexe. L'avantage de cette orbitale vide, est de fournir un site pour d'autres ligands dans les réactions catalytiques.

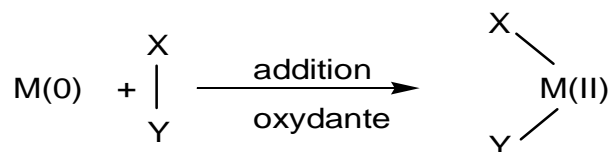
I-4- Réactivité des complexes

Les métaux de transition peuvent porter plusieurs ligands, chacun d'eux peut être fixé sur plus d'un site, ceci désigne la réactivité du ligand et du métal, où chaque point de fixation supplémentaire entraîne la donation d'électrons. La coordination des ligands au métal par l'une des liaisons change énormément la réactivité des ligands. Les complexes présentent un équilibre entre la donation et l'acceptation d'électrons par le métal.

I-4-1- Addition oxydante: Insertion d'atomes métalliques dans les liaisons simples

Des ligands potentiels, qui n'ont ni doublet libre ni orbitale pleine de type π , peuvent entrer en interaction avec des complexes des métaux de transition, en rompant une liaison σ . C'est la première étape d'une vaste gamme de processus, qu'on l'appelle "*addition oxydante*". Le degré d'oxydation formel du métal de transition est ainsi augmenté de deux unités, au cours de ce processus. C'est le résultat de la présence de deux ligands supplémentaires portant une charge formelle négative.

On peut rencontrer ce processus lors de la formation des réactifs de Grignard.

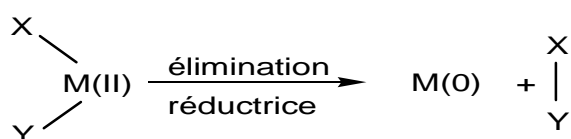


Comme le nombre des ligands coordonnés augmente également de deux, le complexe de départ doit être à un faible degré d'oxydation (0 ou 1) et coordinativement insaturé. Ce qui signifie qu'il possède un site libre pour un ligand. L'addition oxydante se produit pour un certain nombre d'espèces neutres apolaires intéressantes, dont l'hydrogène H₂, les liaisons carbone-hydrogène et les silanes R₃Si-H, ainsi que pour des liaisons polarisées contenant au moins un atome électronégatif tel: H-X, R-X. L'espèce ainsi obtenue, avec des liaisons métal-ligand, permet de réaliser des transformations chimiques intéressantes. Parmi les exemples les plus importants, on peut citer l'addition oxydante de Pd(0) sur les iodures d'aryle et l'activation du catalyseur de Wilkinson pour l'hydrogénation en solution.

I-4-2- Elimination réductrice: élimination des atomes métalliques et formation de nouvelles liaisons simples

La chimie organométallique peut être utilisée pour la préparation des composés organiques autres que ceux qui contiennent des métaux. Pour cela nous devons être capable d'ôter les ligands de la sphère de coordination du métal à la fin de la réaction. Les espèces organiques neutres comme les alcènes, les phosphines et le monoxyde de carbone peuvent être simplement dissociées du métal en présence d'autres ligands, mais ceux qui sont liés au métal par des électrons mis en commun, exigent un processus plus actif. Cependant, la plupart des réactions qui se passent autour d'un métal de transition sont réversibles. La réaction inverse de l'addition oxydante, est appelée "*élimination réductrice*". Cette dernière offre une voie simple pour la libération des produits organiques neutres à partir d'un complexe. La réaction générale montre qu'on passe de M(II) vers M(0) en libérant X-Y. Les deux ligands (X et Y) qui étaient séparés dans le complexe, sont liés dans le produit final par une nouvelle liaison σ X-Y.

Les ligands à éliminer doivent être en position *cis* l'un par rapport à l'autre pour que l'élimination réductrice se produise. Dans cette dernière le processus est concerté.



Un exemple issu de la chimie du palladium éclaire ce point: le complexe de Pd, illustré dans la figure (13), 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 (14)), l'élimination réductrice ne se produit pas dans les mêmes conditions.

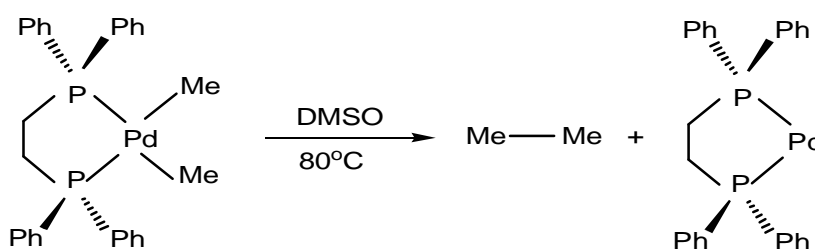


Figure (13): Elimination réductrice

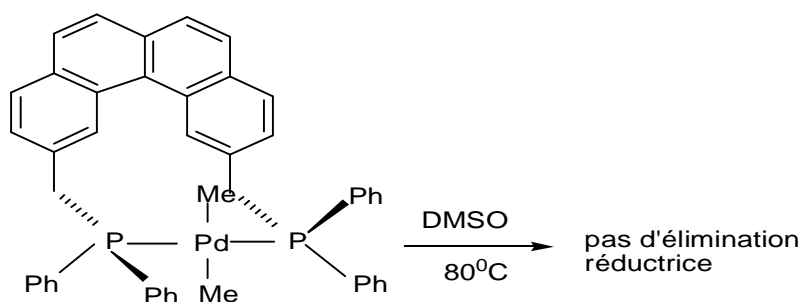
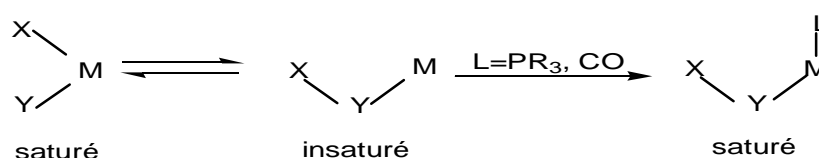


Figure (14): Pas d'élimination réductrice

L'élimination réductrice est l'une des méthodes les plus importantes permettant d'éliminer un métal de transition dans une séquence réactionnelle en libérant un produit organique neutre.

I-4-3- Insertion migratoire

Ce processus de l'insertion migratoire, est la migration de l'un des ligands X du métal vers un autre ligand Y, ce ligand X s'insère dans la liaison Y-M. Les deux ligands réagissent ensemble pour donner un nouveau complexe. Le processus d'insertion est réversible, comme le métal perd effectivement un ligand dans le processus, l'insertion globale peut être gouvernée par l'addition de ligands externes supplémentaires (L) pour arriver à un complexe coordinativement saturé. Comme pour l'élimination réductrice, les ligands doivent être en position *cis*, le groupement migrant (X) conserve sa stéréochimie (s'il en a une) au cours de la migration.



L'insertion migratoire est la méthode principale d'allongement de la chaîne d'un ligand avant son élimination. Le groupement à insérer doit être insaturé pour pouvoir accueillir des liaisons supplémentaires. Le monoxyde de carbone, les alcènes et les alcyne, qui donnent respectivement des complexes métal-acyle, métal-allyle et métal-alcényle en sont des exemples courants. L'insertion est facilitée par la présence de ligands externes supplémentaires, qu'on peut réaliser par une augmentation de la pression du monoxyde de carbone dans le cas de la carbonylation ou simplement par un excès de phosphine pour les insertions d'alcènes ou d'alcyne.

Bibliographie

- [1] K. Tamao, M. Kumada, *the Chemistry of the Metal-Carbon, Bond*, Ed. F. R. Hartley, Jola Wiley, New York., **1987**, p 819.
- [2] (a) J. Tsuji, *Organic Synthesis with Palladium Compounds*, Springer-Verlag, Heidelberg., **1980**.
- (b) P. W. Jolly, G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Academic Press, New York., **1974, 1975**, Vols. I and II.
- [3] F. A. Lewis, *The Palladium—Hydrogen System*, Academic Press, London., **1967**.
- [4] W. M. Latimer, *Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solution*, 2nd edn., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey., **1952**, p. 203.
- [5] P. Chaquin, *Manuel de chimie théorique.*, **2000**, p 94.
- [6] F. Albert cotton, Geoffrey Wilkinson, Paul L. Gaus, *Basic Inorganic Chemistry.*, **1930**, 6, 170.
- [7] C.M. Harris, S. E. Livingstone, *Rev.Pure Appl.Chem.*, **1962**, 12, 16.
- [8] A. Werner, *Z. Anorg. Chem.*, **1893**, 3, 267-330.
- [9] U. Muller, *Inorganic Structural Chemistry, Inorganic Chemistry, A Textbook Series*, Wiley, Chichester., **1994**.
- [10] H. Brunner, *Transition Metal Chemistry and Optical Activity-Werner-Type Complexes, Organometallic Compounds*, R. Janoschek (Ed.), Springer, Berlin., **1991**, pp. 166-179.
- [11] C. R. C. Coussmaker, M. H. Hutchinson, J. R . Mellor, L. E. Sutton and L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3, 705-2713.
- [12] B. T. Kilbourn, H. M. Powell, and J. A. C. Darbyshire, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 207-208.
- [13] L. Vaska and J. W. diluzio, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 2784-2785.
- [14] G. B. Kauffman, *Inorganic Coordination Compounds. Nobel Prize Topics in Chemistry, A Series of Historical Monographs on Fundamentals of Chemistry*, Heyden, London., **1981**.
- [15] D. R. Coulson, *Inorg. Synth.*, **1990**, 28, 107.
- [16] L. E. Crascall, J. L. Spencer, *Inorg. Synth.*, **1990**, 28, 126.

- [17] P. Fitton, E. A. Rick, *J. Organomet. Chem.*, **1971**, 28, 287.
- [18] G. Calvin, G. E. Coates, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2008.
- [19] K. N. Raymond, P. W. R. Corfield and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 1362-1372.
- [20] H. Brunner, *Chem. Unserer Zeit.*, **1977**, 11, 157-164.
- [21] G. Mestroni, E. Alessio, G. Zassinovich, and L. G. Marzilli, *Comments Inorg. Chem.*, **1991**, 12, 67-91
- [22] (a) A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal, and H. V. Volden, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4547-4549
- (b) R. A. Andersen, E. Carmona-Guzman, J. F. Gibson, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 2204.
- [23] D. Rehder, W. Pribsch and M. von Oeynhausen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 1221
- [24] J. E. Ellis, T. G. Hayes and R. E. Stevens, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 216, 191
- [25] J. P. Charland, E. J. Gabe, J. E. McCall, J. R. Morton and K. F. Preston, *Acta Crystallogr. Sect.*, **1987**, C 43, 48.
- [26] B. J. Corden, J. A. Cunningham and R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, **1970**, 9, 356.
- [27] S. S. Basson, J. G. Leipoldt and A. J. van Wyk, *Acta Crystallogr.*, **1980**, Sect. B 36, 2025.
- [28] S. S. Basson, L. D. C. Bok and J. G. Leipoldt, *Acta Crystallogr.*, **1970**, Sect. B 26, 1209.
- [29] L. D. C. Bok, J. F. Leipoldt and S. S. Basson, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1972**, 392, 303.
- [30] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.*, **1960**, 32, 933-938.
- [31] (a) H. Brunner, *N. Y. Ann., Acad. Sci.*, **1974**, 239, 182-192.
- (b) H. Brunner, *Chem. Unserer Zeit.*, **1977**, 11, 157-164.
- [32] A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal and H. V. Volden, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4547-4549.
- [33] G. E. McCasland, R. Horvat and M. R. Roth, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 2399-2402.

- [34] M. T. Ashby, G. N. Govindan and A. K. Grafton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 4801-4809.
- [35] T. S. Franczyk, K. R. Czerwinski and K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 8138-8146.
- [36] M. C. Favas and D. L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem.*, **1981**, 28, 309.
- [37] D. L. Kepert, *Inorganic Stereochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, **1982**, D. L. Kepert in G. Wilkinson, R. D. Gillard and J. A. McCleverty (eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry.*, Pergamon Press, Oxford., **1987**, Vol. 1, p. 31.
- [38] P. R. Mitchell et R. V. Parisch, *J. Chem. Ed.*, **1969**, 46, 811
- [39] C. A. Tolman, *Chemical Society Reviews*, **1972**, p. 337.

PREPARATION DES COMPOSES DE COORDINATION

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

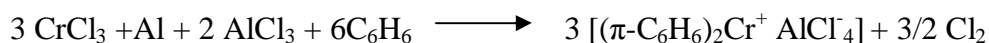
Dans la chimie des composés organométalliques, les réactions se font plus facilement en milieu homogène. Elles nécessitent une assez faible température, on doit opéré le plus souvent en présence du solvant. On peut décrire quelques procédés importants de préparation des complexes, les exemples choisis illustrent la généralité des méthodes.

II-1- *Procédés de préparation*

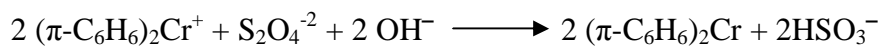
II-1-1- *A partir d'un sel métallique, d'un agent réducteur et un ligand*

Le métal dans un halogénure métallique se trouve dans un état d'oxydation formel plus élevé que dans le composé organométallique désiré. Dans ce cas il faut ajouter un agent réducteur au milieu réactionnel. C'est un principe général pour la préparation de tous les complexes où le métal est dans un bas état d'oxydation, par exemple, les métaux carbonyles, les complexes oléfiniques, aromatiques, etc.

La réduction d'un sel métallique par l'aluminium et le trichlorure d'aluminium en présence d'un hydrocarbure aromatique, constitue la plus générale des méthodes connues pour la préparation des complexes bis- π -arinique ^[1]. Fischer et Hafner l'ont utilisée pour la première fois pour synthétiser des complexes bis- π -arène-chrome (réduction de Fridel et Crafts, selon le procédé de Fisher).



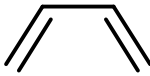
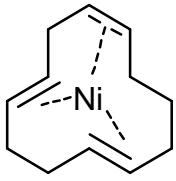
Le cation obtenu est rapidement réduit en bis- π -benzène-chrome $(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ par une solution aqueuse de dithionite de sodium.



On peut également obtenir le complexe neutre par dismutation hydrolytique en solution aqueuse alcaline.

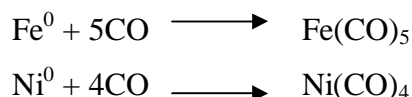
Les complexes aromatiques de nombreux métaux de transition du bloc *d*, peuvent être préparé de façon analogue. La formation du cyclododécatriène-nickel à partir du chlorure de nickel (II) et du butadiène en présence de composés trialcoylés de l'aluminium est un exemple d'oligomérisation d'un ligand au cours de la formation d'un complexe.

Tableau (6): Exemples de préparation

Sel métallique	Agent réducteur	Ligand	Produit	Réf
MnCl ₂	Ph ₂ CO ⁻ Na ⁺	CO/100 atm. 150 ⁰ C	Mn ₂ (CO) ₁₀	[2]
CrCl ₃	Zn/Hg	CO	Cr(CO) ₆	[3]
CrCl ₃	Al(AlCl ₃)	Benzène	$(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}^+$	
FeCl ₃	RCH ₂ CH ₂ MgX	Oléfine	complexe oléfine Fe ⁰	[4]
FeCl ₂	(Et) ₂ NH ₂	C ₅ H ₆	Fe(C ₅ H ₅) ₂	
NiCl ₂	R ₃ Al			[5]
(Ph ₃ P) ₂ PtCl ₂	N ₂ H ₄ .H ₂ O	Oléfine	Pt(PPh ₃) ₂ oléfine	[6]
PdCl ₂	N ₂ H ₄ .H ₂ O	PPh ₃	Pd(PPh ₃) ₄	[7]

II-1-2- A partir d'un métal et un ligand

Le métal dans le composé de départ est déjà à l'état d'oxydation convenable pour former le produit voulu, la substitution directe du ligand peut avoir lieu sans ajouter un agent réducteur au milieu réactionnel. On peut citer, parmi les exemples les plus simples, la formation directe des carbonyles de fer ^[8] et de nickel à partir du métal et de l'oxyde de carbone.



II-1-3- A partir d'un composé métallique et d'un ligand

La réaction de nombreux sels métalliques en solution avec les oléfines peut conduire directement à la formation d'un complexe. Par exemple, le sel de Zeise, qui fut isolé la première fois en 1827, est obtenu sous forme de cristaux jaunes, stables à l'air, en faisant barboter de l'éthylène dans une solution aqueuse de tétrachloroplatinate (II) de potassium ^[9].



Dans les systèmes carbonyles $\text{M}(\text{CO})_n$, il est rare que l'on puisse remplacer tous les groupements carbonyles par des ligands oléfinique. La substitution de quatre groupements CO par certains diènes ne peut s'effectuer que sous conditions très énergiques. Les systèmes métal-tricarbonyle $\text{M}(\text{CO})_3$ résistent généralement de façon notable à une substitution ultérieure. Par contre, des hydrocarbures insaturés déplacent facilement les groupements nitriles tels:

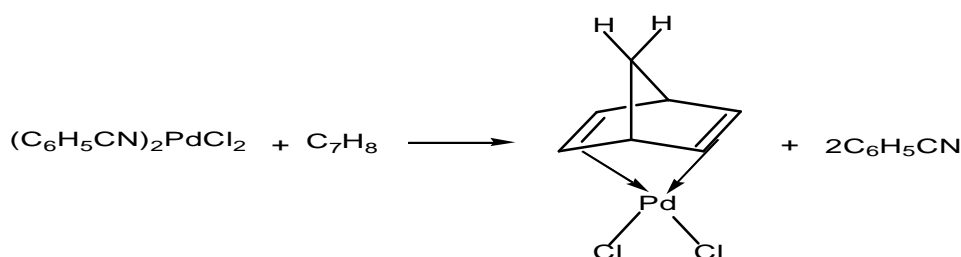


Figure (15): Substitution des groupements nitriles

Ou d'autres hydrocarbures, par exemple:

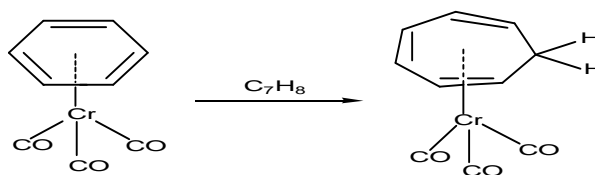


Figure (16)

II-2 - Réaction de substitution des "plan-carrés"

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 ^[10]. Pour leur activité en catalyse et leur utilité dans la synthèse des clusters hétérotétramétalliques, à base de platine et de palladium ^[11]. L'évidence pour la configuration plan carré a été rapportée au deux métaux Pd(II) et Pt(II) ^[12]. 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. Evidemment ces positions apicales peuvent être occupées également par les molécules du solvant ^[13], lors du déplacement de ligand. Dans les réactions catalytiques l'attaque initiale se produit probablement par le déplacement des molécules de solvants dans ces sites axiaux. Il y a également plusieurs composés, tels que le Pd (DMG)₂ et [Pd (NH₃)₄][PdCl₄], dans lesquels on a une interaction axiale entre les unités plan carré dans le treillage d'un cristal ^[14].

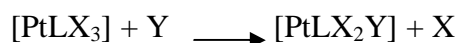
Les premières investigations systématiques sur le cours stéréochimique de n'importe quel genre de réactions en chimie de coordination étaient celles qui étudiaient les réactions de substitution des complexes plan-carrés de Pt^{II} par Chernyaev dès 1926 ^[15]. Dans une tentative, réussie, pour synthétiser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

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

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

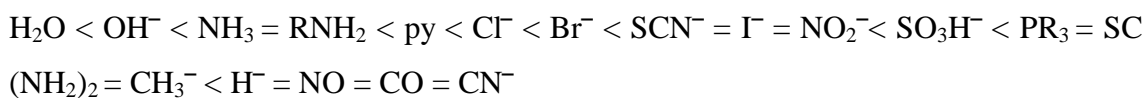
II-2-1- Effet *trans*

Un dispositif particulier de la substitution des complexes plan-carrés, est le rôle important joué par les ligands non labiles qui sont en position *trans* par rapport au ligand partant. Considérons la réaction suivante:



N'importe le quel des trois ligands labiles X peut être remplacé par le ligand Y. En outre, le ligand X, qui est remplacé, peut être en position *cis* ou *trans* par rapport à L, menant à l'orientation, *cis* ou *trans*, de Y par rapport à L dans le produit final. On constate que les proportions relatives des produits *cis* et du produit *trans* changent sensiblement avec 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*.

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 prétendue série d'*effet trans*.



Pratiquement tous les ligands exerçant un effet *trans* important sont π -liants et rien n'explique que cet effet soit pratiquement limité au Pt(II).

L'effet *trans* où influence *trans* d'un groupe coordonné à un métal (configuration d^8 des complexes plan carrés) est la tendance à diriger un ligand entrant, vers la position *trans*. Les résultats de la réaction de substitution sont ainsi le résultat d'une concurrence entre tous les ligands dans de tels complexes. Les termes "effet *trans*" et "influence *trans*" ont été présentés afin de distinguer des facteurs thermodynamiques et cinétiques influençant le contrôle "stéréo" dans ces réactions de substitution ^[16].

L'effet *trans* très étudié sur les complexes plans carrés du Pt(II), est important pour les coordinats π -acides. Ce modèle suggère que la contribution à l'effet *trans* provient de la stabilisation d'une espèce pentacoordinée, probablement pyramide à base carrée ou bipyramide trigonale, (figure (17)).

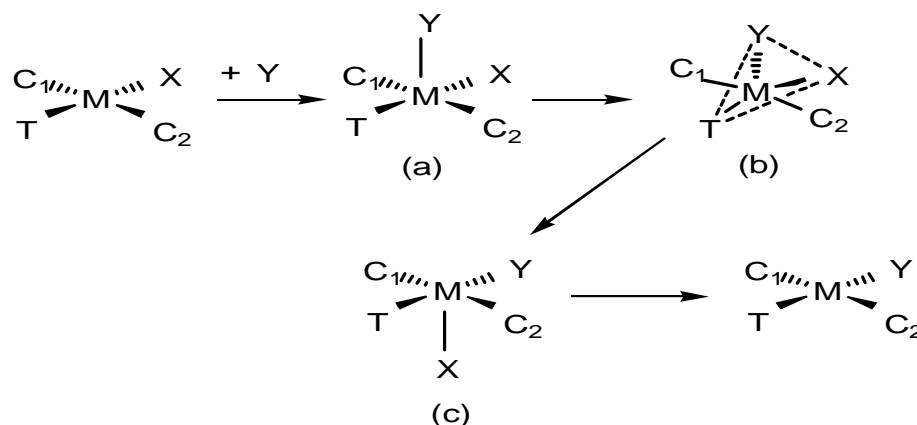


Figure (17): Substitution de ligands dans les complexes plan carrés

Les ligands C₁ et C₂, qui occupent des positions axiales dans l'intermédiaire bipyramide trigonale (b), sont les ligands *cis* par rapport au groupe partant X dans le réactif. Le ligand T dans le réactif est le directeur *trans* le plus fort, car il dirige l'effet *trans*. A la fin le ligand Y, nouveau dans le produit, occupe la position de coordination qui a été libérée par le ligand partant X.

Il est intéressant qu'une règle empirique simple telle que l'effet *trans*, permette aux chimistes de prévoir, avec un degré élevé de fiabilité, les résultats des réactions. La configuration dans l'effet *trans* est conservée et la labilité du ligand lié au métal n'est pas déterminée par sa propre nature mais par celle du ligand en position *trans* par rapport à lui.

II-2-2- Application de l'effet *trans* à la synthèse des plan-carrés

Il est souligné que l'effet *trans* est défini comme phénomène cinétique associé à la rupture et à la formation des liaisons, cela pourrait être dû au chemin réactionnel plus qu'à l'état de départ. Un directeur fort favorise une substitution plus rapide du ligand *trans* par rapport à lui, au lieu du ligand *cis*, en stabilisant l'état de transition. Cet effet, très étudié sur les complexes plans carrés du Pt(II), est important pour les coordinats π -acides. Ce point n'est pas limité aux complexes du Pt(II), mais il est valable pour le Pd(II) et Au(II). L'effet *trans* a prouvé des procédures très utiles connus par rationalisations synthétiques:

a- préparation des composés *cis* et *trans* PtA₂B₂

Pour synthétiser les isomères *cis* et *trans* du complexe [Pt(NH₃)₂Cl₂], on peut traiter l'ion [PtCl₄]⁻² avec de l'ammoniaque pour obtenir la configuration *cis*. Le Cl⁻ a un plus grand effet *trans* que NH₃ pour diriger l'influence, la substitution de NH₃ dans le complexe [Pt(NH₃)Cl₃]⁻ à la position *trans*, est difficile par rapport au NH₃ déjà présent. Ainsi, l'isomère *cis* est favorisé.

