

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

**FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

**N°d'ordre :**

**Série :**

**SOUTENANCE DE MEMOIRE DE MAGISTERE**

**En CHIMIE**

**Option : Chimie fine structurale**

**Par OUIS Sakina**

**Intitulé :**

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

**Devant le jury :**

<b>Président</b>	<b>S.E.BOUAOUD</b>	<b>Professeur à l'université de Constantine</b>
<b>Rapporteur</b>	<b>D.A.ROUAG</b>	<b>Maître de conférences à l'université de Constantine</b>
<b>Examineurs</b>	<b>H.MERAZIG</b>	<b>Professeur à l'université de Constantine</b>
	<b>A.BOUCHOUL</b>	<b>Maître de conférences à l'université de Constantine</b>
	<b>K.E.DJEBBAR</b>	<b>Maître de conférences à l'université de Constantine</b>

**Soutenu le 23/03/2005 à 9h00**

**DEDICACES**

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents.

Mon frère et mes sœurs.

Toute ma famille.

Tous ceux qui me sont chers.

# Remerciements

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

J'exprime toute ma gratitude à :

Mr le Maître de conférence D.A. Rouag, pour sa présence, sa patience, sa disponibilité, sa méticulosité, ses précieuses orientations et de m'avoir fait découvrir la chimie de coordination.

Mr. le Professeur S.E. Bouaoud, pour avoir accepté si gentiment de présider ce jury malgré ses nombreuses occupations.

Mr. le Professeur H. Merazig, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail et de m'avoir aidé dans le coté cristallographique.

Mr le Maître de conférence K. Djebbar, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de participer à ce jury.

Mr le Maître de conférence A. Bouchoul, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de juger ce travail.

Mlle S. Badeche, pour son aide et ses précieux conseils.

Mlle S. Benmebarek, d'avoir été là pendant tout ce temps.

Mmes A. Krolladi et L. Bendjeddou, pour leur aide en cristallographie et pour leur encouragement.

Mr et Mme A. Beghidja , pour leur collaboration à ce travail.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu.

## TABLE DES MATIERES

PREAMBULE

PARTIE THEORIQUE

INTRODUCTION GENERALE .....01

CHAPITRE I :

I.1. Intérêts des composés de coordination .....	03
I.1.1. Introduction à la chimie des clusters .....	03
I.1.2. Intérêts catalytiques .....	04
I.1.3. intérêts biologiques .....	06
I.1.4. Effet superconducteur.....	13
I.1.5. Propriétés optiques non-linéaires .....	14
I.2. Composés de coordination .....	15
I.2.1. Les métaux .....	15
I.2.2. Les ligands .....	17
I.2.3. Types de ligands .....	18
I.3. Règle des 18é .....	21
I.4. Les différentes géométries des complexes .....	22
I.4.1. Complexes de coordinences 1, 2 ou 3 .....	22
I.4.2. Complexes de coordinence quatre .....	23
I.4.3. Complexes de coordinence cinq .....	25
I.4.4. Complexes de coordinence six .....	26
I.4.5. Complexes de coordinence sept.....	27
I.4.6. Complexes de coordinence huit .....	28
I.4.7. Complexes de coordinence neuf.....	30
I.4.8. Complexes de coordinence plus grande.....	30
I.5. Préparation des composés de coordination.....	32
I.5.1. Mécanismes des réactions de substitution.....	32
I.5.3. Effets influant sur les réactions de substitution.....	34
Effet trans .....	34
I.5.2 Réaction de substitution des complexes plan-carrés .....	36
I.6. Les complexes à base de platine .....	38
I.6.1. Les complexes à base de Pt(0) .....	38
I.6.2. Les complexes à base Pt(I).....	39

I.6.3. Les complexes à base Pt(II).....	39
I.6.4. Les complexes à base Pt(IV).....	43
I.6.5. Les complexes à base Pt(V).....	44