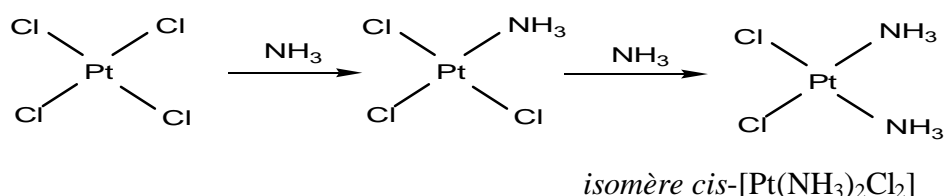


Figure (18)

Par contre l'isomère *trans* est synthétisé à partir du [Pt(NH₃)₄]⁺² avec du Cl⁻, comme dans la réaction suivante:

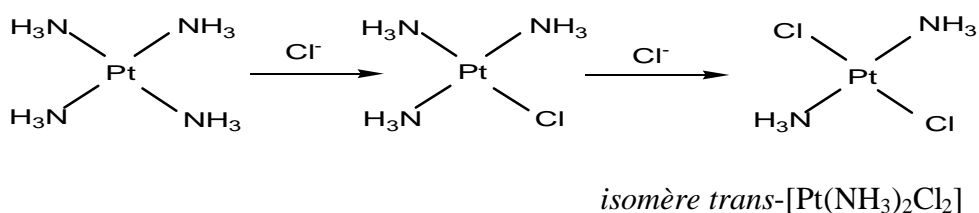


Figure (19)

Dans ce cas-ci l'intermédiaire est disposée pour donner l'isomère *trans* en raison de l'effet *trans* du Cl⁻. Le premier Cl⁻ dirige le deuxième Cl⁻ vers la position *trans*.

b- Ordre d'introduction des réactifs

La stéréochimie des produits des réactions des complexes de platine (II) peut souvent être changée en inversant l'ordre d'addition des réactifs. Comme exemple, la synthèse du *cis* et du *trans* [Pt(NH₃)(NO₂)Cl₂]⁻ à partir de l'ion [PtCl₄]²⁻. L'anion NO₂⁻ ayant un effet *trans* plus grand que NH₃, il suffit d'inverser l'ordre d'introduction des réactifs, pour obtenir l'isomère voulu.

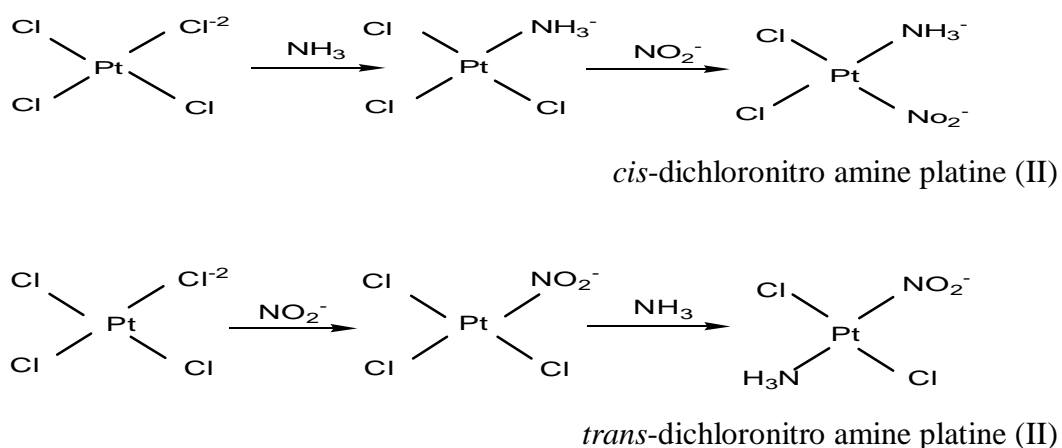


Figure (20)

c- Identification des composés *cis* et *trans*

Le test de "Kurnakov" qui permet de différencier les composés *cis* des composés *trans* est également une illustration de cet effet *trans*. La thiourée (tu), SC(NH₂)₂, donne avec le complexe *cis*-dichloronitro amine platine (II), une solution jaune foncé de laquelle on précipite par refroidissement, le [Pt(tu)₄]Cl₂ jaune, alors que le composé *trans* de la dichloronitro amine platine (II) donne une solution incolore qui conduit, par refroidissement à de fines aiguilles blanches du complexe *trans* Pt(NH₃)₂(tu)₂.

II-3- *Technique de l'atmosphère inerte* ^[17-22]

Un grand nombre de composés organométalliques sont instables à l'air libre, leurs sensibilités à l'oxygène et souvent à l'humidité exigent de les préserver à l'abri dans des récipients contenant un gaz inerte tel que l'azote ou l'argon. La différence entre ces deux gaz est que l'argon, a une densité plus grande que l'air, qui lui permet de stagner dans les récipients même ouvert, ceci limite la diffusion de l'air. Contrairement à l'argon, l'azote est moins dense donc il aura tendance à s'échapper et laisser diffuser l'air à l'intérieur des récipients. Habituellement les organiciens faisaient une atmosphère de gaz inerte par barbotement d'argon ou d'azote dans la solution pour quelques composés organométalliques, mais cette méthode est insuffisante car un peu de contamination d'air mène à la décomposition de ces produits. Ceci peut être facilement surmonté si un appareil simple pour manipuler les composés sensibles à l'air, est installé dans le laboratoire. Il existe plusieurs techniques pour manipuler les composés organométalliques ^[17] telles, la boîte à gants ou la rampe à vide. La plupart des techniques se servent d'une verrerie spécifique, qui a été à l'origine présentée en Allemagne et indépendamment développée au Japon.

II-3-1- Boîtes à gant

Elle consiste à établir tout le travail dans une boîte à gants remplie d'azote ou d'argon. Tout le matériel y est introduit par un sac que l'on purge de gaz avant d'être introduit dans la boîte. Les produits chimiques et équipements peuvent être traités comme s'ils étaient à l'air libre. Les boîtes à gants sont 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. Cependant, même si cette méthode est sûre, elle a le désavantage d'être très lourde et présente d'énormes difficultés lors des manipulations (filtration, distillation, reflux ou chauffage...etc).

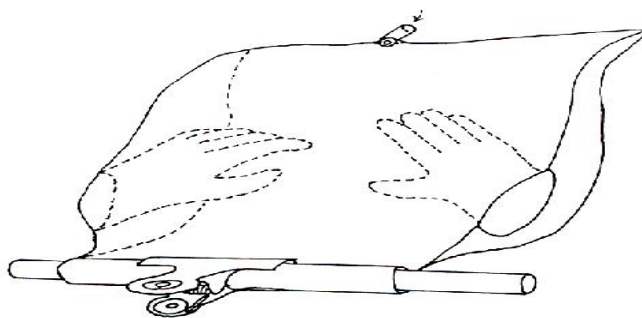


Figure (21): La boite à gants

II-3-2- *La rampe à vide*

Contrairement à la boite à gants, la technique de la rampe à vide est souple et permet de manipuler (distillation, filtration,...) avec facilité. Toutes les méthodes expérimentales peuvent également être réalisées sous vide mais avec une verrerie plus complexe et spécialisée.

a- Principe de la technique de vide

Cette technique consiste à conserver les produits sensibles, à l'abri de l'air au cours des manipulations ou recristallisations s'il y a des doutes. On utilise une pompe (à huile, à palettes, à diffusion de mercure...) pour évacuer l'air, une fois le montage sous vide suffisant, on y fait le vide-azote ou le vide-argon. Cette opération est répétée 3 ou 4 fois, au bout de ces 3 opérations on aura évacué 99,9% de l'air, pour arriver à purger le montage correctement. Cette opération se fait à l'aide d'un robinet à trois voies, (figure (22)), qui est relié respectivement à une pompe à vide et une bouteille d'azote ou d'argon. Pour évacuer l'air et remplir le montage de gaz inerte, il suffit de tourner le robinet alternativement de la pompe à vide vers le réservoir d'argon.

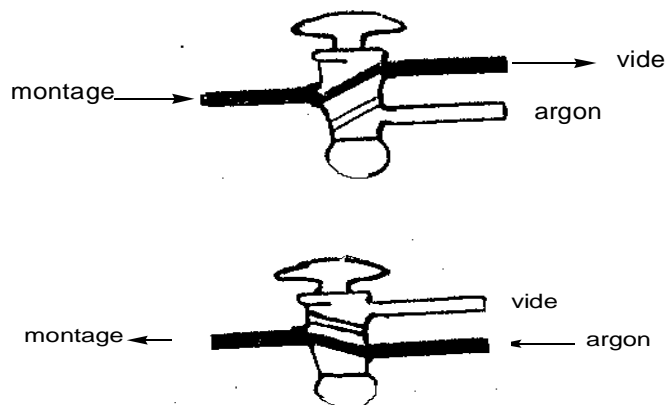


Figure (22): Robinet à trois voies

Pour obtenir un bon vide, on place un piège d'azote liquide ($T^{\circ} = -196^{\circ}$) entre la pompe et le montage. Les solvants et les produits volatiles retenus par ce piège pendant une expérience, doivent être enlevés et récupérés à la fin de la réaction. Cependant, les gaz condensables à la température d'azote liquide telle que l'hydrogène, l'azote, l'oxyde de carbone et le méthane doivent être manipulés avec précaution.

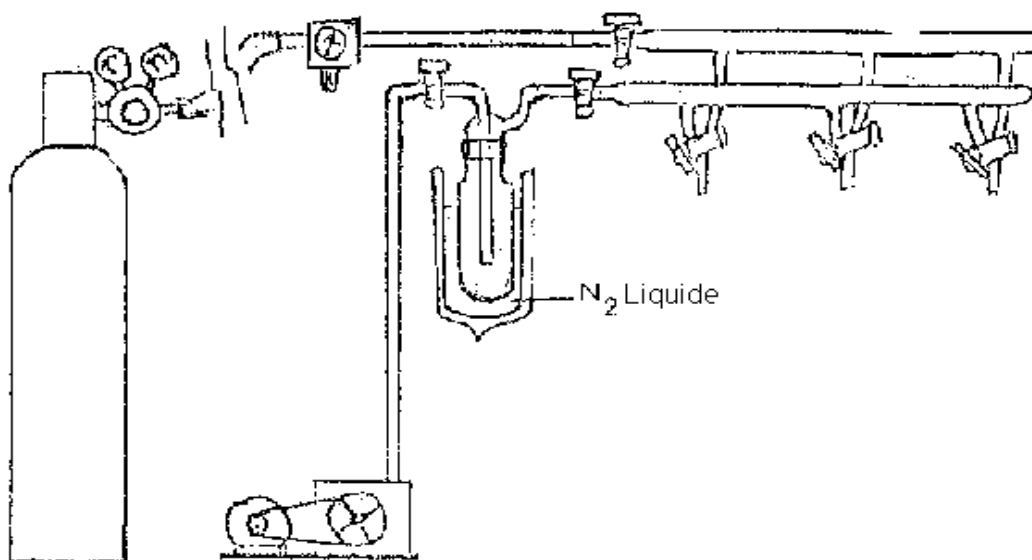


Figure (23): Technique de vide

b- Verreries Schlenk

Dans la technique de la rampe à vide on utilise une verrerie spécifique, (tube, ballon, verre fritté) du type "schlenk" pour diverses utilisations. Un tube Schlenk est un flacon qui à un robinet pour faire le " vide azote", (figure (24)). Tout type de Schlenk possède un second orifice, fermé par bouchon hermétique pour pouvoir introduire les réactifs (solides ou liquides). Le solide est transféré par une spatule, par contre le liquide est transféré par une seringue ou pipette pasteur. Un grand soin devrait être pris, car la solution est généralement beaucoup plus sensible à l'oxydation ou l'hydrolyse.

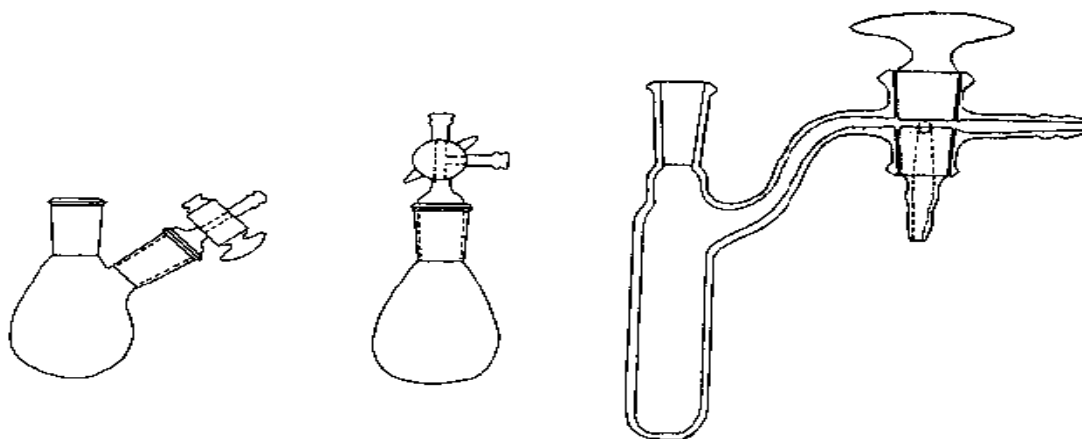


Figure (24): Articles Schlenk

c- Séchage des solvants^[23]

Les solvants usuels contiennent de l'oxygène et de l'eau dissous en quantité plus ou moins importante. Il convient donc de les sécher et de les désoxygéner avant utilisation. Plusieurs méthodes efficaces sont utilisées pour cela.

- *Ethers: (Et₂O- THF- DME...)*

Les éthers sont les solvants les plus utilisés dans les réactions avec les organolithiens et les organométalliques. La plupart des organolithiens sont solubles dans ces solvants et ne les attaquent pas, cependant le THF peut être attaqué par les lithiens après un temps de contact prolongé. La distillation du THF s'effectue sur LiAlH₄ ou sur sodium-benzophénone ou potassium-benzophénone. Généralement le protocole le plus utilisé est le suivant:

Mettre un fil de sodium dans un ballon, le remplir de solvant et ajouter de la benzophénone qui sert d'indicateur. Laisser à reflux jusqu'à coloration bleu intense du solvant, cette coloration est due au radical anion cétyl (détruit en présence d'eau). Le solvant distillé peut être facilement conservé sous azote ou argon dans un flacon schlenk. Si après un reflux prolongé, on n'arrive pas à la coloration bleue on doit distiller à deux reprises puis détruire le résidu de distillation avec un alcool tertiaire ou secondaire. Enfin, ajouter de l'eau avant de jeter la solution dans le récipient adéquat.

- *Hydrocarbures aliphatique*

Le pentane et l'hexane sont des solvants inertes, facilement séchés puis distillés. L'éther de pétrole peut aussi être utilisé. On suit le même protocole précédent pour les préséchés puis les distillés sur sodium-benzophénone.

- *Toluène et benzène*

Ces solvants sont très utiles quand la solubilité des composés organométalliques devient très faible dans les solvants aliphatiques saturés. Le benzène est moins utilisé, à cause de ses effets cancérigènes, par contre le toluène moins toxique est le plus utilisé. Ce dernier est distillé à reflux sur fil de sodium pendant 2 heures. La température de fusion du sodium est inférieure à celle du toluène.

- Chlorure de méthylène et le chloroforme

Pour ces solvants, la distillation s'effectue par reflux sur P_2O_5 (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 CaH_2 puis distillés sur CaH_2 . Cette technique présente l'avantage, par rapport à la précédente, de ne pas introduire d'impuretés acides dans les solvants.

- 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.

II-3-3- Domaines d'application ^[20,21]

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, IR, UV/VIS, Ray-X...etc. Toutes ces opérations exigent l'utilisation des flacons Schlenk, qui doivent être bien nettoyés par un solvant, puis séchés.

Bibliographie

- [1] Pruett, *Préparative inorganic reactions*, édité par W. L. Jolly (Interscience, New York), **1965**, volume 2, p. 187, (Préparation des complexes métalliques du cyclopentadiène et des arènes).
- [2] R. B. King, *Organometallic Syntheses*, Academic Press, New York., **1965**, Volume 1, 89-93.
- [3] G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Ed., *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford., **1982**, Vol. 3, Sections 26.1, 27.1, and 28.1,
- [4] G. Wilkinson, *Org. Synth.*, **1963**, IV, 476.
- [5] G. Wilke. –*Angew. Chem.* (Edition internationale), **1963**, 2, 105
- [6] J. Chatt, B. L. Shaw, A. A. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3269.
- [7] D. R. Coulson, *Inorg. Synth.*, **1990**, 28, 107.
- [8] M. Poliakoff, *Chem. Soc. Rev.*, **1978**, 7, 527-540.
- [9] L. E. Craswell, J. L. Spencer, *Inorg. Synth.*, **1990**, 28, 126.
- [10] (a) Giovanni Balimani and Luigi M. Venanzio. *Helvetica Chimica Acta.*, **1980**, Vol. 63, N° 42.
- (b) Leslie R. Gray, David J. Gulliven William Levason and Michel Webster. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, **1983**.
- [11] S. E. Bouaoud, Thèse de doctorat de l'Université de Rennes., **1987**.
- [12] D. P. Mellor, *Chem. Rev.*, **1943**, 33, 137.
- [13] C. M. Harris, S. E. Livingstone and I. H. Reece, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1505.
- [14] J. R. Miller, *Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem.*, **1962**, 4, 133.
- [15] Chernyaev, I. I. *Izv. Inst. Izuch. Plat. Drugikh Blagorodn. Metal.*, **1926**, 4, 243-275.
- [16] Basolo, F. and Pearson, R. G. *Prog. Inorg. Chem.*, **1962**, 4, 381-453.
- [17] S. Komiya, *Synthesis of organometallic compounds*. Ed. John Wiley., **1997**.
- [18] D. F. Shriver, M. A. Drezdson, *Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 2nd ed., John Wiley, New York., **1986**.
- [19] M. Y. Wayda, M. Y. Darensbourg, Ed., *Experimental Organometallic Chemistry*, ACS Symp. Ser. 357, American Chemical Society, Washington DC., **1987**.

- [20] R. B. King, *Organometallic Syntheses, Transition Metal Compounds*, Academic press, New York., **1965**, vol 1.
- [21] J. D. Woollins, Ed., *Inorganic Experiments*, VCH, Weinheim., **1994**.
- [22] J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Advanced Practical Organic Chemistry*, 2nd ed., Blackie, London., **1995**.
- [23] D.D. Perrin, W. L. F. Armarego et D.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2^{ème} ed., Pergamon Press., **1980**.

INTERET DES COMPOSES ORGANOMETALLIQUES

III-1- Intérêt catalytique

Beaucoup de réactions en chimie organique sont basées sur les métaux de transition et ne peuvent se dérouler sans la présence d'un métal particulier. L'une de ces réactions, la plus séduisante, est la réaction de **Heck** ^[1], elle permet une addition nucléophile sur un alcène non activé. Cette réaction ne peut se produire qu'en présence du palladium.

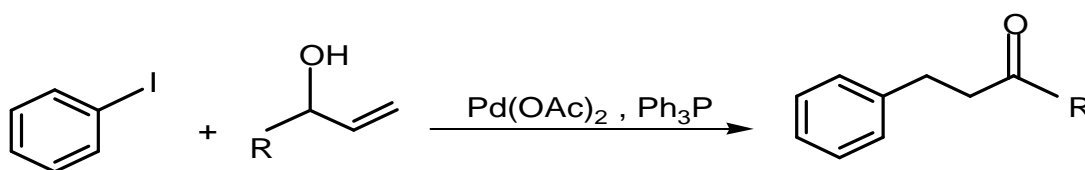


Figure (25): Réaction catalytique de Heck

On peut aussi cité la réaction de **Pauson-Khand**, qui est une méthode particulière de préparation des cycles à partir d'un alcène, un alcyne et du monoxyde de carbone (CO), celle-ci nécessite la présence du cobalt. Cette chimie complète la chimie traditionnelle fondée sur les groupements fonctionnels et élargi considérablement le champs de la chimie organique.

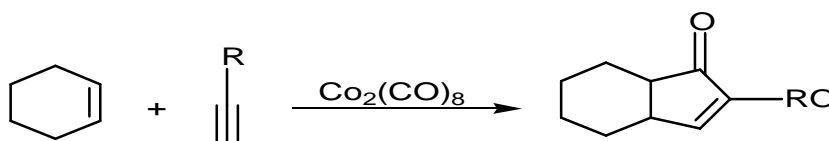


Figure (26): Réaction catalytique de Pauson-Khand

Le palladium est un métal de transition très important, il est plus utilisé dans l'industrie que dans les laboratoires de recherches, aussi bien à petite qu'à grande échelle. La plupart des synthèses de molécules organiques utilisent maintenant la chimie du palladium dans une ou plusieurs étapes clés.

Des recherches croissantes se sont lancées dans ce domaine de la chimie, à cause de la diversité des réactions catalytiques ^[2] et de l'excellente chimio et régiosélectivité générale.

III-1-1- *La catalyse*

La catalyse fait appel à des disciplines aussi diverses que la chimie du solide, la chimie organique et organométallique, la chimie physique, les sciences des surfaces et la chimie théorique. Un catalyseur est une substance qui, par sa présence dans le milieu réactionnel, augmente la vitesse d'une réaction chimique. Il est récupéré en fin de réaction et n'intervient donc pas dans le bilan réactionnel. Lorsque le catalyseur constitue avec les réactifs un milieu homogène, la catalyse est dite "homogène", mais s'il se trouve dans une phase différente de celle des réactifs et des produits, la catalyse est dite "hétérogène". Le catalyseur ne modifie pas l'équilibre réactionnel et permet seulement de l'atteindre plus rapidement, il participe au mécanisme réactionnel et augmente le nombre d'étapes pour parvenir aux produits finaux.

L'effet catalytique dans les réactions d'oxydation, catalysées par un ion métallique de transition par exemple, dépend de sa capacité, qui peut être dans plus d'un état d'oxydation en solution. La capacité de former un complexe, bien que nécessaire pour la réaction, est seulement une considération secondaire. Un autre type d'action catalytique d'un ion de métal de transition dépend principalement de ses capacités à former un complexe avec l'un des réactifs. L'ion est alors réduit à un état d'oxydation inférieur. Les complexes d'oléfine du platine et du palladium peuvent être employés pour montrer cet aspect de catalyse, quand un aldéhyde ou une cétone est le produit final de l'oxydation de l'oléfine (figure (29)).

Pour qu'un complexe métallique ait un comportement utile en synthèse, il est très important qu'il soit stable et qu'il ait une durée de vie suffisante pour pouvoir l'étudier et si possible le conserver. Mais lorsqu'il est dans le réacteur, sa stabilité devient un véritable inconvénient. Le catalyseur idéal est un complexe stable au repos mais qui s'active rapidement en solution, éventuellement en perdant un ligand pour lui permettre d'entrer en interaction avec le substrat. Par exemple le palladium se contente de seulement quatre triphénylphosphine ($\text{Ph}_3\text{P}:$) qui donnent chacune deux électrons, c'est un complexe très important dans le domaine de la catalyse, car il est stable mais il ne devient actif que lorsque il perd un ligand.

III-1-2- Complexes de palladium les plus utilisés dans la catalyse

La chimie du palladium est régentée par deux degrés d'oxydation, l'état +2 et l'état zérovalent. Le palladium (0) présent dans le tétrakis (triphénylphosphine) palladium, formellement riche en électrons, peut réaliser une addition oxydante avec des substrats tels que les halogénures et les triflates en donnant un complexe de palladium (II). C'est l'échange redox facile entre ces deux états d'oxydation qui en est responsable, chaque état d'oxydation a sa propre et unique chimie [3]. La synthèse organique se sert généralement des deux états d'oxydation des composés de palladium. Des sels de palladium (II) peuvent être employés en tant que réactifs stoechiométriques ou comme catalyseurs, alors que des complexes de palladium (0) sont employés seulement comme catalyseurs.

a- Les complexes du palladium (II)

Les complexes du palladium à l'état d'oxydation (II) sont électrophiles et tendent à réagir avec les composés organiques riches en électron, particulièrement les oléfines et les arènes. Le produit de départ le plus courant pour la plupart des complexes de palladium est le PdCl_2 , il existe sous une forme oligomère: $[\text{PdCl}_2]_n$. Cette forme, dans laquelle les atomes de chlore sont ponteurs, est disponible sous forme d'une rouille rouge-brun, insoluble dans la plupart des solvants organiques. Cependant, cette structure oligomère est facilement brisée par un ligand donneur et forme des complexes PdCl_2L_2 monomériques stables à l'air et soluble dans la plupart des solvants organiques, (figure (27)).

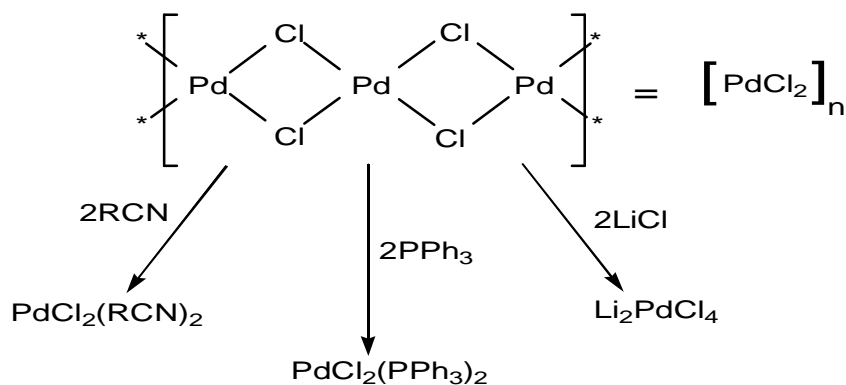


Figure (27): Complexes de palladium (II)

Parmi les complexes de palladium les plus utilisés dans les réactions catalytiques, on trouve les complexes de nitriles: $\text{PdCl}_2 (\text{RCN})_2$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Ph}$), ces derniers sont préparés en chauffant une suspension de $[\text{PdCl}_2]_n$ dans les nitriles (RCN) comme solvant ^[4]. Ces solides sont assez solubles dans les solvants organiques et stables au stockage. Le complexe benzonitrile est le plus généralement employé, dans ce dernier la benzonitrile est relativement non-volatile est pose problème. Il est plus commode de travailler avec le complexe d'acétonitrile $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, bien qu'il soit légèrement moins soluble, puisque l'acétonitrile est inodore, hydrosoluble et volatil. Il est facilement réduit en complexes $\text{Pd}(0) (\text{PR}_3)_n$ *in situ* en présence des ligands de phosphine avec les agents réducteurs, tels les hydrures de métal ($\text{NaBH}_4, \text{LiAlH}_4$), les alcènes, les alcools, et les amines tertiaires. La phosphine elle-même peut agir en tant qu'agent réducteur. Par contre dans les complexes $\text{PdCl}_2 (\text{RCN})_2$, les deux nitriles sont suffisamment labiles pour libérer des emplacements de coordination pendant la réaction, ceci lui permet d'être un excellent choix pour la catalyse. Le traitement de $[\text{PdCl}_2]_n$ avec la triphénylphosphine donne le complexe $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (cristaux jaune), stable et facilement stocké et manipulé. Contrairement aux ligands nitriles, les phosphines sont beaucoup moins labiles. Par conséquent le $\text{PdCl}_2 (\text{PPh}_3)_2$ est rarement employé dans les systèmes exigeant le palladium (II) en catalyse, bien qu'il soit fréquemment le précurseur de catalyseur de choix pour des processus catalysés par le palladium (0). L'ion de chlorure peut aussi casser l'oligomère $[\text{PdCl}_2]_n$, avec traitement de deux équivalents de LiCl dans le méthanol pour donner le produit Li_2PdCl_4 , un solide hygroscopique rouge-brun qui est relativement soluble dans les solvants organiques.

b- Les complexes du palladium (0)

Les complexes du palladium (0) sont des nucléophiles forts et bases fortes et le plus généralement ils sont employés pour catalyser des réactions impliquant les halogénures, les acétates et les triflates organiques. De loin le complexe $\text{Pd}(0)$ le plus généralement utilisé est $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, tetrakis (triphénylphosphine) palladium (0). Ce solide jaune sous forme cristalline, légèrement sensible à l'air est coordinativement saturé.

Il est facile de le préparer ^[5], en réduisant presque n'importe quel complexe palladium (II) en présence excessive de phosphine, (figure (28)).

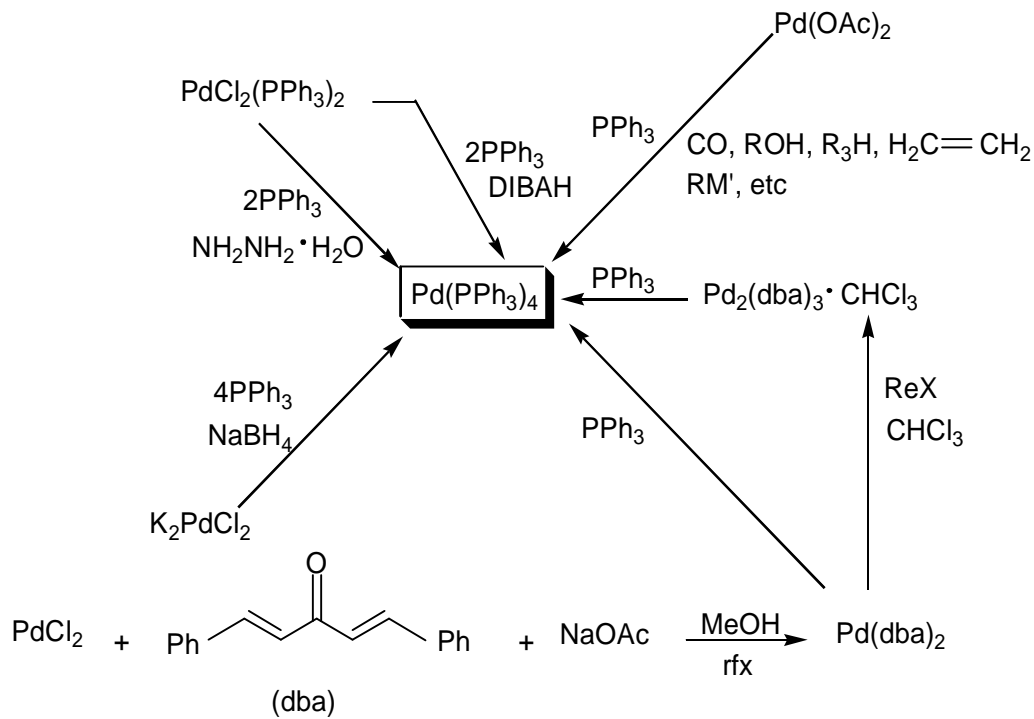


Figure (28): Préparation du complexe Pd (PPh₃)₄

Le complexe Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (dba=dibenzylideneacetone) est également disponible dans le commerce. L'atome de palladium est coordonné aux liaisons oléfiniques du dba et peut être converti en PdL_n (L est habituellement un ligand de phosphine). La purification (rarement nécessaire) par recristallisation du produit dans le chloroforme donne des cristaux de Pd₂(dba)₃·CHCl₃ ^[6], qui ont la même activité que le complexe Pd(dba)₂. Ce sont les précurseurs Pd(0), très utiles, de catalyseurs parce qu'ils sont très facilement manipulés et peuvent être stockés pendant des années. Une fois dissous et traité par un excès de phosphine, ils produisent des solutions jaunes de l'espèce catalytiquement active, de PdL_n, *in situ*.

II-1-3- Principales réactions catalysées par le palladium

La formation de liaisons carbone-carbone catalysée par un métal de transition est un outil important en chimie organique et ouvre un domaine de recherche intense. Les catalyseurs de palladium à différents ligands ont été appliqués avec succès à beaucoup d'exemples dont on cite quelques uns, dans le tableau N° 7:

Tableau (7): Réactions générales catalysé par le palladium

Réaction	Transformation	Nom de la réaction	Ref
$\text{R Pd X} + \text{C}\equiv\text{C} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{Pd X} \end{array}$	Insertion (carbopalladation)	Heck	[1]
$\text{R Pd X} + \text{CO} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R} \quad \text{Pd X} \end{array}$	Insertion	carbonylation	[7]
$\text{R Pd X} + \text{R}'\text{M} \longrightarrow \text{R}-\text{R}'$	Transmetallation et cross-coupling	M = Sn Still M = B Suzuki M = Zn Neghishi M = Si Hiyama	[8] [9]
$\begin{array}{c} \text{R Pd X} + \\ \text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}' \end{array} \xrightarrow{\text{CuI}} \text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$	Transmetallation Cu > Pd	Sonogashira	[10] [11]
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X} \xrightarrow{\text{Pd(0)}} \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Pd X} \end{array} \\ \downarrow \text{Nu}^- \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Nu} \end{array}$	π -allyl complexes	Tsuji-Trost	[12]

Plusieurs réactions organiques impliquent comme catalyseurs des complexes organométalliques stables et isolables de métaux de transition, pour lesquels on considère qu'il intervient des intermédiaires organométalliques instables. L'**oxydation des oléfines** est une réaction catalysée par le palladium ^[13]. Le traitement de solutions aqueuses de chlorure de palladium (II) avec de l'éthylène donne un complexe éthylène-palladium qui est facilement hydrolysé en acétaldéhyde et palladium métallique. Ce dernier peut être réoxydé par du chlorure de cuivre (II) suivant un processus continu:

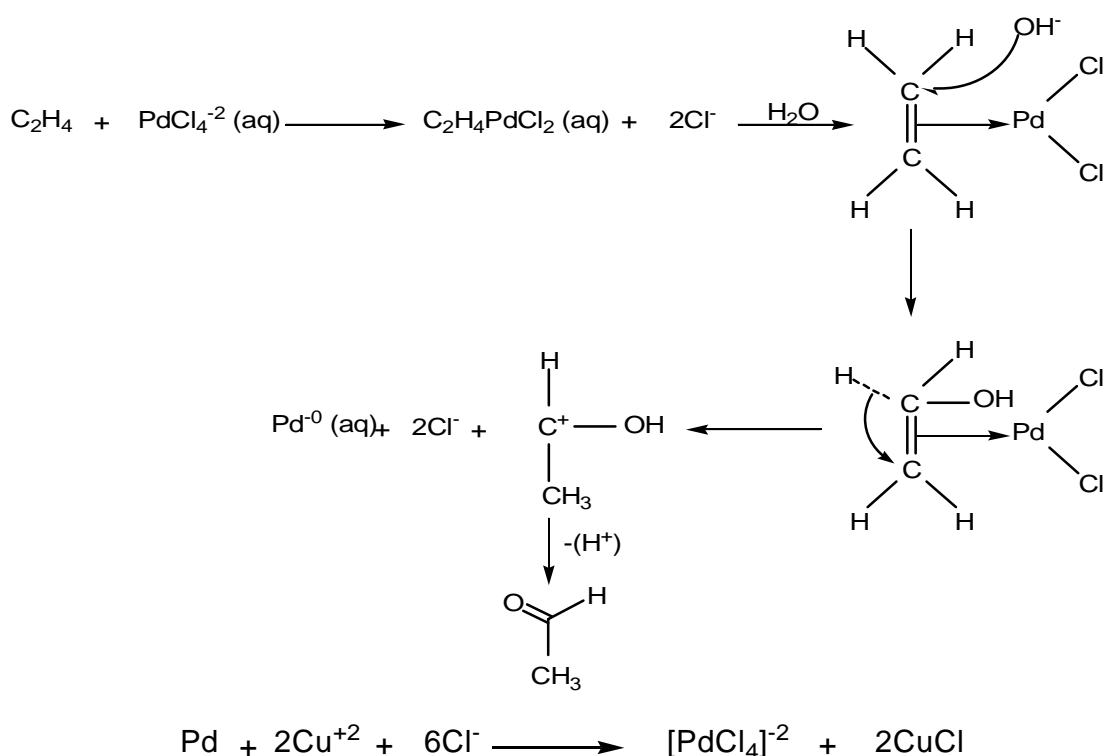


Figure (29): Réaction d'oxydation d'oléfine

L'oxydation de l'éthylène s'effectue par une attaque nucléophile de l'ion hydroxyle sur le substrat. Des études cinétiques suggèrent que l'étape déterminant la vitesse de la réaction est l'addition de l'hydroxyle à l'oléfine coordonnée.

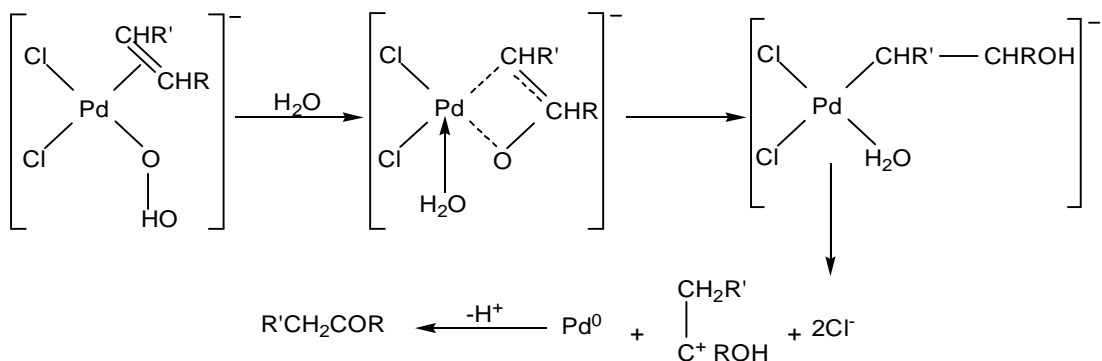


Figure (30): Oxydation de l'éthylène

L'oxydation de l'éthylène par des catalyseurs à base de palladium en solution dans de l'acide acétique contenant de l'acétate de sodium, conduit à l'acétate de vinyle. Cette réaction est la base de la préparation industrielle de l'acétate de vinyle, elle se déroule comme suit:

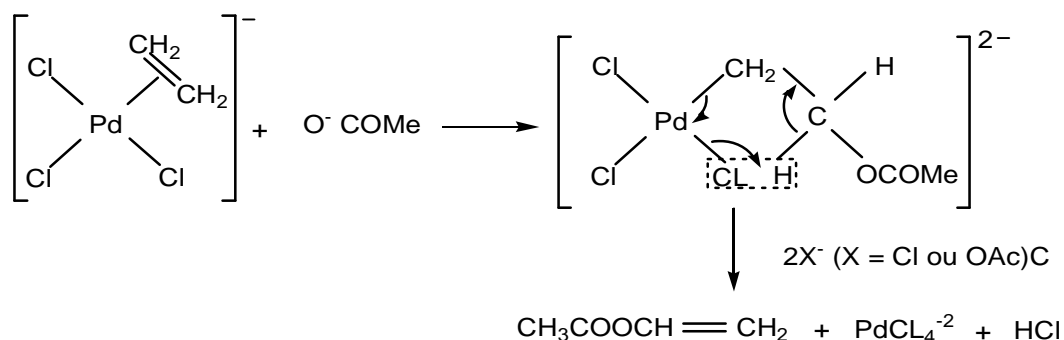


Figure (31): Préparation de l'acétate de vinyle

Le chemin catalytique de la réaction de Heck, couple un alcène avec un halogénure ou un triflate organique pour donner de nouveaux alcènes. C'est l'une des réactions, catalysées par le palladium, les plus utiles en synthèse. Le mécanisme comporte l'addition oxydante de l'halogénure, l'insertion de l'oléfine suivit de l'élimination du produit par un processus de β -élimination, une base régénère ensuite le palladium (0).

Le choix du substrat est limité aux halogénures et aux triflate aryliques, hétérocycliques, vinyliques et benzyliques, car la présence d'un hydrogène en position β provoque une β -élimination rapide. L'ensemble du processus est un cycle catalytique avec des étapes individuelles qui se combinent pour donner la réaction de Heck.

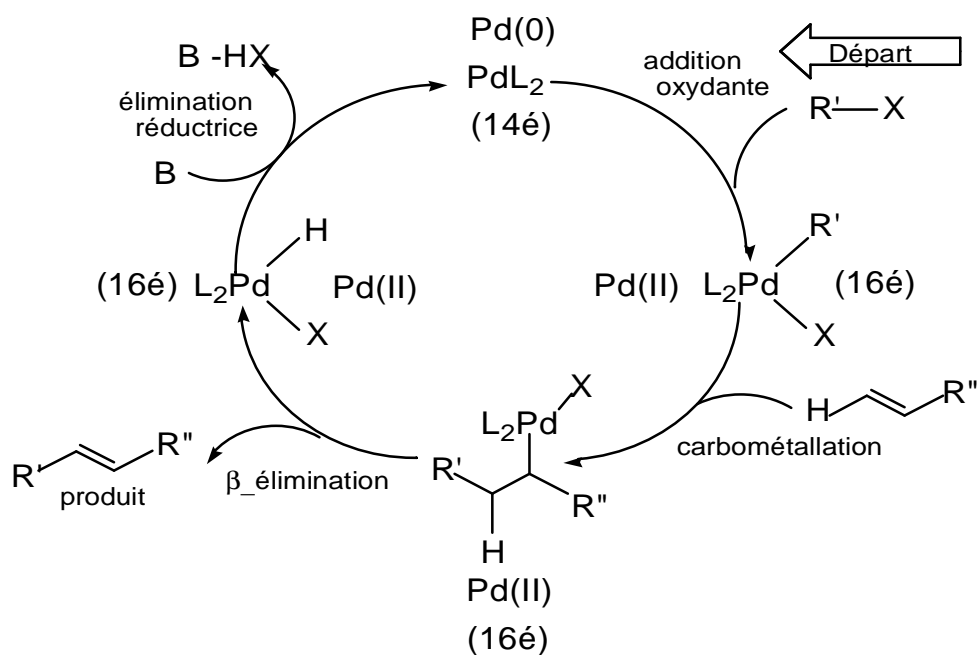


Figure (32): Cycle catalytique

III-2- Intérêt dans la préparation des clusters

Depuis la découverte de la liaison métal-métal par les rayons X dans les molécules $[\text{WCl}_9]^{-3}$ (1935), $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (1939) et $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (1957), un nouveau type de liaison à était mis en évidence. C'est une chimie non Wernérienne qui est la chimie des clusters. Elle aurait pu démarrer dès 1907 par la description du composés $\text{Ta}_6\text{Cl}_{14} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ^[13], elle constitue aujourd'hui l'une des grandes thématiques de la chimie inorganique. Ses applications sont multiples, elles concernent aussi bien le domaine de la catalyse que celui des matériaux à propriétés physiques. La notion "cluster" à atomes métalliques introduite pour la première fois par Cotton en 1964 ^[14] devrait être réservée aux composés dans lesquels au moins trois centres métalliques sont liés directement entre eux, exclusivement ou principalement par des interactions métal-métal.

Les complexes dinucléaires homonucléaire ou hétéronucléaire contenant une liaison métal-métal sont souvent considérés inclus dans la chimie des clusters car ils nous renseignent utilement sur les approches synthétiques et sur certaines propriétés (structurales, électroniques, de réactivités). Ce terme de cluster désigne donc un groupe d'atomes métalliques principalement maintenus ensemble par au moins deux liaisons métal-métal, même si des atomes non métalliques participent également à la cohésion de cet édifice (cluster).

Durant les trente dernières années, les liaisons métal-métal dans les clusters ont attiré beaucoup d'attention par rapport à des domaines autres que la chimie moléculaire, car leur nature en permet la possibilité d'application en catalyse homogène et hétérogène, ainsi qu'à l'étude des surfaces métalliques des matériaux à propriétés physiques ^[15, 16]. Ils montrent des arrangements plus compliqués dans un sens classique de la métallisation. Beaucoup d'efforts sont consacrés pour expliquer les propriétés chimiques et structurales des clusters, mais des mécanismes et des applications de plusieurs de ces réactions ne sont pas encore bien compris, restent toujours non définis et présentent des secteurs de recherches à développer dans le domaine de la chimie organométallique.

III-3-1- Méthode de préparation à partir des complexes plan carrés

Des progrès considérables accomplis dans l'élaboration de nouvelles et efficaces méthodes de synthèses, ont ouvert de nouveaux secteurs pour la recherche sur la réactivité et les applications catalytiques des clusters. Ainsi, la diversité et la disponibilité croissantes des clusters mixtes associés à la connaissance exacte de leur structure et stéréochimie moléculaire ont stimulés un intérêt considérable dans la recherche fondamentale et appliquée pour leurs propriétés catalytiques.

La majorité des clusters étaient le résultat du hasard, puisque on n'avait pas encore mis au point la technique de l'atmosphère inerte, en plus les moyens d'analyse structurale n'étaient pas encore développés. Les travaux de Chini et Lewis ^[17] ont permis de donner une approche sur la synthèse des clusters grâce au développement des différentes techniques. Après le développement de la chimie des clusters du bore, grâce aux idées théoriques proposées tels que l'analogie isolable par Hoffman ^[18], le mode de liaison dans les clusters commence à s'éclaircir. Depuis la naissance de cette chimie, trouver des stratégies rationnelles de synthèse de clusters est l'un des objectifs principaux des spécialistes.

Les métaux de transition ont une grande importance dans la synthèse de nouveaux clusters aussi bien homonucléaire qu'hétéronucléaire, qui ont été mis en évidence et développés. Seuls les composés des métaux de transition sont considérés dans la catégorie des clusters hétérométalliques ^[19], l'importance de cette catégorie est continuellement croissante pour ses diverses applications en catalyse. On peut dire aussi que le mode tétraédrique a fait l'objet du plus grand nombre d'études de réactivités stœchiométriques. L'addition ou l'élimination d'un ligand joue un grand rôle dans la synthèse des clusters, ce qui est le cas dans les travaux de Braunstein et col. ^[20]. Ces derniers se sont intéressés à la chimie du palladium et du platine. Ils ont préparé une variété de clusters hétérométalliques par le déplacement de ligand anionique dans des réactions de carbonyle métallate. Cette méthode de synthèse est basée sur les complexes plans carrés à base de Pt et de Pd. Globalement, les stratégies rationnelles de synthèses des clusters homonucléaires et surtout hétéronucléaires à partir des complexes plan-carrés se subdivisent en trois méthodes principales.

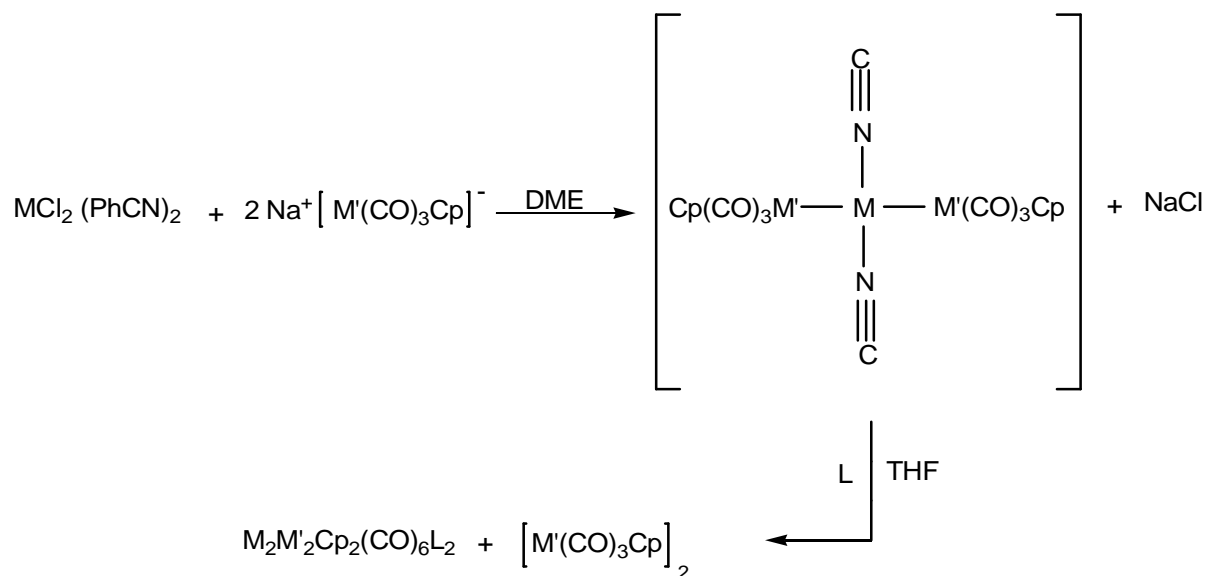
Méthode (1)

Cette synthèse consiste en l'addition d'un anion carbonyle métallate tel: $\text{NaM}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$ à la suspension d'un complexe plan carré halogéné à base de phosphine MCl_2L_2 [21].



Méthode (2)

La deuxième méthode passe par la synthèse d'un complexe trinucéaire linéaire, l'anion déplace les deux atomes de chlore et se fixe sur le métal pour donner un composé à liaison métal-métal semblable au complexe de départ, suivie d'une réaction de substitution du ligand labile, PhCN, par une phosphine PR_3 ou AsPh_3 . Cette réaction a de meilleurs rendements [22].



M = Pd, Pt

M' = Cr, Mo, W

L = PR_3

Méthode (3)

L'action d'un agent réducteur fort tel que NaBH_4 , sur un complexe plan carré à base de Pt, sous la présence d'éthylène conduit au complexe, $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$. La thermolyse de ce dernier conduit à quatre composés dont un cluster trimétallique, deux complexes dinucléaire, le quatrième composé, présent sous forme d'"huile" n'étant pas encore caractérisé [23].

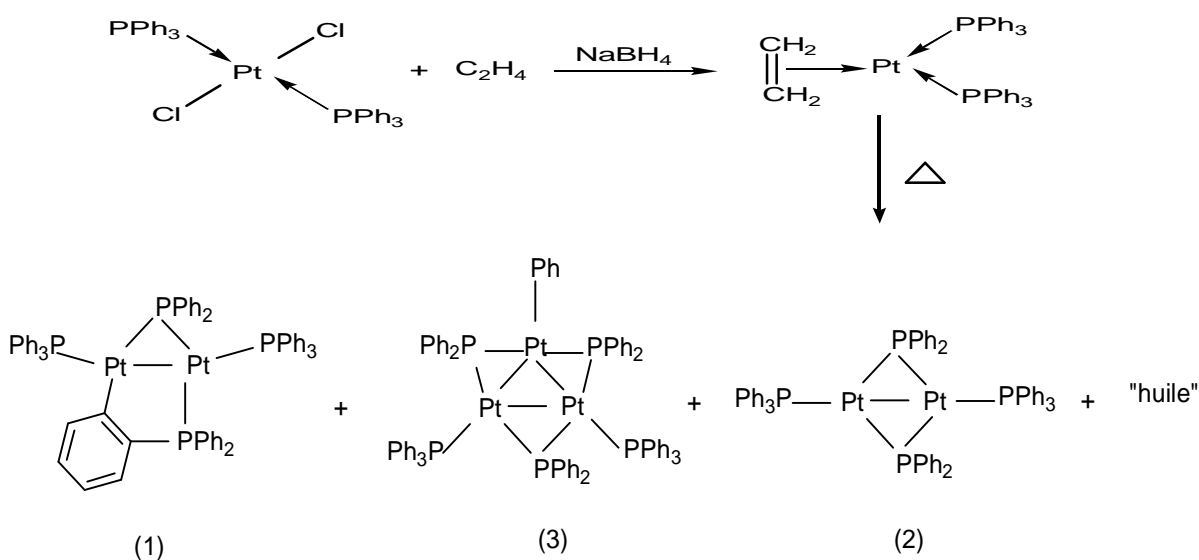


Figure (33): Préparation des clusters

III-3-2- Intérêt de la chimie des clusters

L'intérêt de cette famille de composés, est d'avoir l'avantage des effets coopératifs entre plusieurs atomes métalliques tout en maintenant leur capacité à commander la réactivité et la sélectivité par conception appropriée du ligand. L'autre approche est de préparer des particules homonucléaires ou hétéronucléaires particulièrement petites et bien définies, puis la décomposition des complexes appropriés du cluster en métal.

Ces derniers pourraient alors agir en tant que catalyseurs hétérogènes plus réactifs ou plus sélectifs que les catalyseurs semblables préparés à partir des précurseurs mononucléaires. Dans la catalyse, les clusters hétérométalliques aident à identifier les propriétés catalytiques bimétalliques des couples (ou systèmes trimétallique si disponibles) et à fournir une liste des combinaisons bimétalliques qui sont utiles pour une réaction catalytique donnée.

Bibliographie

- [1] (a) Heck, R. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 5518.
(b) Heck, R. F. *Palladium reagents in organic synthesis*; Academic Press Inc. Orlando., **1985**.
- [2] M. Schlosser, *Organometallics in Synthesis.*, **1994**, 5, 385
- [3] Stanley E. Livingstone GROUP VIII A, B AND C: page 1272-1320
- [4] Kharasch, M. S., Seyler, R. C. and Mayo, F. R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 882.
- [5] F. A. Cotton (ed.), *Inorg. Synth.*, **1972**, 13, 121.
- [6] T. Ukai, H. Kawazawa, Y. Ishii, J. J. Bonnett, J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, 65, 253.
- [7] For a review, see R. F. Heck, *Pure Appl. Chem.*, **1978**, 50, 691; for carbonylation of simple halides, see J. K. Still, P. Kwan Wong, *J. Org. Chem.*, **1979**, 40, 532.
- [8] Stille, J. K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1986**, 25, 508.
- [9] Suzuki, A. *Acc. Chem. Res.*, **1982**, 15, 178.
- [10] Sonogashira, K. *In Comprehensive Organic Synthesis*; Trost, B. M., Fleming, I., Eds.; Pergamon Press: New York., **1991**; Vol. 3, p521.
- [11] (a) Takahashi, S., Kuroyama, Y., Sonogashira, K., Hagihara, N. *Synthesis.*, **1980**, 627.
(b) Miyaura, N., Yamada, K., Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 20, 3437.
- [12] (a) Trost, B. M., Verhoeven, T. R. *In Comprehensive Organometallic Chemistry*; Wilkinson, G., Stone, F. G. A. Abel, E. W., Eds, Pergamon Press: New York., **1982**, Vol. 8, Chapter 57.
(b) Tsuji, J. *Palladium Reagents and Catalysis: Innovation in Organic Synthesis*; Wiley: New York., **1995**.
- [13] J. F. Halet, G. Jaouen, M. Mc.Glinchey, J. Y. Saillard, *Actualité Chimique.*, Avril **1985**, 4, 23-44.
- [14] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple bonds between metal atoms*, Wiley New York., **1982**.
- [15] P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby, *Metal Clusters in Chemistry.*, **1999**, 2.

- [16] (a)- *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Clusters Complexes*, (Eds.: R. D. Adams, F. A. Cotton), Wiley-VCH, New-York., **1998**.
(b)- P. Braunstein, *L'Actualité Chimique.*, **1996**, 7, 75.
- [17] (a)- P. Chini, *J. Organomet.Chem.*, **1981**, 37, 200.
(b)- B. F. G. Johnson, J., Lewis, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1981**, 225, 24.
- [18] J. F. Halet, G. Jaouen, M. Mc. Glinchey, J. Y. Saillard, *L'actualité Chimique.*, Avril **1985**, 4, p. 23-44.
- [19] *Advances in Organometallic Chemistry.*, **1980**, 18, p. 240.
- [20] P. Braunstein, R. Bender J. M. Jud, Checked by: H. Vahrenkamp, G. C. Vogel, G. Geoffroy., pp. 341-350.
- [21] R. Bender, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, **1979**.
- [22] S. E. Bouaoud, Thèse de doctorat, Université de Rennes, **1987**.
- [23] D. A. Rouag. Thèse de doctorat, Université Mentouri- Constantine, **2002**.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les complexes en métal de transition coordonnés par un groupement nitrile RCN, ont été rapportés comme objet d'une riche chimie en synthèse. Dans cette chimie, l'activation des nitriles permet une attaque d'un groupement électrophile ou nucléophile sur la coordination d'un métal riche ou pauvre en électrons ^[1]. En particulier, le métal coordonné par le groupement nitrile favorise les réactions d'addition par des nucléophiles protiques tels que l'eau ^[2], les alcools, les oximes, les amines ^[3] et les imines. Ces réactions donnent respectivement des amides, des imido esters, des iminoacyliques, des amidines ainsi que des 1,3-diaza-1,3-dienes, qui sont des produits d'intérêt synthétique et pharmacologique valable.

SYNTHESE DU COMPLEXE DE DEPART [PdCl₂(PhCN)₂]

Le complexe plan carré bis(benzonitrile) dichloro-palladium est préparé facilement (bon rendement) par chauffage à partir du complexe mononucléaire PdCl₂ ^[4], en suspension dans du benzonitrile (C₆H₅CN) comme solvant. Grâce au doublet libre de l'azote, le ligand se coordine sur l'atome de palladium en le portant à 16 électrons. On obtient un complexe sous forme d'une poudre marron jaunâtre, stable à l'air et soluble dans les solvants polaires. La configuration la plus adoptée par ce complexe est la géométrie *trans* ^[5] alors que son homologue à base de platine peut avoir une géométrie *cis* et *trans* ^[6].

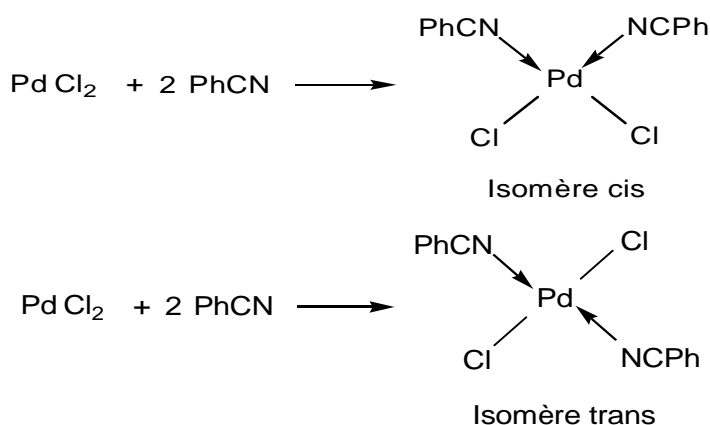


Figure (34): Isomères *cis* et *trans* du complexe [PdCl₂(PhCN)₂]

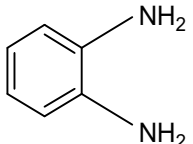
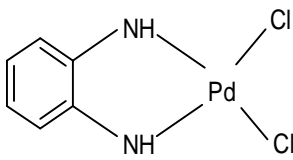
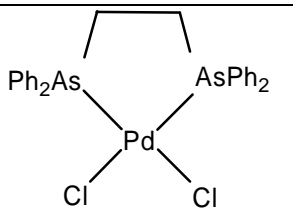
L'intérêt du composé $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ est la labilité du groupement PhCN qui permet des réactions de substitution par des coordinats plus basiques tels que PR_3 , COD ou $\text{As } \Phi_3$.

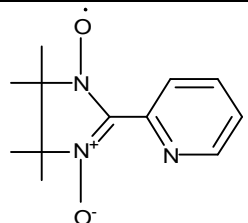
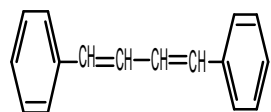
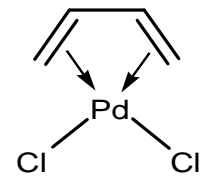
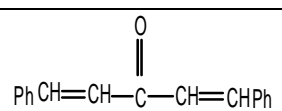
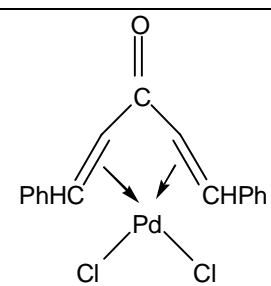
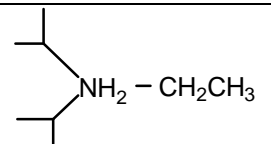
Dans ce travail on a visé un but bien précis, c'est d'aboutir à un complexe plan-carré à base de palladium, en partant du complexe de départ $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$, dans lequel on tente de substituer l'un ou les deux groupements benzonitriles par différents types de ligands: arsine, amines, phosphine,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

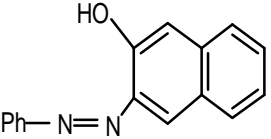
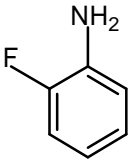
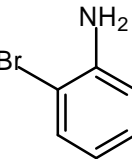
On a pu obtenir des produits sous forme de poudre sur lesquels des analyses IR, UV, RMN ont été effectuées. Des recristallisations sur ces poudres ont permis l'obtention de cristaux exploitables qui ont fait l'objet d'études structurales par diffraction RX. Ces études sont illustrées dans les chapitres (IV) et (V). Pour les autres composés obtenus des essais de recristallisation, dans différents couples de solvants sont encore en cours.

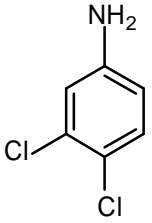
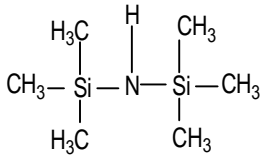
Le tableau ci dessous résume les synthèses effectuées dans notre travail et les résultats obtenus.

Tableau (8): Réactions réalisées

Produit de départ	Ligand	Type et caractéristique du ligand	Type de réaction	Produit attendu	Caractère du produit fini	Méthodes d'analyses effectuées	Résultat
$\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$	 1,2-Phenylenediamine	<ul style="list-style-type: none"> - Bidentate - Poudre cristalline blanche 	Substitution		<ul style="list-style-type: none"> - Poudre gris foncé - Stable à l'air 	-RMN (^1H)	- Etude en cours
$\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$	$\text{P}(\text{cy})_3$ Tricyclohexyl phosphine	<ul style="list-style-type: none"> - Monodentate - Poudre blanche fine 	Substitution	$\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{P}(\text{cy})_3)_2$ où $\text{Cl}_4\text{Pd}_2(\text{P}(\text{cy})_3)_2$	<ul style="list-style-type: none"> - Poudre beige fine - Stable à l'air 	<ul style="list-style-type: none"> - RMN (^1H) - RMN (^{31}P) - Diffraction des RX 	- Deux types de cristaux (étude réalisée)
$\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$	$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{As}_2$ Ethylene bis-(diphénylarsine)	<ul style="list-style-type: none"> - Bidentate - Poudre blanche fine 	Substitution		<ul style="list-style-type: none"> - Poudre vert jaunâtre. - Stable à l'air 	<ul style="list-style-type: none"> - RMN (^1H) - RMN (^{13}C) - Diffraction des RX 	- Cristaux jaunes (étude réalisée)

$\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$	 <p>Radical</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Poudre bleu - Instable à l'air 	Substitution Addition	Plan carré	<ul style="list-style-type: none"> -Produit marron - Instable à l'air 	<ul style="list-style-type: none"> - Diffraction des RX 	<ul style="list-style-type: none"> - Cristaux rouges - En cours d'étude cristallographique
PdCl_2	 <p>Diphenyl-1,4 butadiène 1,3</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Bidentate - Poudre cristallin jaune 	Substitution Addition		<ul style="list-style-type: none"> - Poudre gris verdâtre - Stable à l'air 		<ul style="list-style-type: none"> - Etude en cours
PdCl_2	 <p>Dibenzylid.ene acétone (dba)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Bidentate - Poudre cristallin jaune 	Substitution Addition		<ul style="list-style-type: none"> - Poudre violet rougeâtre - Stable à l'air 		<ul style="list-style-type: none"> - Cristaux rouges - Etude en cours
PdCl_2	 <p>N,N diisopropyl ethylamine</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Monodentate - Liquide jaunâtre 	Substitution Addition	$\text{PdCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N})_2$	<ul style="list-style-type: none"> -Produit visqueux orange 		<ul style="list-style-type: none"> - Cristaux inexploitable

$\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$	 <p>Sudan I (colorant)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Mono ou bidentate - Poudre orange fine 	Substitution	?	<ul style="list-style-type: none"> - Poudre grenat - Stable à l'air 	<ul style="list-style-type: none"> - UV, IR - Chromatographie 	<ul style="list-style-type: none"> - Cristaux grenat inexploitable (forme d'étoile)
$\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$	 <p>2-Fluoroaniline</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Bidentate - Monodentate - Liquide 	Substitution	$(\text{FC}_6\text{H}_4\text{NH})_2\text{PdCl}_2$	<ul style="list-style-type: none"> - Poudre jaune nacré - Stable à l'air 		<ul style="list-style-type: none"> - Cristaux jaunes inexploitable
$\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$	 <p>2-Bromoaniline</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Bidentate - Monodentate - Liquide 	Substitution	$(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NH})_2\text{PdCl}_2$	<ul style="list-style-type: none"> - Poudre jaune nacré - Stable à l'air 		<ul style="list-style-type: none"> - Cristaux rouges en cours d'enregistrement

$\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$	 <p>3,4 - Dichloroaniline</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Bidentate - Monodentate - Liquide 	Substitution	$(\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH})_2\text{PdCl}_2$	<ul style="list-style-type: none"> - Poudre jaune nacre - Stable à l'air 		<ul style="list-style-type: none"> - Cristaux jaunes en cours d'enregistrement
$\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$	 <p>1,1,1,3,3,3- Hexamethylsilazane</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Monodentate - Liquide 	Substitution	$(\text{C}_6\text{H}_{19}\text{NSi}_2)_2\text{PdCl}_2$	<ul style="list-style-type: none"> - Poudre jaune nacre - Stable à l'air 		<ul style="list-style-type: none"> - Cristaux sous forme de losanges jaunes en cours d'enregistrement

ETUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE

cis-[PdCl₂(Ph₂As-CH₂-CH₂-AsPh₂)]

VI- 1-1- Introduction

L'activité des complexes plans carrés en catalyse et leurs utilités dans la synthèse des clusters hétérotetramétalliques à base de platine et de palladium ^[7] sont devenus un vaste champ de recherche dans la chimie de coordination. Afin de réaliser de nouveaux complexes plan carré à base de palladium on a procédé la substitution du groupement nitrile du complexe de départ PdCl₂(PhCN)₂ par le ligand (Ph₂As-CH₂-CH₂-AsPh₂).

Dans cette partie de notre travail, nous allons étudier un complexe plan carré avec un ligand arsine. Ce type de ligand est beaucoup moins utilisé que les ligands phosphines. Il possède deux atomes d'arsenic, qui peuvent être considérés comme donneurs d'une paire d'électron ^[8]. Avec ses deux points d'attachement possible sur l'atome du palladium, il pourrait servir de pince et permettre la rétention de la configuration, (figure (35)). Si le ligand se coordine par ces deux atomes d'arsenic sur l'atome de palladium, la configuration du produit final sera forcément *cis*. On pourra substituer les deux atomes de chlores par de l'éthylène par exemple, sous action d'un réducteur fort. La thermolyse du complexe ainsi obtenu peut conduire à une série de clusters dont on explorerait la réactivité, tels que leurs homologues à base de platine à ligand phosphine ^[9].

Le but de notre synthèse, c'est d'utiliser les complexes plan-carrés [PdCl₂(PhCN)₂] comme produit de départ pour la préparation de nouveaux clusters homonucléaires à base de palladium à ligand arsine.

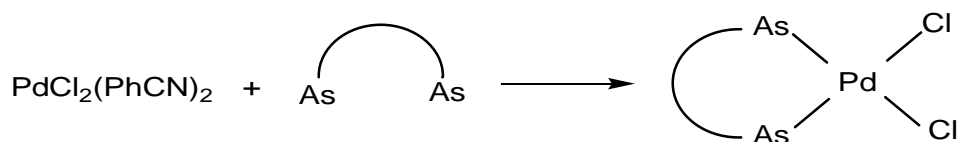
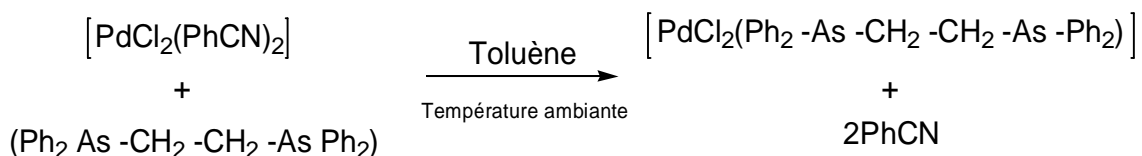


Figure (35): Rétention de la configuration

VI-1-2- Synthèse

Le complexe *cis*-[PdCl₂(Ph₂As-CH₂-CH₂-AsPh₂)] a été préparé par la réaction de substitution du ligand benzonitrile, sur le complexe de départ PdCl₂(PhCN)₂ par l'éthylène bisdiphénylarsine, (Ph₂As-CH₂-CH₂-AsPh₂), à température ambiante dans du toluène. Ce ligand se présente sous forme d'une poudre blanche.



Après filtration et lavage à l'hexane, on obtient avec un bon rendement, un solide de couleur verdâtre, stable à l'air. Ce solide est très soluble dans le dichloro méthane CH₂Cl₂, le chloroforme et l'acétone, mais il est moins soluble dans le THF à froid.

Contrairement au platine, le palladium a un spin égale à zéro, ceci rend les spectres RMN inutiles pour une étude de détermination structurale de ce genre de complexe.

Le produit obtenu n'a pas pu être caractérisé par les méthodes classiques d'analyse. En effet la spectroscopie RMN nous a conduit vers un spectre très complexe, duquel on ne peut pas obtenir des renseignements sur la structure. Pour résoudre ce problème on a effectué une étude cristallographique par diffraction RX.

VI-1-3- Etude de la structure *cis*-[PdCl₂(Ph₂As-CH₂-CH₂-AsPh₂)] par diffraction des RX

La recristallisation du complexe a été effectuée dans différents systèmes de solvants, par diffusion d'un non solvant à température ambiante. Les meilleurs cristaux obtenus, sont ceux des couples: CH₂Cl₂/hexane et acétone/hexane. Ils sont de couleur jaune et de forme parallélépipédique, par contre pour le couple, THF/hexane dans lequel notre produit est peu soluble, on obtient de microcristaux inexploitable.

a- Détermination et affinement de la structure

L'étude cristallographique a été réalisée que pour les cristaux obtenus dans le couple de solvant, CH₂Cl₂/hexane. Les enregistrements ont été effectués pour deux monocristaux, qui cristallisent dans le même couple de solvant et donnent de différents résultats.

La première résolution structurale montre que le complexe *cis*-[PdCl₂(Ph₂As-CH₂-CH₂-AsPh₂)].CH₂Cl₂, cristallise dans le système orthorhombique dans le groupe d'espace **P2₁2₁2₁**, avec les paramètres de maille a = 9.551, b = 13.571, c = 21.728, α = β = γ = 90° et un nombre de motifs **Z = 4**.

La deuxième résolution structurale montre que ce complexe cristallise dans un autre système qui est le monoclinique dans le groupe d'espace **P2₁/c**, avec les paramètres de maille a = 12.38, b = 15.83, c = 15.55, β = 106.2° et un nombre de motifs **Z = 4**.

L'enregistrement des intensités diffractées par un cristal de couleur jaune a été effectué sur un diffractomètre automatique à quatre cercles ENRAF-NONIUS, muni d'un détecteur bidimensionnel CCD, utilisant la radiation Kα du molybdène. Les paramètres de la maille ont été affinés par la méthode des moindres carrés à partir de 25 réflexions réparties uniformément sur l'espace réciproque. Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrements des intensités diffractées sont regroupées dans le tableau (9) pour le complexe 1-a et dans le tableau (10) pour le complexe 1-b.

Tableau (9): Données cristallographiques et conditions d'enregistrement
du complexe *cis*-[PdCl₂(Ph₂As-CH₂-CH₂-AsPh₂)].CH₂Cl₂, (a)

Formule chimique	C ₂₆ H ₂₄ As ₂ Cl ₂ Pd.CH ₂ Cl ₂
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	P2₁2₁2₁
a(Å)	9.5514 (4)
b(Å)	13.5715 (5)
c(Å)	21.7277 (9)
α(°)	90°
β(°)	90°
γ(°)	90°
V(Å ³)	2816.49 (2)
Z	4
d _x	1.765
F(000)	1472
Réflexions collectées	5448
Réflexions uniques (R _{int})	5427 (0.000)
Limites h, k, l	-11 ≤ h ≤ 11 -16 ≤ k ≤ 16 -26 ≤ l ≤ 26
wR ₂	0.1564
R ₁ (all data)	0.0874
R ₁ (obs data)	0.0610
Goof	1.023

Tableau (10): Données cristallographiques et conditions d'enregistrement
du *cis*-[PdCl₂(Ph₂As-CH₂-CH₂-AsPh₂)].CH₂Cl₂, (b)

Formule chimique	C ₂₆ H ₂₄ As ₂ Cl ₂ Pd.CH ₂ Cl ₂
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2₁/c
a(Å)	12.38
b(Å)	15.83
c(Å)	15.55
β(°)	106.2 (13)
V(Å ³)	2926.42
Z	4
d _x	1.70
F(000)	1471.8
Réflexions collectées	25927
Réflexions uniques (R _{int})	8534 (0.0526)
Limites h, k, l	-17=<h=<10 -20=<k=<22 -21=<l=<19
wR ₂	0.1357
R ₁ (all data)	0.0854
R ₁ (obs data)	0.0497
Goof	1.2300

b- Description de la structure

Les deux structures ont été résolues par les méthodes directes au moyen de l'ensemble des programmes du logiciel Wingx (Farrugia, 1999). La détermination de la structure de ce complexe, a montré que la coordination de l'atome métallique du palladium est un pseudo plan-carré, les atomes d'arsenic sont en position *cis* par rapport à ceux du chlore. La structure cristalline montre que chaque molécule de ce complexe est accompagnée par une molécule de solvant (CH_2Cl_2). La structure de notre complexe est représentée par son ortep dans la figure (36), la disposition des motifs dans la maille est représentée en figure (37).

Les valeurs des principales distances interatomiques ainsi que celles des principaux angles sont rapportés respectivement dans les tableaux (11) et (12) pour les deux complexes ((1-a) et (1-b)).

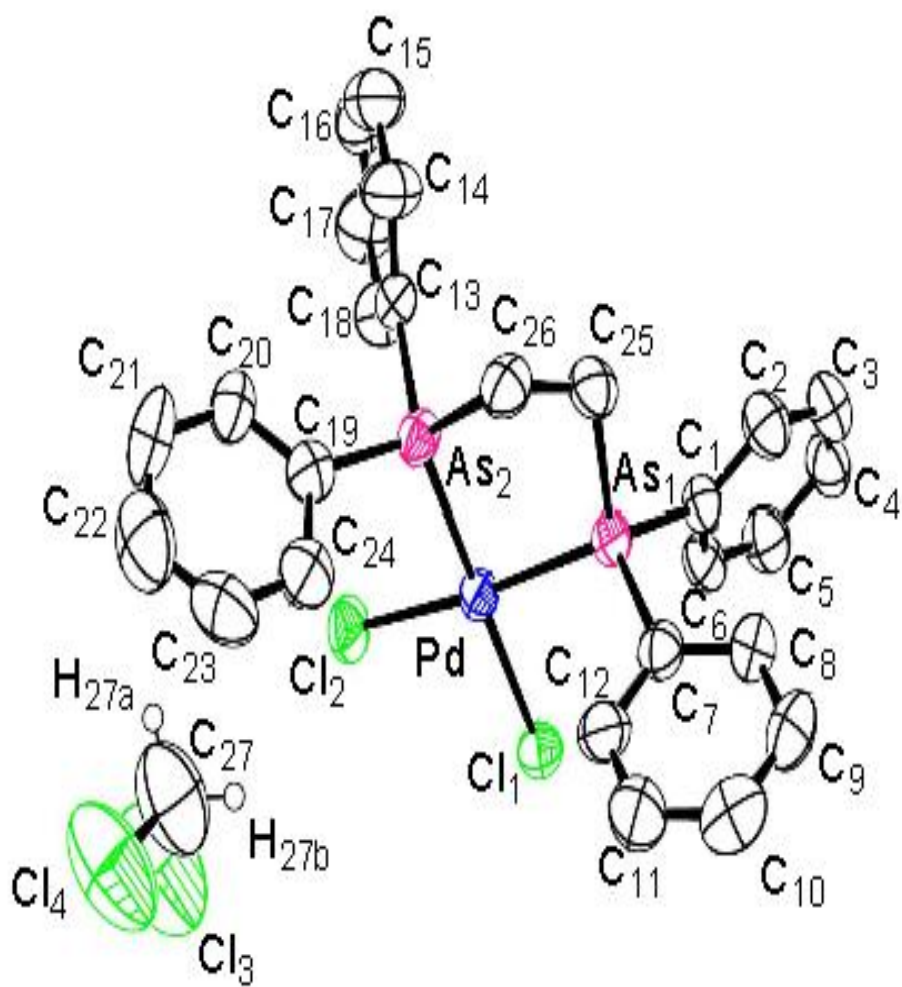


Figure (36): Ortep du complexe (1)
cis-[PdCl₂(Ph₂As-CH₂-CH₂-AsPh₂)].CH₂Cl₂

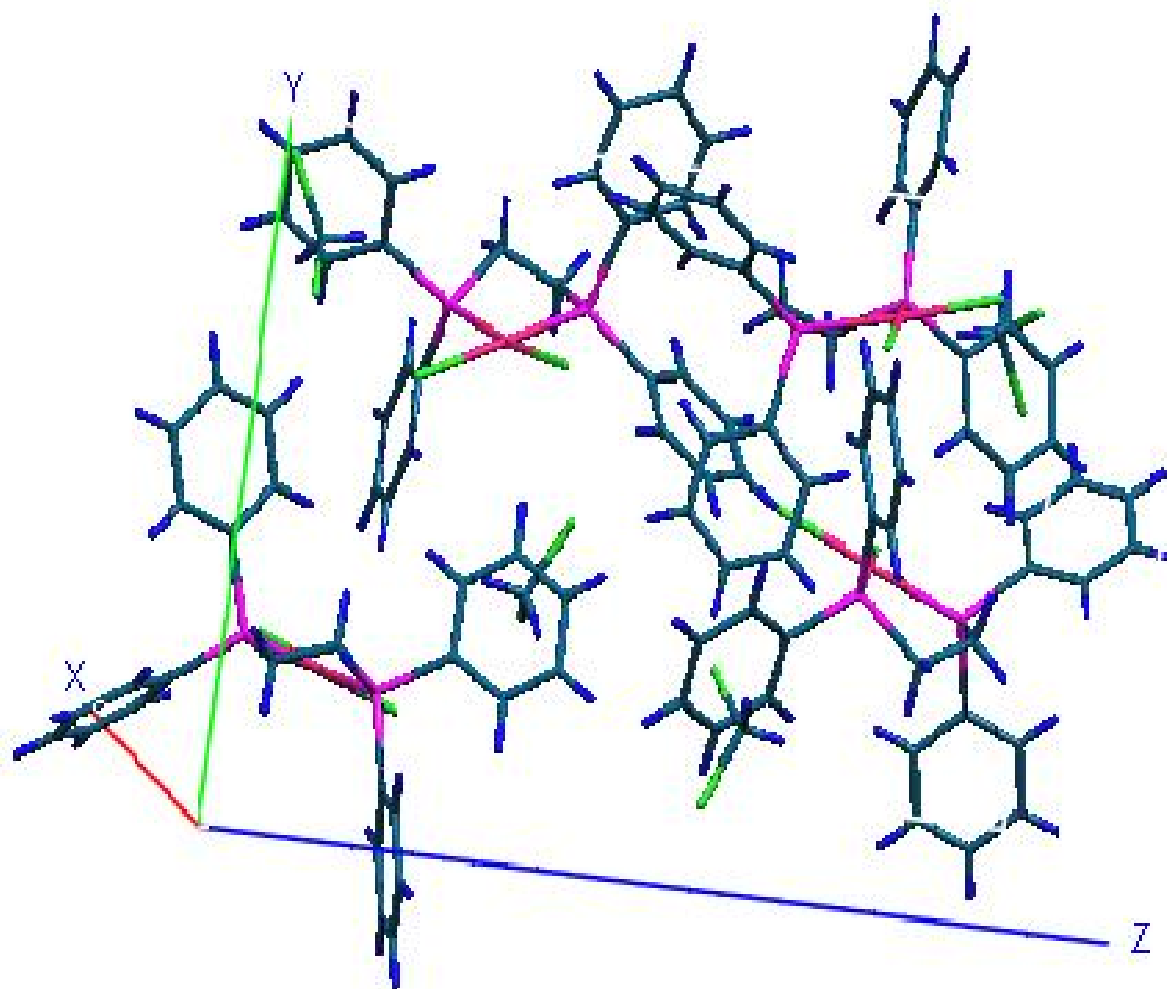


Figure (37): Empilement du complexe (1)
cis-[PdCl₂(Ph₂As-CH₂-CH₂-AsPh₂)].CH₂Cl₂

Tableau (11): Distances interatomiques

Liaison	Distance (Å⁰) complexe 1-a	Distance (Å⁰) complexe 1-b
Pd-Cl ₁	2.350	2.340
Pd-Cl ₂	2.336	2.334
Pd-As ₁	2.345	2.320
Pd-As ₂	2.338	2.336
As ₁ -C ₂₅	1.934	1.969
C ₂₅ -C ₂₆	1.470	1.465
C ₂₆ -As ₂	1.948	1.948
As ₁ -C(Ph ₁)	1.932	1.919
As ₁ -C(Ph ₂)	1.929	1.919
As ₂ -C(Ph' ₁)	1.910	1.924
As ₂ -C(Ph' ₂)	1.900	1.930

Tableau (12): Angles inter atomiques

Angle	Valeur (°) complexe 1-a	Valeur (°) complexe 1-b
Cl ₁ -Pd-As ₁	91.38	88.58
As ₁ -Pd-As ₂	95.73	85.90
As ₂ -Pd-Cl ₂	89.53	90.00
Cl ₂ -Pd-Cl ₁	93.61	95.56
Pd-As ₁ -C ₂₅	106.52	107.74
As ₁ -C ₂₅ -C ₂₆	111.90	110.48
C ₂₅ -C ₂₆ -As ₂	107.64	110.86
C ₂₆ -As ₂ -Pd	107.08	108.28
C(Ph ₁)-As ₁ -C(Ph ₂)	105.94	107.01
C(Ph' ₁)-As ₂ -C(Ph' ₂)	105.52	104.66

Le complexe est constitué d'un plan carré dont l'atome de palladium occupe le centre. La sphère de coordination du métal est complétée par deux atomes d'arsenic et deux atomes de chlore.

Les distances Pd-Cl sont de l'ordre de 2.334-2.350 Å⁰, elles sont supérieures aux valeurs citées par la littérature. On trouve les valeurs des liaisons Pd-Cl dans les complexes: *trans*-PdCl₂(AsPh₃)₂ ^[10] et *trans*-Pd [Cl₂{o-C₆H₄(AsMe₂)₂}Cl₂][ClO₄]₂ ^[11] entre 2.29 et 2.30 Å⁰, par contre pour leurs homologues de platine, comme exemple le complexe *trans*-PtCl₂(AsPh₃)₂ ^[12], ces longueurs de liaisons sont comparables à celles de la littérature.

Les distances Pd-As sont de l'ordre 2.320-2.345 Å⁰, elles sont inférieures aux valeurs citées dans la littérature, qui se situent entre 2.42 et 2.45 Å⁰ (pour les exemples précédents) et ceux de leurs homologues de platine comme dans le complexe, *cis*-PtCl₂(AsPh₃)₂ ^[13] qui ont une valeur de 2.35-2.37 Å⁰.

Les angles autour de l'atome de palladium qui sont respectivement de 85.73⁰ et 95.5⁰ dérivent légèrement de l'angle idéal du plan carré (90⁰). Ceci est probablement dû à l'encombrement stérique entre l'atome de chlore et les groupements phényles des ligands arsines, ainsi que de la contrainte que constitue le pont (-CH₂-CH₂-) entre les deux atomes d'arsenic. L'angle Cl₁-Pd-Cl₂ est de 93.61⁰ pour le complexe 1-a et 95.56⁰ pour le complexe 1-b, ces valeurs sont supérieures à 90⁰ à cause de la répulsion entre les deux atomes de chlore.

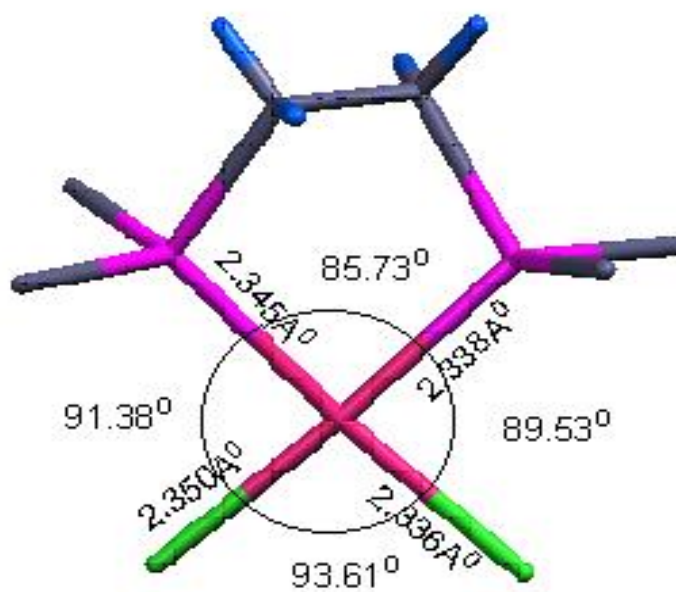


Figure (38): Angles et distances du plan carré du complexe 1-a

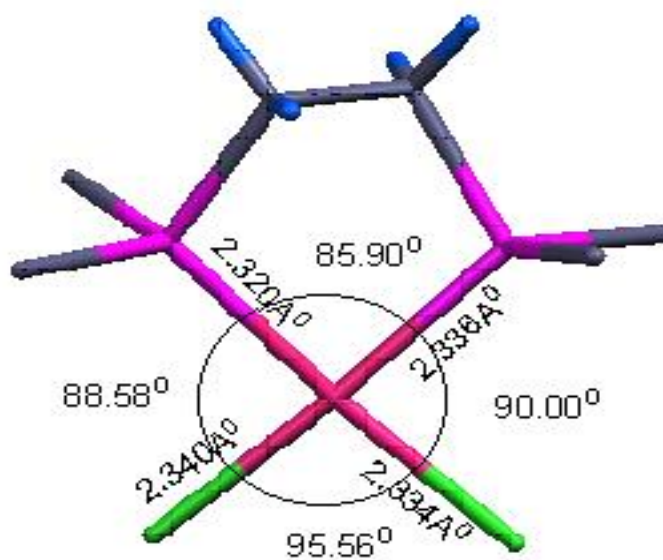


Figure (39): Angles et distances du plan carré du complexe 1-b

Le calcul des plans moyens montre que le plan carré formé par les atomes du Pd, As₁, As₂, Cl₁, Cl₂ est distordu. On remarque que les atomes Cl₁, C₂₅, H_{25b} avec deux noyaux aromatiques se situent au dessus du plan formé par l'atome du palladium, d'arsenic (1) et arsenic (2). Par contre les atomes, Cl₂, C₂₆, H_{25a}, H_{26a}, H_{26b} et deux noyaux aromatiques se situent en dessous du plan (As₁ Pd As₂).

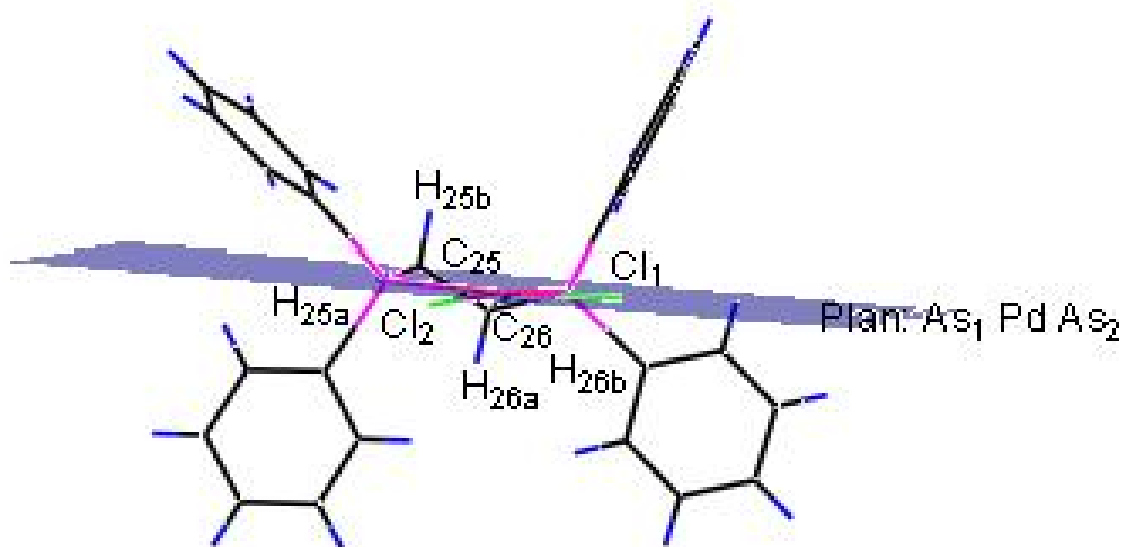


Figure (40): Plan moyen (As₁ Pd As₂)

VI-1-4- Interactions hydrogène ^[14]

La liaison d'hydrogène est une interaction entre donneur et accepteur impliquant spécifiquement des atomes d'hydrogène. Cette liaison hydrogène est notée D-H...A où D est l'atome donneur et A est l'atome accepteur. Elle est formée quand l'électronégativité, définie par Pauling (*Pauling, 1939*), de D relativement à H dans la liaison covalente D-H est de telle sorte que l'électron de H est déplacé vers D de façon à ce que l'atome d'hydrogène soit partiellement chargé. Pour qu'un atome A soit accepteur il doit avoir un doublet libre ou des électrons π polarisables.

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 et une liaison hydrogène faible ressemble à une interaction type Van Der Waals.

On définit la liaison hydrogène par trois variables :

- La distance donneur-hydrogène : D-H.
- L'interaction hydrogène-accepteur : H...A.
- L'angle donneur-hydrogène-accepteur : D-H...A.

Il existe une relation entre l'interaction H...A et l'angle D-H...A, plus l'interaction H...A est forte plus l'angle D-H...A est grand et plus la liaison hydrogène est faible plus cet angle est petit.

Ces types de liaisons hydrogène peuvent être intramoléculaires quand le donneur et l'accepteur font partie de la même molécule et intermoléculaires quand 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.

- Interactions hydrogène du complexe I-a

Dans la structure 1-a, il y a deux interactions hydrogènes intermoléculaires: Chaque molécule interagit par son atome Cl₁ avec l'atome H₆ d'une première molécule et par son atome H₆ avec l'atome Cl₁ d'une deuxième molécule.

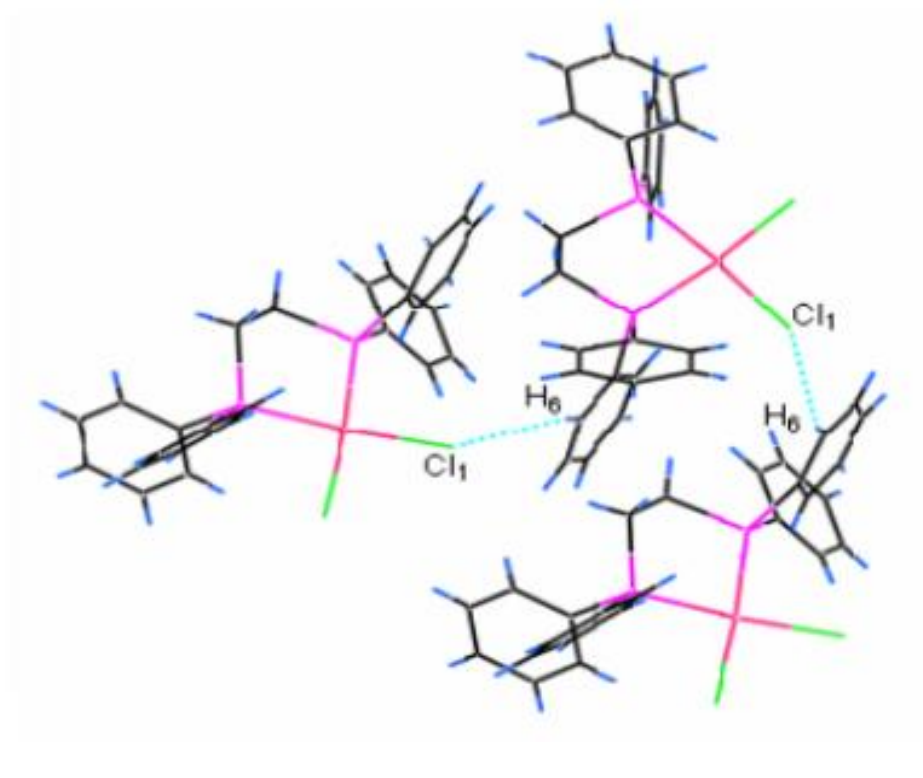


Figure (41): Interactions hydrogène du complexe 1-a

Ces liaisons servent de liens entre les molécules et préservent la cohésion de l'édifice cristallin.

VI-1-5- Comparaison entre le complexe à base de palladium et son homologue à base de platine

Dans notre laboratoire on a effectué la même synthèse avec l'atome de platine ^[15], dans les mêmes conditions. L'éthylène bisdiphénylarsine se coordine aux atomes de palladium et de platine est donnent le même complexe de configuration *cis*. On obtient un pseudo plan carré cristallisé avec une molécule de solvant CH₂Cl₂ dans chaque cas. Dans le système orthorhombique on remarque la similitude des deux molécules aux niveaux des valeurs des paramètres linéaire et angulaire, le volume et nombre de motif, tableau (13).

Tableau (13): Similitude entre les deux complexes

Formule chimique	C ₂₆ H ₂₄ As ₂ Cl ₂ Pt.CH ₂ Cl ₂ ^[15]	C ₂₆ H ₂₄ As ₂ Cl ₂ Pd.CH ₂ Cl ₂
Système cristallin	Othorhombique	Othorhombique
Groupe d'espace	P 2₁2₁2₁	P 2₁2₁2₁
a(A ⁰)	9.575	9.5514
b(A ⁰)	13.571	13.5715
c(A ⁰)	21.6369	21.7277
α(°)	90 ⁰	90 ⁰
β(°)	90 ⁰	90 ⁰
γ(°)	90 ⁰	90 ⁰
V(A ⁰)	2811.55	2816.49
Z	4	4

Nous remarquons que les distances M-Cl et M-As (M = Pd, Pt) sont pratiquement du même ordre: 2.334-2.350Å⁰ et 2.320-2.345Å⁰.

Les angles autour de l'atome de palladium et de platine sont pratiquement du même ordre sauf pour l'angle As-M-As, ce dernier est de 10⁰ plus grand dans le complexe à base de palladium.

Tableau (14): Distances et angles des deux molécules

Liaison	Distance (Å ⁰) complexe à base de Pd	Distance (Å ⁰) complexe à base de Pt	Angle	Valeur (°) complexe à base de Pd	Valeur (°) complexe à base de Pt
Pd / Pt-Cl ₁	2.350-2.340	2.338-2.345	Cl ₁ -Pd / Pt-As ₁	91.38-88.58	92.25-92.36
Pd / Pt-Cl ₂	2.336-2.334	2.339-2.335	As ₁ -Pd / Pt-As ₂	95.73-85.90	86.89-86.43
Pd / Pt-As ₁	2.345-2.320	2.332-2.335	As ₂ -Pd / Pt-Cl ₂	89.53-90.00	89.35-90.66
Pd / Pt-As ₂	2.338-2.336	2.32-2.333	Cl ₂ -Pd / Pt-Cl ₁	93.61-95.56	91.56-90.73

VI-1-6- Conclusion

L'analyse structurale du complexe *cis*-[PdCl₂(Ph₂As-CH₂-CH₂-AsPh₂)] par diffraction des RX montre que ce complexe mononucléaire contient deux atomes d'arsenic. Ces derniers forment un ligand bidentate et se coordinent au même atome de palladium, avec une configuration *cis*. Ce complexe à un compte de 16 électrons, ce qui est tout a fait normal pour un atome de palladium.

L'étude cristallographique, réalisée sur des cristaux obtenus par lente diffusion d'hexane dans une solution du produit dilué dans le CH₂Cl₂, montre que ce complexe cristallise dans deux systèmes. Cette différence se situe au niveau des paramètres de maille, groupe d'espace et volume. Malgré qu'il est plus commode d'étudier le système le plus symétrique, on compte reprendre cette étude pour trouver une explication plus précise.

La synthèse du complexe *cis*-[PdCl₂(Ph₂As-CH₂-CH₂-AsPh₂)] suivie d'une étude structurale par diffraction des RX, nous ont permis d'aboutir un complexe plan carré à base de palladium. Ces résultats sont comparables à ceux du même complexe à base de platine.

Bibliographie

- [1] (a) R. A. Michelin, M. Mozzon, R. Bertani, *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, 147, 299.
(b) B. N. Storhoff, H. C. Lewis, Jr., *Coord. Chem. Rev.*, **1977**, 23, 1.
- [2] (a) D. P. Arnold, M. A. Bennett, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, 199, 119.
(b) C. M. Jensen, W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 723.
- [3] R. A. Michelin, M. Mozzon, R. Bertani, F. Benetollo, G. Bombieri, R. J. Angelici, *Inorg. Chim. Acta.*, **1994**, 222, 327.
- [4] J. R. Doyle, P. E. Slade, H. B. Jonassen, *Inorg. Synth.*, **1960**, 6, 218.
- [5] P. Braunstein, J. Dehand, J. F. Nennig, *J. Organometal., Chem.*, **1975**, 92, 117.
- [6] H. H. Eysel, E. Guggolz, M. Kopp, M. L. Ziegler *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1983**, 499, 31.
- [7] S. E. Bouaoud, Thèse de doctorat, Université de Rennes, **1987**.
- [8] F. Albert Cotton, Geoffrey Wilkinson, Paul L. Gaus, *Basic Inorganic Chemistry.*, **1930**, 6, 170.
- [9] D. A. Rouag. Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine, **2002**.
- [10] N. Merabet. Thèse de magistère, Université Mentouri, Constantine, **1996**.
- [11] R. David, A. Russell and Muhammed, A. Mazid Paul, *J. Chem. Soc. Dalton.*, **1980**, pp. 1737-1742.
- [12] Giovanni Balimani and Ligui M. Venanzy. *Helvetica Chimica Acta.*, **1980**, 63, 42.
- [13] Stefanus Otto. Maria H. Johansson. *Inorganica Chimica Acta.*, **2002**, 329, 135-140.
- [14] A. Kholadi, Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine, Mai **2004**.
- [15] S. Ouis. Mémoire de magistère, Université Mentouri, Constantine, Mars **2005**.

ETUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE

trans-[Pd₂Cl₄ (Pcy₃)₂]

V-2-1- Introduction

En chimie de coordination comme en catalyse homogène, les phosphines tertiaires PR₃ constituent la classe de coordination la plus employée ^[1]. Les complexes à atome de palladium, tels que [Pd(PPh₃)₄], ont été mis en évidence et étudiés depuis longtemps. Vu leur grande réactivité, ces composés ont été rapidement utilisés comme précurseurs dans divers réactions en chimie organométallique et en catalyse homogène ^[2], ceci est dû aux propriétés stériques et électroniques caractéristiques des ligands de phosphine tertiaires. Ils permettent de stabiliser des métaux de transition dans des degrés d'oxydation les plus divers.

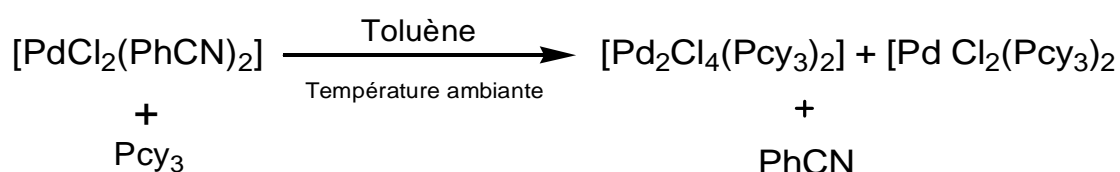
Les complexes à base de phosphines tertiaires sont les catalyseurs actifs dans les processus tels que l'hydrogénation des aldéhydes et cétones aromatiques ou la carbonylation des liaisons métal-méthyle, en tant qu'agents thérapeutiques dans les médicaments cancérigènes ^[3].

La tricyclohexylphosphine constitue avec l'atome du palladium un complexe simple, [(Pcy₃)₂PdCl₂], qui a un intérêt intéressant dû à ses propriétés catalytiques. C'est un excellent catalyseur pour l'hydroxycarbonylation des chloroarènes dans des conditions très modérées (100 °C, 1 atm CO) ^[4]. En outre, il peut être employé pour la synthèse de quelques composés organométalliques tels que: [(cy₃P)₂Pd₂Ph₂(μ-OH)₂] et [CpPd(Ph)Pcy₃] qui ne sont pas accessibles par d'autres moyens ^[5].

Quant on compare les propriétés de certaines phosphines très voisines d'un point de vue structural, on se rend compte que les propriétés qu'elles induisent au niveau de leurs complexes sont parfois différentes. L'utilisation du ligand tricyclohexyl phosphine est intéressante, car il nous a conduit vers un nouveau complexe.

V-2-2- Synthèse

A partir du complexe de départ $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$, 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 tricyclohexyl phosphine (Pcy_3), qui se présente sous forme d'une poudre blanche fine. C'est un ligand donneur d'une paire d'électrons, ce qui nous fait penser qu'il se coordine sur l'atome de palladium en le portant à 16 électrons ^[6].



On obtient un complexe sous forme d'une poudre beige, stable à l'air, très soluble dans le CH_2Cl_2 à froid et peu soluble dans les autres solvants THF, acétone...

Le produit obtenu est caractérisé par spectroscopie RMN du phosphore (^{31}P), puis sa structure est confirmée par une étude cristallographique.

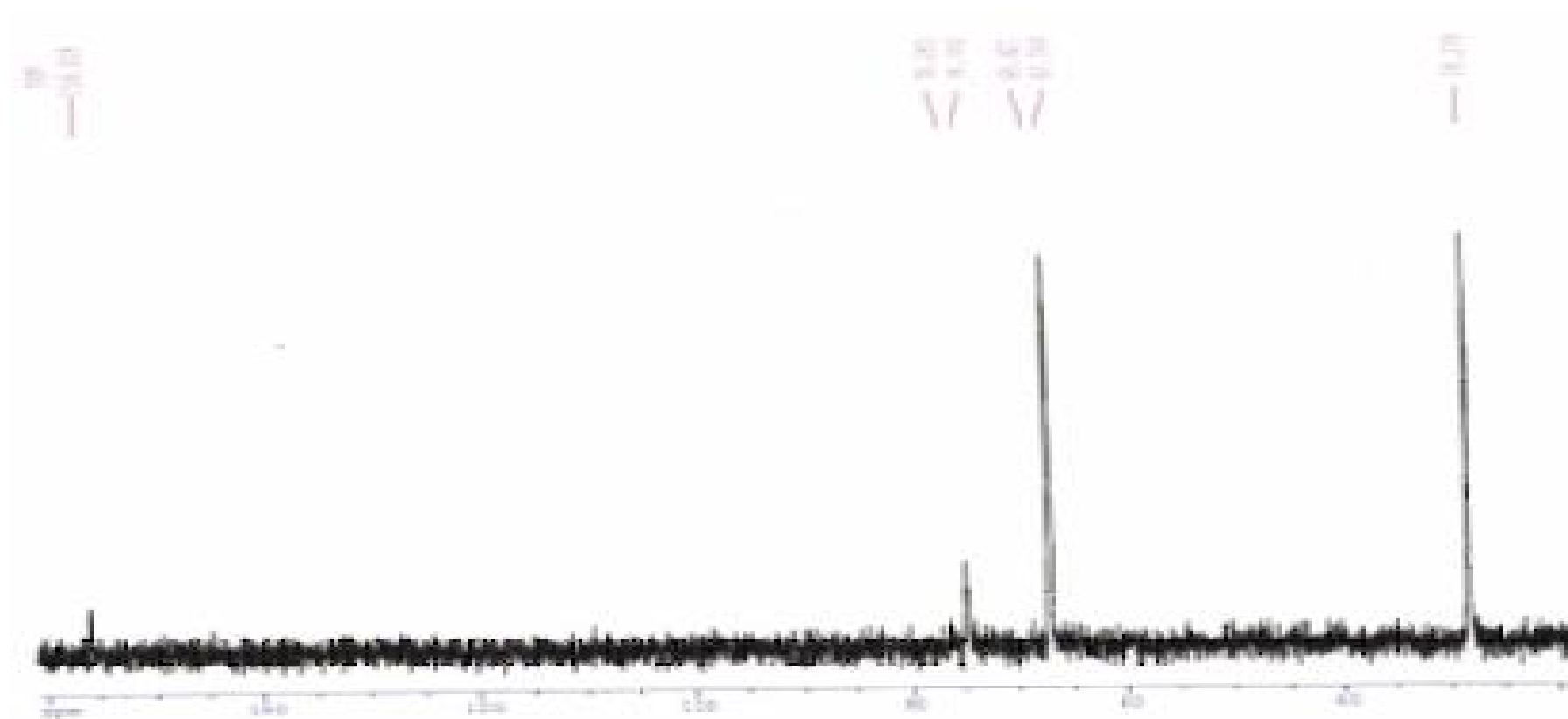
V-2-3- Etude RMN

- **Spectre RMN (^1H)**: Le spectre qu'on obtient ne nous renseigne pas sur la structure, il est très complexe.

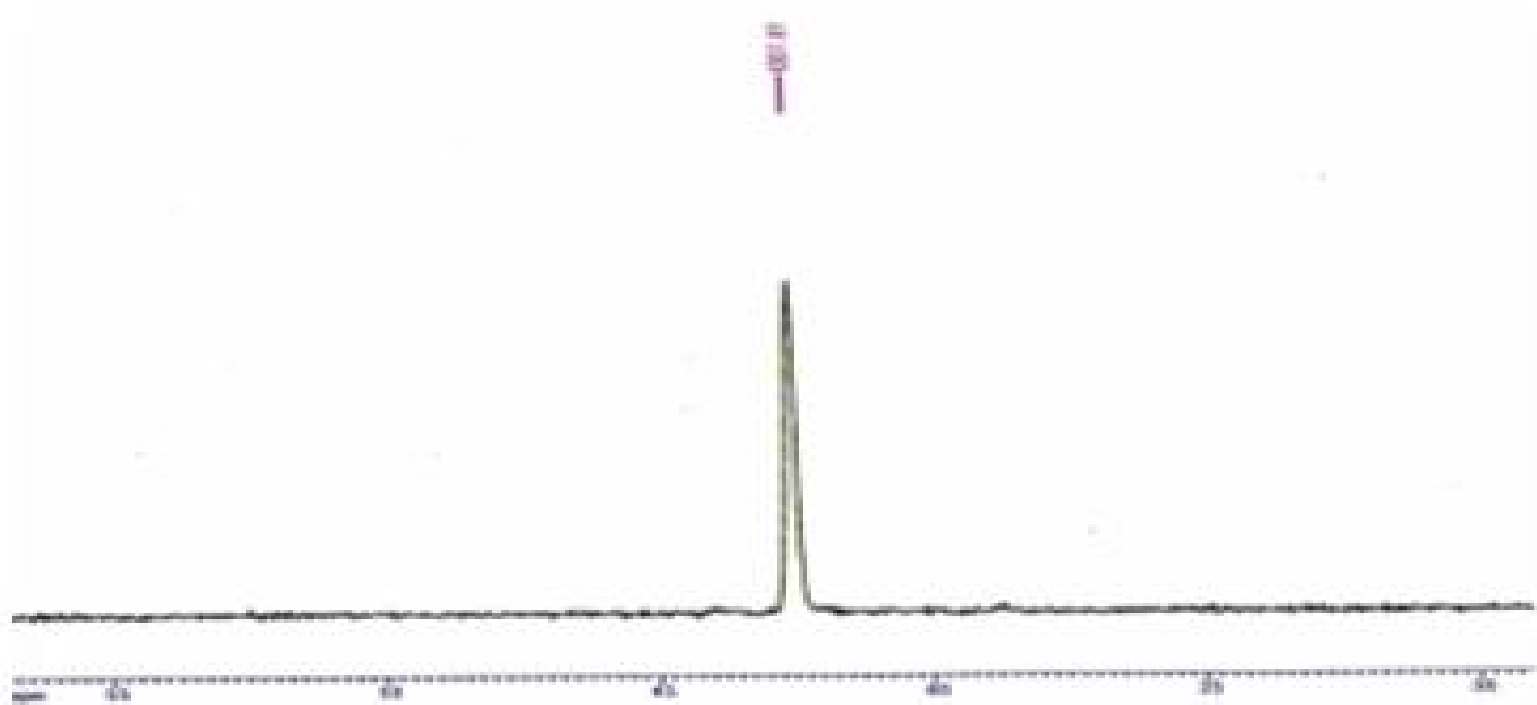
- **Spectre RMN (^{31}P)**: Le complexe dinucléaire présente un spectre RMN (^{31}P) qui n'est pas vraiment significatif mais il peut être utilisé pour une comparaison entre le produit de départ et le produit obtenu.

On remarque la présence de quatre pics dans le spectre du produit de départ (Pcy_3), le premier située à 28.2 ppm correspond au produit de départ. Les trois autres sont expliqués par la présence d'impureté de ce dernier, (spectre **(1)**), qui est un produit commercial et qu'on a utilisé sans purification. Dans le deuxième spectre on obtient un seul pic situé entre 40-45 ppm, ce pic du produit final est absent dans le premier spectre. Ce qui peut être expliqué par l'obtention d'un nouveau produit résultant de la coordination du ligand sur l'atome de palladium.

Spectre RMN (^{31}P) du ligand (Pcy_3)



Spectre RMN (^{31}P) du complexe $\text{trans}[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{Pcy}_3)_2]$



V-2-4- Etude de la structure *trans*-[Pd₂Cl₄(Pcy₃)₂] par diffraction des RX

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. Dans l'une des recristallisations on a remarqué dans le même tube à essai, la présence de deux types de cristaux de couleur différente, l'une jaune et l'autre orange. L'étude par diffraction des RX n'a été faite que pour les cristaux de couleur orange dans le couple de solvant CH₂Cl₂/hexane.

a- Détermination et affinement de la structure

L'analyse structurale des cristaux orange montre que notre composé est un complexe dinucléaire. Il indique une géométrie "plan carré" idéale autour de chaque atome de palladium, avec une configuration *trans* par rapport à l'axe (Pd Pd'). Chacun des six groupements cyclohexyliques est de conformation chaise, des longueurs et des angles semblables avec ceux normalement observés pour ce genre de cycle aliphatique.

Le complexe *trans*-[Pd₂Cl₄(Pcy₃)₂], cristallise dans le système monoclinique dans le groupe d'espace **P2₁/c** avec les paramètres de maille a = 8.437, b = 17.896, c = 13.561 et $\beta = 103.18$ et un nombre de motifs **Z = 4**.

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 à partir de 25 réflexions réparties uniformément sur l'espace réciproque. Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrements des intensités diffractées sont regroupées dans le tableau (15).

Tableau (15): Données cristallographiques et conditions d'enregistrement
du complexe *trans*-[Pd₂Cl₄(Pcy₃)₂]

Formule chimique	C ₃₆ H ₆₆ P ₂ Cl ₄ Pd ₂
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2₁/c
a(A ⁰)	8.437
b(A ⁰)	17.896
c(A ⁰)	13.561
β(°)	103.18
V(A ⁰³)	1993.62
Z	2
d _x	2.735
θ(°)	1.9-30.0
F(000)	1604
Réflexions collectées	17051
Reflexions uniques (R _{int})	5822(0.0510)
Limites h, k, l	-8=<h=<11 -25=<k=<22 -19=<l=<16
wR ₂	0.1368
R ₁ (all data)	0.1014
R ₁ (obs data)	0.0474
Goof	1.048

b- Description de la structure

La structure a été résolue par la méthode directe au moyen de l'ensemble des programmes du logiciel Wingx (Farrugia, 1999). Le complexe cristallise en tant que complexe dinucléaire avec une géométrie de coordination plan carré, dans laquelle, deux atomes de chlore sont partagés (en pont) par deux centres métalliques. La structure cristalline montre qu'aucune molécule de solvant de recristallisation n'entre dans l'édifice cristallin.

La structure moléculaire de ce complexe est représentée sur la figure (42) par son "ORTEP". La disposition des motifs dans la maille est représentée en figure (43).

Les valeurs des principales distances interatomiques ainsi que celles des principaux angles sont regroupés dans le tableau (16) et la figure (44).

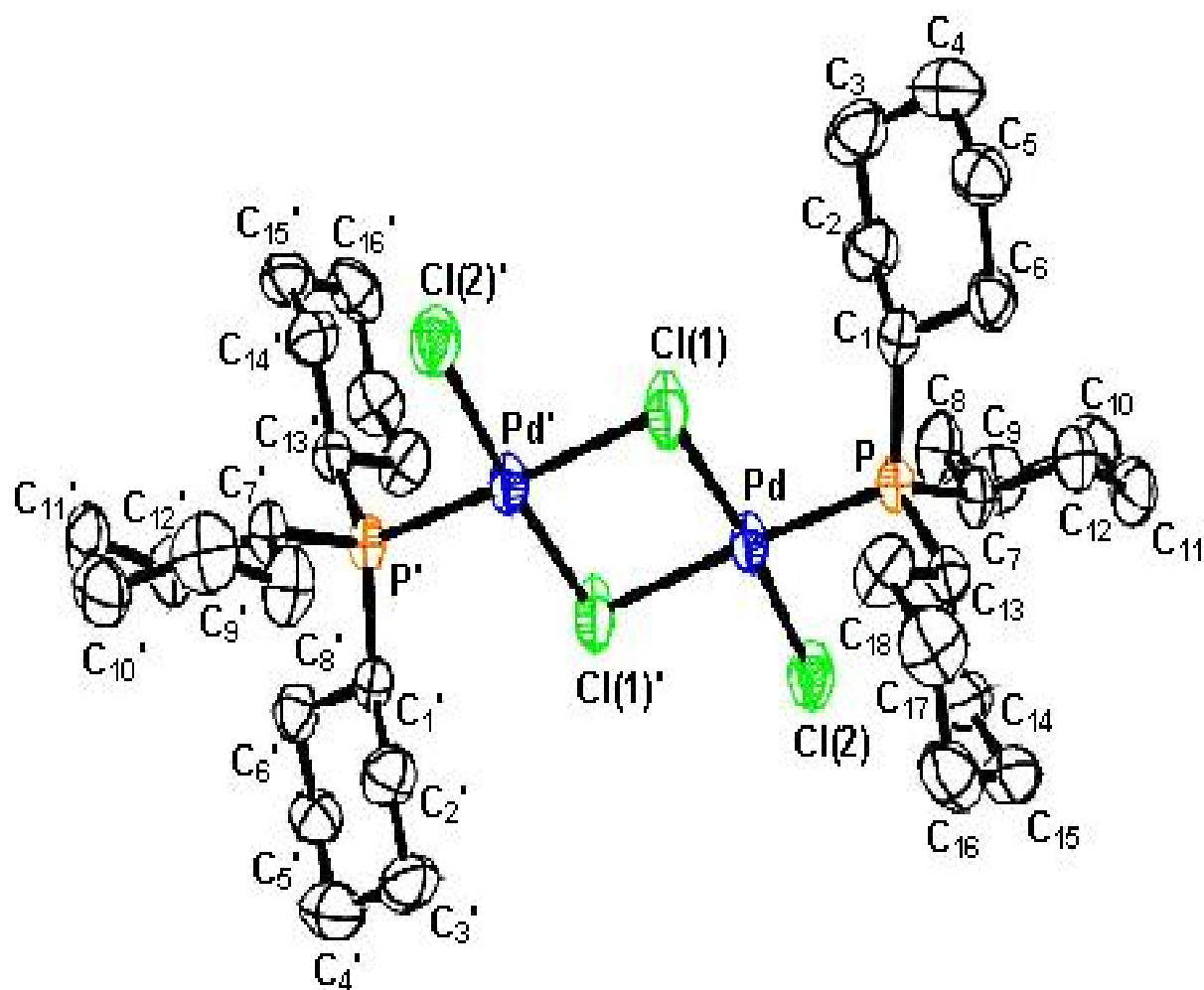


Figure (42): Ortep du complexe (2)



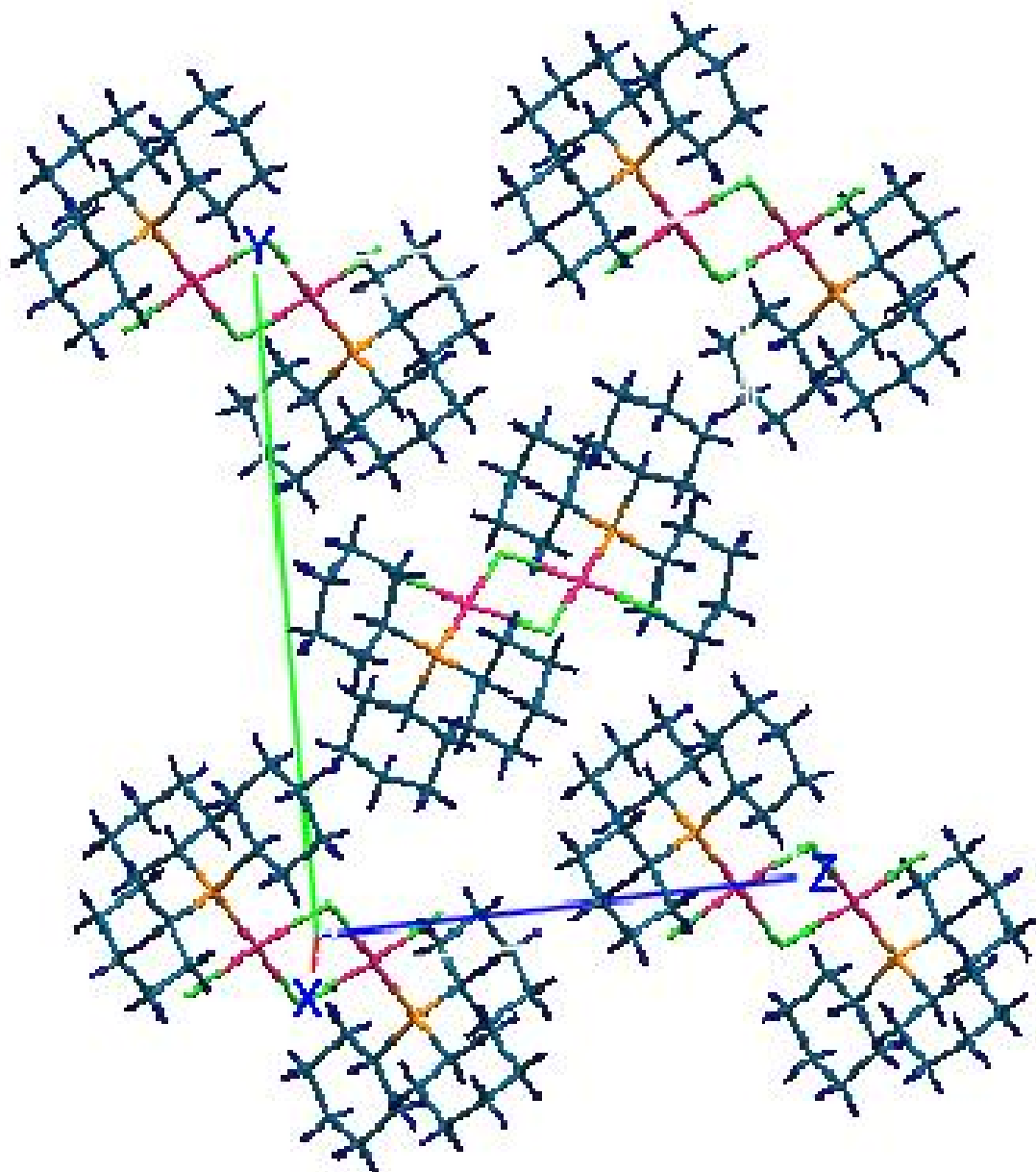


Figure (43): Empilement du complexe
trans-[Pd₂Cl₄(Pcy₃)₂]

Tableau (16): Distances et angles interatomiques

Liaison	Distance (Å ⁰)	Angle	Valeur (°)
Pd-Cl(2)	2.270	Cl(2)-Pd-Cl(1')	89.55
Pd-Cl(1')	2.460	Cl(1')-Pd-Cl(1)	84.28
Pd-Cl(1)	2.321	Cl(1)-Pd-P	96.27
Pd-P	2.259	P-Pd-Cl(2)	89.86
Pd'-Cl(2')	2.270	Pd-P-C ₁	112.72
Pd'-Cl(1)	2.460	Pd-P-C ₇	109.44
Pd'-Cl(1')	2.321	Pd-P-C ₁₈	112.84
Pd'-P'	2.259	C ₁ -P-C ₇	103.67
P-C ₁	1.858	C ₇ -P-C ₁₈	106.18
P-C ₇	1.842	C ₁₈ -P-C ₁	111.37
P-C ₁₃	1.851	Pd-Cl(1)-Pd'	95.72

Notre composé se présente sous forme d'un complexe dinucléaire. Les deux atomes de palladium ont une géométrie "plan carré". La sphère de coordination de chaque métal est complétée par trois atomes de chlore et un atome de phosphore. Les deux atomes de Pd sont reliés par deux ponts constitués, chacun par un atome de chlore.

Les distances Pd-Cl sont de l'ordre 2.270- 2.460 Å⁰, ce qui est un comparable aux valeurs rapportées dans la littérature pour les complexes mononucléaires à base de palladium (2.301 Å⁰)^[6] et également comparable à celles des complexes mononucléaire à base de platine^[12] et son homologue dinucléaire avec le ligand *trans*-dichlorobistripropylphosphine^[14], (PPr₃)₂Cl₂.

La distance Pd-P est de l'ordre de 2.259 Å⁰, elle est inférieure à celle donnée par la littérature pour le complexe de palladium (2.362Å⁰)^[6] et à celle du complexe du platine mononucléaire (2.308-2.3105 Å⁰)^[13], mais comparable à son homologue dinucléaire à base de platine à ligand (PPr₃)₂Cl₂^[14].

Les angles autour de l'atome de palladium qui sont respectivement de 84.28° et 96.27° ne sont pas égaux à l'angle idéal du plan carré (90°). Ceci est probablement dû à l'encombrement stérique entre les atomes de chlore et les groupements cyclohexyles du ligand phosphine. La valeur de l'angle Pd-Cl(1)-Pd' est de 95.72° , elle est supérieure à 90° et la valeur de l'angle P-Pd-Cl(1) est de 96.27° par contre la valeur de l'angle Cl(1)-Pd'-Cl(2') est de 89.55° , ceci est dû à la taille importante du ligand phosphine. On remarque aussi que les atomes des chlores ponteurs sont des ligands du type XL, donneurs de trois électrons. Les deux ligands phosphines sont en position *trans* par rapport à l'axe (Pd Pd').

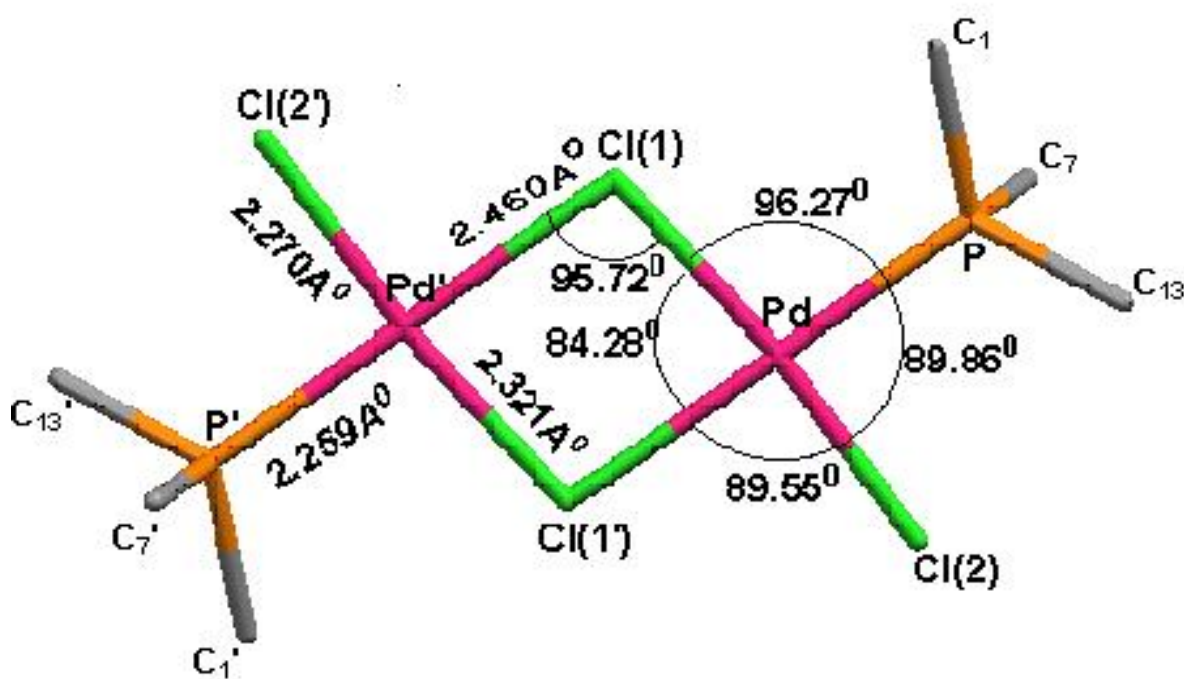


Figure (44): Angles et distances des plan carrés

Le calcul des plans moyens montre la planéité des plans carrés formé par le système $(\text{PdCl})_2$. Les ligands phosphine s'écarte légèrement du plan: $\text{Pd Cl(1) Pd' Cl(1')}$, la phosphine (P) se situe au dessus et (P') au dessous de ce plan. On remarque que les atomes H_1 , C_2 , H_{2b} , H_{3a} , H_{3b} du premier cyclohexyle, H_{14b} du deuxième cyclohexyle, ainsi que tous les atomes du troisième cyclohexyle portée par l'atome (P) se situent au dessus du plan, le reste des atomes au dessous de ce plan. Pour la phosphine tertiaire (P') les atomes précédemment cités se situent au dessous du plan, (figure (45)).

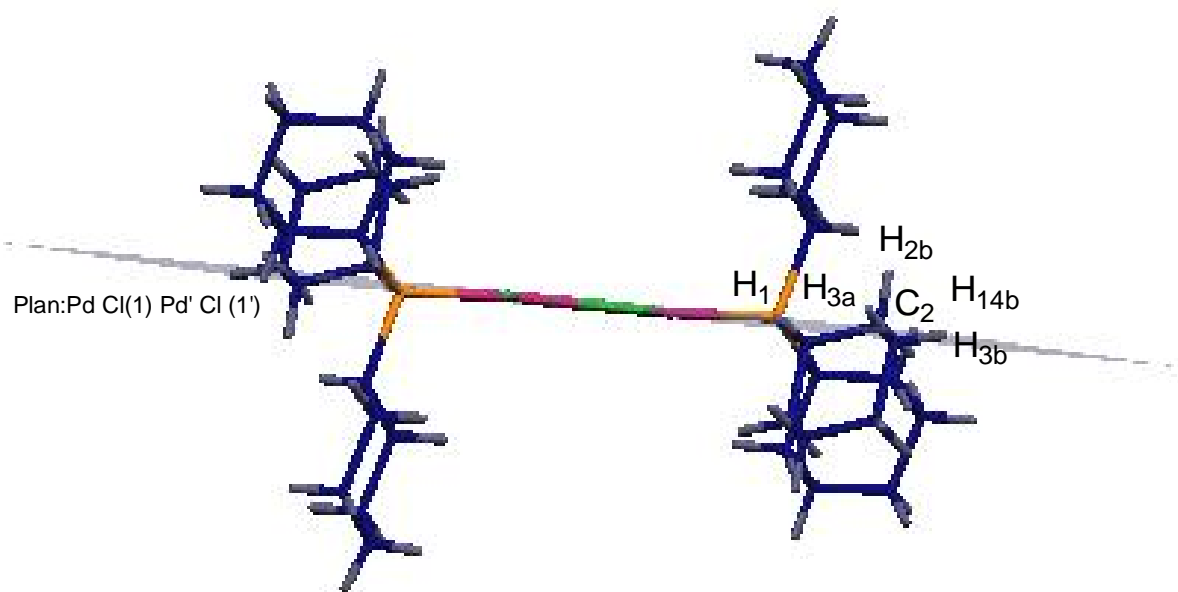


Figure (45) Planéité de la molécule par rapport au plan
(Pd Cl(1) Pd' Cl(1'))

V-2-5- Interactions hydrogènes du complexe $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{Pcy}_3)_2]$

L'édifice cristallin du complexe $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{Pcy}_3)_2]$ est maintenu par une série d'interactions hydrogènes faibles de type Van Der Waals. La molécule est symétrique, possède cinq interactions hydrogènes entre les atomes H_{2a} , H_{4b} , H_{6a} , H'_{12b} , H'_{10a} et les atomes d'hydrogènes H'_{2a} , H_{12b} , H_{10a} , H_{12b} et H'_{10a} respectivement d'une autre molécule. La même molécule possède cinq autres interactions avec une deuxième molécule qui se passent entre les atomes d'hydrogènes H_{10a} , H_{12b} , H'_{2a} , H'_{6a} , H'_{4b} et les atomes d'hydrogènes H_{4b} , H_{6a} , H_{2a} , H'_{10a} , H'_{12b} respectivement.

Au total notre molécule possède dix interactions hydrogènes établies avec deux molécules, (figure (46)).

Contrairement au complexe *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_2\text{As-CH}_2\text{-CH}_2\text{-AsPh}_2)]$, le produit *trans*- $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{Pcy}_3)_2]$ ne présente pas les liaisons hydrogène, car dans le groupement cyclohexyl la charge partielle de l'hydrogène est presque nulle, pour cette raison l'édifice cristallin de notre complexe est maintenu plutôt par des liaisons du type Van Der Waals.

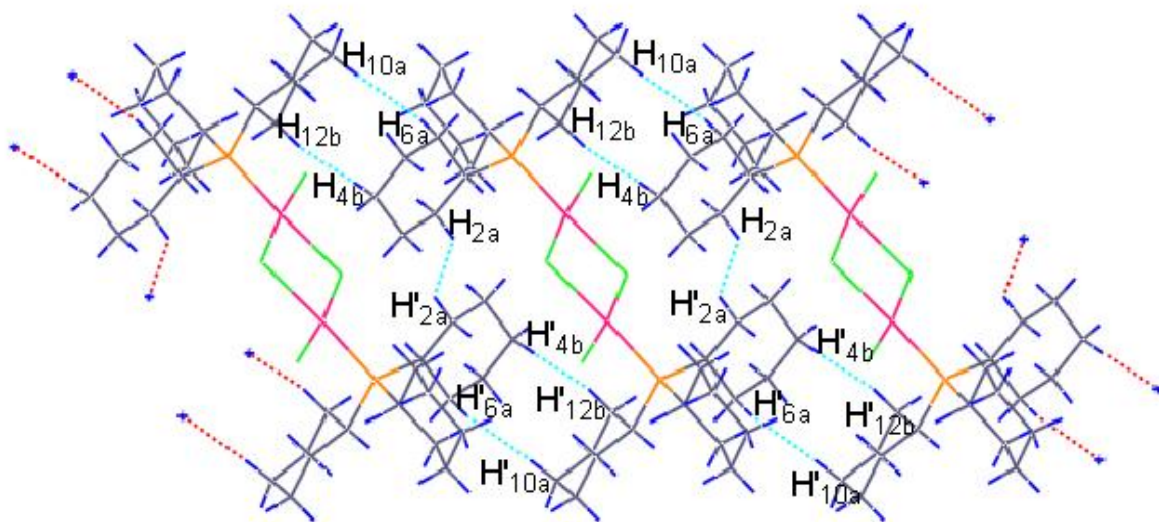


Figure (46): Interactions hydrogènes du types
Van Der Waals

V-2-6- Comparaison entre des complexes analogues à base de platine et de palladium

Le ligand tricyclohexylphosphine se coordine différemment avec les éléments du groupe dix: platine, nickel et palladium. Il donne un complexe mononucléaire plan carré $[\text{PtCl}_2(\text{Pcy}_3)_2]$ ^[7], ce dernier est isomorphe aux complexes *trans*- $[\text{NiCl}_2(\text{Pcy}_3)_2]$ ^[8], *trans*- $[\text{PtI}_2(\text{Pcy}_3)_2]$ ^[9], *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ^[10]. Certains journaux ^[11] mentionnent que le traitement du $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ avec le Pcy_3 dans le benzène conduit au complexe mononucléaire $[\text{PdCl}_2(\text{Pcy}_3)_2]$, tout à fait différent des résultats obtenus dans ce travail. Il peut être préparé aussi par traitement du sodium tétrachloropalladate $[\text{PdCl}_4]^{-2}$ avec Pcy_3 dans une solution aqueuse d'éthanol sous atmosphère inerte ^[6]. Certains ligands comme par exemple la bistrispropylphosphine $(\text{PPr}_3)_2$ ^[14] et la di-tert-butylcyclopropylphosphine $(\text{P}(\text{t-Bu})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$ ^[15] donnent des complexes dinucléaires analogues à ce obtenue avec l'atome du palladium.

Après une comparaison entre les deux complexes à base de platine et de palladium avec des ligands différents (Pcy_3) et (PPr_3), tableau (17), on peut dire que ces deux métaux se coordinent de la même façon et donne des valeurs de distances et d'angles similaire.

Tableau (17): Distances et angles

Distances	Complexe à base de Pd	Complexe à base de Pt	Angles	Complexe à base de Pd	Complexe à base de Pt
Pd / Pt-Cl(2)	2.270	2.270	Cl(2)-Pd / Pt-Cl(1')	89.55	91.5 ⁰
Pd / Pt-Cl(1)	2.321	2.315	Cl(1')-Pd / Pt-Cl(1)	84.28	83.6 ⁰
Cl(1)-Pd' /Pt'	2.460	2.425	Cl(1)-Pd / Pt-P	96.27	96.5 ⁰
Pd / Pt-P	2.259	2.23	P-Pd / Pt-Cl(2)	89.86	88.4 ⁰
P-C ₁	1.858	1.81	Pd / Pt-Cl(1)-Pd' /Pt	95.72	96.4 ⁰
P-C ₇	1.842	1.82			
P-C ₁₃	1.851	1.78			

V-2-7- Conclusion

L'analyse structurale du complexe $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{Pcy}_3)_2]$ montre que ce complexe dinucléaire contient deux atomes de palladium, reliés par deux atomes de chlore (ponteurs). La sphère de coordination de chaque métal est complétée par un atome de chlore et une phosphine, ce qui donne à chaque centre un nombre efficace de coordination quatre. Chaque atome de palladium a un compte de 16 électrons.

L'étude cristallographique, réalisée sur des cristaux obtenus par lente diffusion d'hexane dans une solution du complexe dans du CH_2Cl_2 , montre que ce complexe a une configuration *trans*, cette structure est tout à fait différente de celle obtenue généralement avec les éléments du groupe dix qui donnent les complexes mononucléaires du type $\text{MCl}_2(\text{PR}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Ni}$). Ces complexes mononucléaires ont une géométrie *trans*. On a pu aboutir à la géométrie "plan carré" idéale autour des atomes de palladium.

Bibliographie

- [1] S. BOUAOUD, Thèse de doctorat, Université de Rennes, Juin **1987**.
- [2] (a) C. A. McAuliffe, W. Levason, "*Phosphine, Arsine and Stibine complexes of the transition elements*", Elsevier, Amsterdam., **1979**.
- (b) F. A. Cotton, B. Hong, *Prog. Inorg. Chem.*, **1992**, 40, 179.
- [3] A. Habtemariam, B. Watchman, B.S. Potter, R. Palmer, S. Parsons, A. Parkin, P.J. Sadler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 1306.
- [4] Grushin, V. V. Alper, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 611.
- [5] Grushin, V. V. Bensimon, C. Alper, H. *Organometallics.*, **1993**, 12, 2737.
- [6] Vladimir V. Grushin, Corinne Bensimon, and Howard Alper, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 4804-4806
- [7] Del Pra, A. Zanotti, G. *Inorg. Chem. Acta.*, **1980**, 39, 137.
- [8] Bellon, P. L. Albano, V. Bianco, V. D. Pompa, F. Scatturin, *V. Ric. Sci., Ser.*, **1963**, A 3, 1213; *Chem. Abstr.*, **1964**, 60, 14106a.
- [9] Alcock, N. W. Leviston, P. G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1974**, 1834.
- [10] (a) Ferguson, G. McCrindle, R. McAlees, A. J. Parvez, M. *Acta Crystallogr.*, **1982**, B 38, 2679.
- (b) Kitano, Y. Kinoshita, Y. Nakamura, R. Ashida, T. *Acta Crystallogr.*, **1983**, C **39**, 1015.
- [11] (a) Ozawa, F. Kawasaki, N. Okamoto, H. Yamamoto, T. Yamamoto, A. *Organometallics.*, **1987**, 6, 1640. Ozawa, F. Kawasaki, N. Yamamoto, T. Yamamoto, A. *Chem. Lett.*, **1985**, 567.
- (b) Neilan, J. P. Laine, R. M. Cortese, N. Heck, R. F. *J. Org. Chem.*, **1976**, 41, 3455.
- [12] S.Ouis. Mémoire de magistère, Université Mentouri-Constantine, Mars **2005**.
- [13] C. M. P. Ferreira, M. F. C. Gudes da Silva, T. Duarte, J. J. R. Fransto da Silva, A. J. L. Pombeiro, R. A. Michelin, V. Y. Kukishkin, *Inorg. Chim. Acta.*, **2002**, 334, 395-402.
- [14] M. Black, R. H. B. Mais and P.G. Owston, *Acta Cryst.*, **1969**, B25, 1760.
- [15] Barbara L. Simms, Maoyu Shang, Jiayi Lu, *Organometallic*, **1987**, 6, 1118-1126.

PROTOCOLE

Toutes les synthèses et réactions présentées dans ce travail, ont été effectuées sous atmosphère contrôlée d'argon sec et désoxygéné.

Les solvants utilisés, THF, l'hexane, toluène, CH_2Cl_2 ont été séchés.

Les spectres infra rouge ont été enregistrés sur spectrophotomètre Nicolet 210 FT-IR et Shimadzu FT-IR 8201 PC, les spectres UV l'ont été sur spectrophotomètre Helios α -UNICAM Spectronic, les spectres RMN l'ont été sur Bruker MSL 300.

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

1- Préparation du $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$

Dans un ballon de 100 cc, introduire 1g de PdCl_2 et 40 ml de benzonitrile utilisé comme solvant. Le solide doit être dissous complètement. On chauffe à reflux dans un bain d'huile avec agitation, à une température de 110°C maintenue par un thermocouple pendant une 1/2 heure. On obtient une solution limpide de couleur marron, on filtre à chaud dans une fiole, on met le filtrat dans un bain de glace pour faire précipiter le produit obtenu. Ce produit est récupéré après une deuxième filtration sous atmosphère d'argon dans un verre fritté, puis lavé à plusieurs reprises avec de l'hexane (75 ml). La filtration suivie d'un séchage sous vide, donne un rendement quantitatif du composé susmentionné (produit de couleur marron jaunâtre), ce dernier est assez pur pour être employé comme catalyseur ou un produit de départ pour la synthèse organométallique.

Masse = 2.43 g

Rendement = 89.42%

2- Préparation du *cis*-[PdCl₂(Ph₂AsCH₂-CH₂AsPh₂)]

Dans un tube schlenk de 100 cc, on introduit 0.2g ($5.21 \cdot 10^{-4}$ mole) de PdCl₂(PhCN)₂ qu'on dissout dans 50ml du toluène fraîchement distillé. On obtient une solution limpide de couleur miel foncé, on y rajoute une solution préparée à partir de 0.507 g ($10.43 \cdot 10^{-4}$ moles) de (Ph₂AsCH₂-CH₂AsPh₂), poudre blanche, dissous dans 20ml du toluène sous agitation et sous atmosphère d'argon à température ambiante. Après 24 heures d'agitation, on obtient un précipité jaune verdâtre qu'on filtre et on le lave à l'hexane. Le produit obtenu est séché sous vide.

Recristallisation: CH₂Cl₂/hexane, CHCl₃, acétone/hexane à température ambiante.

Masse = 0.3406 g

Rendement: 98.41%.

3- Préparation du *trans*-[Pd₂Cl₄(Pcy₃)₂]

Dans un tube schlenk de 100 cc, on introduit une solution de 0.2 g ($5.21 \cdot 10^{-4}$ mole) de PdCl₂(PhCN)₂ dans 12 ml du toluène fraîchement distillé, on y rajoute une solution de 0.2924 g ($1.04 \cdot 10^{-3}$ moles) de (Pcy₃), poudre blanche, dans 12 ml du toluène sous agitation et sous atmosphère d'argon à température ambiante. Après 2 jours d'agitation on obtient un précipité, qu'on filtre sous argon, on lave à l'hexane à plusieurs reprises puis on sèche sous vide. On obtient d'une poudre beige de masse = 0.253 g.

Recristallisation: CH₂Cl₂/hexane.

T_{fus} = 122⁰

Rendement: 94.38 %

CONCLUSION GENERALE

L'objectif que nous nous étions fixé dans ce travail, se résume en deux importantes parties:

- L'étude structurale du complexe *cis*-[PdCl₂(Ph₂As-CH₂-CH₂-AsPh₂)] par diffraction des RX puis la comparaison avec son homologue à base de platine. Cette étude montre que ce complexe mononucléaire se coordonne au ligand bidentate et montre la présence d'une molécule de solvant CH₂Cl₂ dans l'édifice cristallin. Le complexe obtenu est de configuration *cis* et il a un compte de 16 électrons.

La recristallisation par lente diffusion d'hexane dans une solution du produit dans du CH₂Cl₂, montre que ce complexe cristallise dans deux systèmes différents. Cette différence se situe au niveau des paramètres de maille, groupe d'espace et volume. Une telle situation est peu rencontrée dans le domaine cristallographique, il est plus commode d'étudier le système le plus symétrique.

- La synthèse d'un deuxième complexe, le *trans*-[Pd₂Cl₄(Pcy₃)₂] et sa résolution structurale par différentes méthodes d'analyse : RMN ³¹P et étude par diffraction des RX. Cette étude montre l'obtention d'un complexe dinucléaire, dans lequel deux atomes de chlore pontes les deux centres métallique et donne à chaque centre un nombre efficace de coordination quatre.

L'étude cristallographique, réalisée sur des cristaux obtenus par lente diffusion d'hexane dans une solution du complexe dans du CH₂Cl₂, montre que ce complexe a une configuration *trans*, les deux atomes du phosphores se situent de par et d'autre de l'axe (Pd Pd').

- Vu l'intérêt continuellement croissant, porté aux complexes plan carré du 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 intéressant tel que : les colorants, les amines...etc.

1- DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DE *cis*-[PdCl₂(Ph₂AsCH₂ CH₂AsPh₂)]

Table 1. Crystal data and structure refinement for pd1.

Identification code	pd1
Empirical formula	C27 H26 As2 Cl4 Pd
Formula weight	748.52
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorombique, P
Unit cell dimensions	a = 9.551 Å alpha = 90 deg. b = 13.571 Å beta = 90 deg. c = 21.728 Å gamma = 90 deg.
Volume	2816.3 Å ³
Z, Calculated density	4, 1.765 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.386 mm ⁻¹
F(000)	1472
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.10 mm
Theta range for data collection	3.21 to 26.03 deg.
Limiting indices	-11<=h<=11, -16<=k<=16, -26<=l<=26
Reflections collected / unique	5427 / 5427 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 26.03	99.2 %
Max. and min. transmission	0.7283 and 0.7283
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5427 / 0 / 307
Goodness-of-fit on F ²	1.023
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0610, wR2 = 0.1380
R indices (all data)	R1 = 0.0874, wR2 = 0.1564
Absolute structure parameter	0.99(2)
Largest diff. peak and hole	0.455 and -0.716 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for pd1.
 $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Pd	457(1)	3362(1)	8219(1)	40(1)
As(2)	-1852(1)	3273(1)	7867(1)	43(1)
As(1)	-457(1)	2899(1)	9178(1)	43(1)
Cl(1)	2759(3)	3270(3)	8597(1)	56(1)
Cl(2)	1162(4)	3900(3)	7246(1)	63(1)
C(7)	-74(12)	3692(9)	9895(5)	46(3)
C(19)	-2811(12)	4491(9)	7775(5)	49(3)
C(14)	-1632(15)	1634(11)	7051(6)	66(3)
C(1)	-36(11)	1558(9)	9411(5)	46(3)
C(8)	-1017(15)	3724(10)	10377(6)	60(3)
C(18)	-2795(14)	2999(11)	6607(5)	61(3)
C(20)	-4238(15)	4550(11)	7802(7)	73(4)
C(2)	-194(13)	1235(9)	10014(5)	51(3)
C(13)	-2134(12)	2582(9)	7111(5)	49(3)
C(12)	1172(13)	4206(9)	9942(5)	51(3)
C(4)	400(16)	-392(11)	9712(7)	71(4)
C(9)	-727(16)	4253(10)	10902(6)	65(4)
C(10)	509(16)	4766(10)	10949(6)	63(3)
C(6)	323(14)	884(9)	8963(6)	58(3)
C(5)	519(17)	-84(10)	9110(7)	71(4)
C(16)	-2400(20)	1531(16)	6024(8)	92(5)
C(3)	62(14)	272(10)	10165(6)	61(3)
C(15)	-1765(17)	1120(12)	6516(8)	79(4)
C(11)	1451(16)	4754(10)	10466(6)	64(3)
C(17)	-2940(20)	2481(16)	6071(7)	100(6)
C(24)	-2064(16)	5349(10)	7666(6)	68(4)
C(23)	-2710(20)	6240(12)	7590(8)	91(5)
C(22)	-4140(20)	6296(15)	7629(8)	101(7)
C(21)	-4876(19)	5428(17)	7730(8)	100(6)
C(26)	-2917(12)	2550(10)	8484(5)	55(3)
C(25)	-2472(12)	2904(10)	9093(5)	55(3)
C(27)	1600(30)	2114(16)	5943(11)	136(9)
Cl(3)	1341(8)	1011(6)	5575(3)	165(3)
Cl(4)	3128(10)	2656(6)	5749(4)	189(4)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for pd1.

Pd-Cl(2)	2.336(3)
Pd-As(2)	2.3377(14)
Pd-As(1)	2.3448(13)
Pd-Cl(1)	2.350(3)
As(2)-C(19)	1.901(12)
As(2)-C(13)	1.911(12)
As(2)-C(26)	1.948(11)
As(1)-C(7)	1.929(11)
As(1)-C(1)	1.932(12)
As(1)-C(25)	1.934(12)
C(7)-C(8)	1.382(16)
C(7)-C(12)	1.383(16)
C(19)-C(20)	1.367(18)
C(19)-C(24)	1.386(18)
C(14)-C(15)	1.362(19)
C(14)-C(13)	1.379(18)
C(1)-C(6)	1.378(16)
C(1)-C(2)	1.389(15)
C(8)-C(9)	1.376(17)
C(18)-C(17)	1.37(2)
C(18)-C(13)	1.384(16)
C(20)-C(21)	1.35(2)
C(2)-C(3)	1.370(17)
C(12)-C(11)	1.387(17)
C(4)-C(3)	1.37(2)
C(4)-C(5)	1.38(2)
C(9)-C(10)	1.37(2)
C(10)-C(11)	1.382(18)
C(6)-C(5)	1.366(18)
C(16)-C(15)	1.35(2)
C(16)-C(17)	1.39(3)
C(24)-C(23)	1.37(2)
C(23)-C(22)	1.37(3)
C(22)-C(21)	1.39(3)
C(26)-C(25)	1.471(17)
C(27)-Cl(4)	1.69(2)
C(27)-Cl(3)	1.71(2)
Cl(2)-Pd-As(2)	89.54(9)
Cl(2)-Pd-As(1)	174.47(10)
As(2)-Pd-As(1)	85.73(5)
Cl(2)-Pd-Cl(1)	93.60(12)
As(2)-Pd-Cl(1)	173.83(10)
As(1)-Pd-Cl(1)	91.38(8)
C(19)-As(2)-C(13)	105.5(5)
C(19)-As(2)-C(26)	105.0(5)
C(13)-As(2)-C(26)	105.7(5)
C(19)-As(2)-Pd	116.4(4)
C(13)-As(2)-Pd	116.1(4)
C(26)-As(2)-Pd	107.1(4)
C(7)-As(1)-C(1)	106.0(5)
C(7)-As(1)-C(25)	105.3(5)
C(1)-As(1)-C(25)	103.6(5)
C(7)-As(1)-Pd	119.8(3)
C(1)-As(1)-Pd	114.1(3)
C(25)-As(1)-Pd	106.6(3)
C(8)-C(7)-C(12)	119.3(11)

C(8)-C(7)-As(1)	120.4(9)
C(12)-C(7)-As(1)	120.3(8)
C(20)-C(19)-C(24)	118.1(13)
C(20)-C(19)-As(2)	121.8(11)
C(24)-C(19)-As(2)	120.1(10)
C(15)-C(14)-C(13)	121.7(14)
C(6)-C(1)-C(2)	118.9(11)
C(6)-C(1)-As(1)	119.4(8)
C(2)-C(1)-As(1)	121.4(9)
C(9)-C(8)-C(7)	120.8(13)
C(17)-C(18)-C(13)	120.6(15)
C(21)-C(20)-C(19)	119.9(16)
C(3)-C(2)-C(1)	120.6(12)
C(14)-C(13)-C(18)	117.8(12)
C(14)-C(13)-As(2)	119.3(9)
C(18)-C(13)-As(2)	122.9(10)
C(7)-C(12)-C(11)	119.7(12)
C(3)-C(4)-C(5)	120.1(13)
C(10)-C(9)-C(8)	120.0(12)
C(9)-C(10)-C(11)	119.8(12)
C(5)-C(6)-C(1)	120.4(12)
C(6)-C(5)-C(4)	120.2(13)
C(15)-C(16)-C(17)	119.4(15)
C(2)-C(3)-C(4)	119.7(12)
C(16)-C(15)-C(14)	120.5(16)
C(10)-C(11)-C(12)	120.3(13)
C(18)-C(17)-C(16)	120.0(15)
C(23)-C(24)-C(19)	122.1(15)
C(24)-C(23)-C(22)	119.4(18)
C(23)-C(22)-C(21)	117.8(17)
C(20)-C(21)-C(22)	122.6(17)
C(25)-C(26)-As(2)	107.7(8)
C(26)-C(25)-As(1)	111.9(8)
Cl(4)-C(27)-Cl(3)	112.7(13)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for pd1.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13
Pd	35(1)	46(1)	39(1)	5(1)	2(1)
As(2)	36(1)	48(1)	45(1)	7(1)	-2(1)
As(1)	40(1)	48(1)	41(1)	6(1)	3(1)
Cl(1)	38(1)	76(2)	54(2)	1(2)	-2(1)
Cl(2)	60(2)	83(2)	46(2)	15(2)	8(1)
C(7)	47(7)	47(6)	43(6)	3(5)	5(5)
C(19)	44(6)	58(7)	44(6)	4(5)	-3(5)
C(14)	70(9)	62(8)	66(7)	-6(7)	0(7)
C(1)	40(6)	52(7)	48(6)	3(5)	-3(4)
C(8)	57(8)	63(8)	59(7)	-3(6)	9(6)
C(18)	62(8)	70(9)	51(7)	0(6)	-12(6)
C(20)	51(8)	74(10)	95(10)	21(8)	14(7)
C(2)	55(8)	53(7)	46(6)	4(5)	-4(5)
C(13)	44(6)	48(7)	55(6)	5(5)	4(5)
C(12)	53(7)	48(7)	52(7)	2(5)	12(6)
C(4)	64(9)	56(8)	92(10)	-2(7)	-18(9)
C(9)	74(10)	72(9)	48(7)	-7(6)	13(6)
C(10)	79(9)	60(8)	51(7)	-10(6)	8(7)
C(6)	54(8)	57(8)	63(7)	-3(6)	-6(6)
C(5)	82(10)	64(9)	68(8)	-6(7)	0(8)
C(16)	96(13)	102(14)	80(11)	-28(10)	-5(9)
C(3)	66(9)	58(8)	60(7)	17(6)	-11(6)

3(8)	C(15)	74(10)	68(10)	95(11)	-23(8)	13(9)
1(7)	C(11)	72(9)	55(8)	63(8)	-9(6)	2(7)
0(13)	C(17)	111(15)	130(17)	59(9)	3(9)	-39(10)
5(7)	C(24)	62(9)	56(8)	85(10)	4(7)	-1(7)
21(10)	C(23)	115(15)	49(9)	107(13)	5(8)	-7(11)
58(13)	C(22)	132(19)	88(13)	84(11)	14(9)	-4(11)
42(12)	C(21)	74(12)	130(17)	96(13)	26(12)	16(10)
8(6)	C(26)	37(6)	65(8)	62(7)	13(6)	-2(5)
1(6)	C(25)	50(7)	58(7)	57(7)	11(6)	13(6)
27(17)	C(27)	180(30)	101(16)	125(17)	-26(13)	27(17)
63(5)	C1(3)	162(6)	160(6)	172(6)	-71(5)	61(5)
78(6)	C1(4)	226(9)	131(6)	211(8)	-51(5)	62(7)

-

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for pd1.

	x	y	z	U(eq)
H(14)	-1191	1338	7385	79
H(8)	-1859	3383	10347	72
H(18)	-3142	3638	6634	73
H(20)	-4768	3986	7870	88
H(2)	-475	1677	10317	62
H(12)	1820	4184	9623	61
H(4)	549	-1050	9812	85
H(9)	-1367	4264	11224	78
H(10)	711	5120	11305	76
H(6)	432	1091	8558	70
H(5)	733	-538	8803	86
H(16)	-2470	1184	5656	111
H(3)	7	69	10573	73
H(15)	-1417	481	6489	95
H(11)	2275	5116	10493	76
H(17)	-3403	2762	5737	120
H(24)	-1093	5317	7643	81
H(23)	-2182	6803	7512	109
H(22)	-4602	6896	7589	122
H(21)	-5848	5453	7748	120
H(26A)	-3912	2663	8427	66
H(26B)	-2739	1848	8446	66
H(25A)	-2879	2487	9408	66
H(25B)	-2818	3569	9155	66
H(27A)	831	2556	5842	163
H(27B)	1579	2006	6385	163

2- DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DE *trans*-[Pd₂Cl₄ (Pcy₃)₂]

Table 1. Crystal data and structure refinement for shelxs97.

Identification code	shelxs97	
Empirical formula	C ₃₆ H ₆₆ Cl ₄ P ₂ Pd ₂	
Formula weight	1641.56	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, P ₂ ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 8.437 Å	alpha = 90 deg.
	b = 17.896 Å	beta = 103.18 deg.
	c = 13.561 Å	gamma = 90 deg.
Volume	1993.6 Å ³	
Z, Calculated density	2, 2.735 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.347 mm ⁻¹	
F(000)	1604	
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.10 mm	
Theta range for data collection	1.92 to 30.04 deg.	
Limiting indices	-8<=h<=11, -25<=k<=22, -19<=l<=16	
Reflections collected / unique	17051 / 5822 [R(int) = 0.0510]	
Completeness to theta = 30.04	99.7 %	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.8771 and 0.8771	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5822 / 0 / 212	
Goodness-of-fit on F ²	1.048	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0474, wR2 = 0.1152	
R indices (all data)	R1 = 0.1014, wR2 = 0.1368	
Largest diff. peak and hole	0.621 and -1.155 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxs97.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pd	6318(1)	9856(1)	1205(1)	42(1)
P	8281(1)	9060(1)	1989(1)	36(1)
Cl(3)	5936(1)	9320(1)	-391(1)	68(1)
Cl(4)	6448(2)	10455(1)	2697(1)	67(1)
C(40)	9848(4)	9517(2)	2984(3)	43(1)
C(5)	9224(5)	8536(2)	1086(3)	40(1)
C(8)	11192(5)	9005(3)	3536(3)	51(1)
C(2)	7374(5)	8324(2)	2631(3)	40(1)
C(7)	10688(5)	7404(3)	636(3)	55(1)
C(6)	10151(5)	7819(2)	1481(3)	49(1)
C(10)	10551(6)	10239(3)	2657(3)	61(1)
C(4)	10227(5)	9025(3)	558(3)	59(1)
C(3)	6674(5)	8598(3)	3516(3)	55(1)
C(11)	11584(6)	10639(3)	3555(3)	67(1)
C(1)	6084(5)	7893(3)	1871(3)	59(1)
C(12)	11656(6)	7897(3)	86(4)	72(2)
C(13)	10739(6)	8607(3)	-290(3)	70(1)
C(14)	5963(6)	7941(3)	4001(3)	63(1)
C(15)	4718(5)	7515(3)	3255(4)	69(1)
C(16)	5391(6)	7240(3)	2372(4)	68(1)
C(18)	12927(5)	10128(3)	4144(3)	66(1)
C(17)	12242(5)	9416(3)	4456(3)	61(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for shelxs97.

Pd-P	2.2585(10)
Pd-Cl(4)	2.2697(10)
Pd-Cl(3)	2.3218(10)
Pd-Cl(3)#1	2.4611(11)
P-C(2)	1.839(4)
P-C(40)	1.850(4)
P-C(5)	1.859(4)
Cl(3)-Pd#1	2.4611(11)
C(40)-C(8)	1.517(5)
C(40)-C(10)	1.528(6)
C(5)-C(4)	1.508(5)
C(5)-C(6)	1.535(6)
C(8)-C(17)	1.542(5)
C(2)-C(1)	1.527(5)
C(2)-C(3)	1.533(5)
C(7)-C(12)	1.510(6)
C(7)-C(6)	1.519(5)
C(10)-C(11)	1.507(6)
C(4)-C(13)	1.515(6)
C(3)-C(14)	1.535(6)
C(11)-C(18)	1.532(7)
C(1)-C(16)	1.533(6)
C(12)-C(13)	1.515(7)
C(14)-C(15)	1.491(7)
C(15)-C(16)	1.520(7)
C(18)-C(17)	1.499(7)
P-Pd-Cl(4)	89.87(4)
P-Pd-Cl(3)	96.25(4)
Cl(4)-Pd-Cl(3)	173.80(4)
P-Pd-Cl(3)#1	176.66(4)
Cl(4)-Pd-Cl(3)#1	89.54(4)
Cl(3)-Pd-Cl(3)#1	84.30(4)

C(2)-P-C(40)	106.06(17)
C(2)-P-C(5)	103.75(18)
C(40)-P-C(5)	111.20(18)
C(2)-P-Pd	109.58(13)
C(40)-P-Pd	112.91(14)
C(5)-P-Pd	112.72(12)
Pd-Cl(3)-Pd#1	95.70(4)
C(8)-C(40)-C(10)	110.9(3)
C(8)-C(40)-P	115.0(3)
C(10)-C(40)-P	115.0(3)
C(4)-C(5)-C(6)	110.8(3)
C(4)-C(5)-P	113.0(3)
C(6)-C(5)-P	116.9(2)
C(40)-C(8)-C(17)	109.8(3)
C(1)-C(2)-C(3)	110.3(3)
C(1)-C(2)-P	110.5(3)
C(3)-C(2)-P	114.7(3)
C(12)-C(7)-C(6)	112.0(4)
C(7)-C(6)-C(5)	111.2(3)
C(11)-C(10)-C(40)	111.0(3)
C(5)-C(4)-C(13)	111.2(4)
C(2)-C(3)-C(14)	110.4(4)
C(10)-C(11)-C(18)	111.1(4)
C(2)-C(1)-C(16)	111.8(3)
C(7)-C(12)-C(13)	111.4(4)
C(4)-C(13)-C(12)	111.8(4)
C(15)-C(14)-C(3)	112.6(4)
C(14)-C(15)-C(16)	111.6(4)
C(15)-C(16)-C(1)	110.5(4)
C(17)-C(18)-C(11)	111.6(4)
C(18)-C(17)-C(8)	111.3(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y+2,-z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for shelxs97.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd	44(1)	37(1)	38(1)	1(1)	-3(1)	8(1)
P	35(1)	33(1)	34(1)	3(1)	0(1)	0(1)
Cl(3)	77(1)	65(1)	47(1)	-13(1)	-17(1)	34(1)
Cl(4)	80(1)	65(1)	47(1)	-8(1)	-2(1)	32(1)
C(40)	39(2)	43(2)	40(2)	5(2)	-4(2)	-2(2)
C(5)	40(2)	42(2)	36(2)	5(2)	2(2)	0(2)
C(8)	49(2)	47(3)	51(2)	1(2)	-3(2)	1(2)
C(2)	37(2)	41(2)	41(2)	5(2)	7(2)	5(2)
C(7)	54(2)	51(3)	61(2)	-11(2)	15(2)	1(2)
C(6)	54(2)	43(3)	49(2)	2(2)	7(2)	7(2)
C(10)	67(3)	50(3)	59(3)	7(2)	-1(2)	-9(2)
C(4)	64(3)	53(3)	64(3)	13(2)	24(2)	-1(2)
C(3)	59(2)	57(3)	50(2)	1(2)	19(2)	0(2)
C(11)	74(3)	48(3)	79(3)	-13(2)	13(2)	-19(3)
C(1)	59(3)	64(3)	50(2)	-1(2)	6(2)	-27(2)
C(12)	61(3)	86(4)	74(3)	-25(3)	28(2)	-12(3)
C(13)	68(3)	89(4)	60(3)	8(3)	27(2)	-14(3)
C(14)	60(3)	71(4)	64(3)	16(2)	29(2)	9(3)
C(15)	49(3)	63(3)	100(4)	28(3)	26(3)	4(2)
C(16)	64(3)	54(3)	85(3)	2(3)	18(3)	-17(2)
C(18)	44(2)	86(4)	63(3)	-25(3)	1(2)	-7(3)
C(17)	52(2)	76(4)	46(2)	-10(2)	-8(2)	1(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxs97.

	x	y	z	U(eq)
H(8A)	11868	8852	3081	61
H(8B)	10721	8560	3762	61
H(7A)	11347	6978	919	67
H(7B)	9735	7218	157	67
H(6A)	11099	7945	2009	59
H(6B)	9456	7497	1775	59
H(10A)	11207	10122	2175	73
H(10B)	9669	10563	2324	73
H(4A)	11188	9195	1044	70
H(4B)	9596	9462	283	70
H(3A)	5829	8965	3273	65
H(3B)	7527	8836	4019	65
H(11A)	10903	10805	4000	81
H(11B)	12073	11076	3323	81
H(1A)	6561	7703	1334	70
H(1B)	5207	8230	1568	70
H(12A)	11888	7626	-484	86
H(12B)	12685	8024	540	86
H(13A)	11425	8928	-592	84
H(13B)	9780	8483	-810	84
H(14A)	6838	7605	4311	75
H(14B)	5471	8129	4532	75
H(15A)	3783	7834	3001	83
H(15B)	4355	7091	3591	83
H(16A)	4532	6998	1878	81
H(16B)	6242	6875	2612	81
H(18A)	13684	10011	3724	80
H(18B)	13524	10387	4742	80

H(17A)	11583	9528	4938	73
H(17B)	13127	9093	4789	73
H(3)	8210(40)	7990(20)	2860(20)	35(10)
H(2)	8370(40)	8370(20)	590(30)	52(11)
H(4)	9040(40)	9721(19)	3570(20)	30(9)

TX, TY, TZ - Unit Cell Translations.

"shelxs97 i" PLATON-GEOMETRY

=====
=====

Analysis of the IntraMolecular Geometry in Terms of Unique Molecule(s)/Ions, with Bond
Criterium: $d(i-j) < R(i) + R(j) + Tol$

-- Tol = 0.40 Ang. for Normal Bonds + 0.70 for (Earth)alkali-NonMetal Contacts and adjusted
by -.40 Ang. for Metal-Metal Distances

Bond Lengths (Angstrom). - (Bonds are ordered on the first label, left to right and top to
bottom) - esd in last digit in ().

=====
=====

C(1) - H(1A)	0.9700	C(1) - H(1B)	0.9700	C(2) - H(03)	0.92(3)	C(3)
- H(03A)	0.9697					
C(3) - H(3B)	0.9701	C(4) - H(4A)	0.9701	C(4) - H(4B)	0.9704	C(5)
- H(02)	0.92(4)					
C(6) - H(6A)	0.9700	C(6) - H(6B)	0.9707	C(7) - H(7A)	0.9702	C(7)
- H(7B)	0.9702					
C(8) - H(8A)	0.9700	C(8) - H(8B)	0.9699	C(10) - H(10A)	0.9702	
C(10) - H(10B)	0.9693					
C(11) - H(11A)	0.9698	C(11) - H(11B)	0.9701	C(12) - H(12A)	0.9695	
C(12) - H(12B)	0.9702					
C(13) - H(13A)	0.9701	C(13) - H(13B)	0.9701	C(14) - H(14A)	0.9701	
C(14) - H(14B)	0.9698					
C(15) - H(15A)	0.9704	C(15) - H(15B)	0.9697	C(16) - H(16A)	0.9701	
C(16) - H(16B)	0.9703					
C(17) - H(17A)	0.9706	C(17) - H(17B)	0.9699	C(18) - H(18A)	0.9706	
C(18) - H(18B)	0.9694					
C(40) > H(04)	1.22(3)					

Bond/Valence Angles (Degrees) - (Angles are ordered on the middle label, left to right and top to bottom) - esd in last digit in ().

=====
=====

C(2) - C(1) - H(1A)	109.30	C(2) - C(1) - H(1B)	109.24	C(16) - C(1)
- H(1A)	109.28			
C(16) - C(1) - H(1B)	109.26	H(1A) - C(1) - H(1B)	107.93	P - C(2) -
H(03)	105(2)			
C(1) - C(2) - H(03)	106(2)	C(3) - C(2) - H(03)	110.3(18)	C(2) - C(3) -
H(03A)	109.57			
C(2) - C(3) - H(03B)	109.56	C(14) - C(3) - H(03A)	109.60	C(14) - C(3)
- H(03B)	109.57			
H(3A) - C(3) - H(03B)	108.14	C(5) - C(4) - H(04A)	109.38	C(5) - C(4)
- H(04B)	109.37			
C(13) - C(4) - H(04A)	109.40	C(13) - C(4) - H(04B)	109.43	H(04A) -
C(4) - H(04B)	107.96			
P - C(5) - H(02)	105(2)	C(4) - C(5) - H(02)	106(2)	C(6) - C(5) -
H(02)	104(2)			
C(5) - C(6) - H(6A)	109.41	C(5) - C(6) - H(6B)	109.41	C(7) - C(6) -
H(6A)	109.41			
C(7) - C(6) - H(6B)	109.40	H(6A) - C(6) - H(6B)	107.95	C(6) - C(7)
- H(7A)	109.22			
C(6) - C(7) - H(7B)	109.20	C(12) - C(7) - H(7A)	109.22	C(12) - C(7)
- H(7B)	109.21			
H(7A) - C(7) - H(7B)	107.88	C(17) - C(8) - H(8A)	109.67	C(17) - C(8)
- H(8B)	109.70			
C(40) - C(8) - H(8A)	109.74	C(40) - C(8) - H(8B)	109.74	H(8A) - C(8)
- H(8B)	108.20			
C(11) - C(10) - H(10A)	109.43	C(11) - C(10) - H(10B)	109.46	C(40) -
C(10) - H(10A)	109.38			
C(40) - C(10) - H(10B)	109.45	H(10A) - C(10) - H(10B)	108.08	C(10) -
C(11) - H(11A)	109.43			
C(10) - C(11) - H(11B)	109.40	C(18) - C(11) - H(11A)	109.39	C(18) -
C(11) - H(11B)	109.39			

H(11A) - C(11) - H(11B)	108.04	C(7) - C(12) - H(12A)	109.37	C(7) -
C(12) - H(12B)	109.33			

```

=====
=====
C(13) - C(12) - H(12A)  109.37  C(13) - C(12) - H(12B)  109.34  H(12A) -
C(12) - H(12B)    108.01
C(4) - C(13) - H(13A)  109.22  C(4) - C(13) - H(13B)  109.22  C(12) -
C(13) - H(13A)    109.31
C(12) - C(13) - H(13B)  109.31  H(13A) - C(13) - H(13B)  107.92  C(3) -
C(14) - H(14A)    109.09
C(3) - C(14) - H(14B)  109.08  C(15) - C(14) - H(14A)  109.02  C(15) -
C(14) - H(14B)    109.07
H(14A) - C(14) - H(14B)  107.83  C(14) - C(15) - H(15A)  109.25  C(14) -
C(15) - H(15B)    109.31
C(16) - C(15) - H(15A)  109.29  C(16) - C(15) - H(15B)  109.35  H(15A) -
C(15) - H(15B)    107.95
C(1) - C(16) - H(16A)  109.56  C(1) - C(16) - H(16B)  109.54  C(15) -
C(16) - H(16A)    109.55
C(15) - C(16) - H(16B)  109.53  H(16A) - C(16) - H(16B)  108.06  C(8) -
C(17) - H(17A)    109.36
C(8) - C(17) - H(17B)  109.41  C(18) - C(17) - H(17A)  109.31  C(18) -
C(17) - H(17B)    109.39
H(17A) - C(17) - H(17B)  107.95  C(11) - C(18) - H(18A)  109.31  C(11) -
C(18) - H(18B)    109.38
C(17) - C(18) - H(18A)  109.21  C(17) - C(18) - H(18B)  109.34  H(18A) -
C(18) - H(18B)    107.95
P - C(40) - H(04)  101.3(15)  C(8) - C(40) - H(04)  109.1(15)  C(10) - C(40)
- H(04)  104.4(16)

```