## CHAPITRE II :

II.1. Manipulation de composés sensibles à l'air et à l'humidité.....	45
II.2. Verrerie utilisée .....	46
II.3. Sechage des solvants.....	47

BIBLIOGRAPHIE.....	51
--------------------	----

## PARTIE PRATIQUE

### CHAPITRE III :

#### ETUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE **[PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>As-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-AsPh<sub>2</sub>)]**

III.1. Synthèse du complexe de départ le cis-[PtCl <sub>2</sub> (PhCN) <sub>2</sub> ].....	55
III.2. Synthèse du cis-[PtCl <sub>2</sub> (Ph <sub>2</sub> As-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -AsPh <sub>2</sub> )] .....	58
III.2.1. Introduction.....	58
III.2.2. Synthèse.....	59
III.2.3. Etude par spectroscopie IR.....	59
III.2.4. Etude structurale par diffraction RX.....	61
III.2.5. Interactions hydrogènes.....	72
III.2.6. Conclusion.....	75
III.2.7. Bibliographie.....	90

### CHAPITRE IV :

#### ETUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE **trans-[PtCl<sub>2</sub>(Pcy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]**

IV.1. Introduction.....	77
IV.2. Synthèse du trans-[PtCl <sub>2</sub> (Pcy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	77
IV.3. Etude par spectroscopie IR.....	78
IV.4. Etude par spectroscopie RMN ( <sup>31</sup> P).....	80
IV.5. Etude structurale par diffraction RX.....	84
IV.6. Interactions hydrogènes.....	89
IV.7. Conclusion.....	89
IV.6. Bibliographie.....	90

### CHAPITRE V :

Synthèse d'autres complexes.....	91
V.1. Phényldiammine.....	92
V.2. N,N, diisopropylethylamine.....	93
V.3. 2-fluoroaniline, 3,4-dichloroaniline, 2-bromoaniline.....	94
V.4. Diphenyle1,4butadiène1,3 et DBA.....	95
V.5. 3-(1,1,1,3,3,3-hexaméthylsilazane).....	96
V.6. Sudan I.....	97
<u>CHAPITRE VI :</u>	
Partie expérimentale.....	98
CONCLUSION GENERALE.....	100
ANNEXES.....	101

## Préambule

La chimie est aujourd'hui une science expérimentale, elle structure par des théories nos connaissances de la nature et regroupe la multitude des observations et des expériences concernant les transformations de la matière.

Les théories orientent les recherches vers des découvertes nouvelles. Par son caractère expérimental la chimie se rapproche aussi d'une technique, elle vise alors à maîtriser la nature et à la modifier.

Pour cela elle analyse et synthétise des corps, d'une part ceux que la nature produit elle même, d'autre part ceux que les lois de la nature rendent possibles. Aspect pratique et aspect théorique n'existent que l'un par l'autre. Il n'en a pas toujours été ainsi, dans l'Antiquité la tradition technique et la tradition intellectuelle théorique étaient profondément dissociées. A l'artisan les manipulations pratiques, au philosophe la spéculation intellectuelle.

La richesse de la pensée chimique actuelle provient sans doute de ce qu'elle a su replacer dans un cadre unique les orientations différentes des principaux philosophes de l'Antiquité. Elle les a épurées, passées au crible d'une expérimentation, d'une observation modeste des choses, qu'Aristote, à coté de spéculations purement intellectuelles, est un des premiers à avoir pratiqué dans son étude de la nature.

Sur le plan technique, la chimie a permis à l'homme de domestiquer certains mécanismes de la matière. Ceci a amélioré sa vie, en effet l'homme contemporain est environné de matériaux de synthèse, il en est vêtu, tout ce qu'il touche, tout ce qu'il mange doit quelque chose à la chimie, presque tous les médicaments sortent des mains du chimiste ou du biochimiste. La chimiothérapie au sens le plus large, est parvenue à modifier le comportement humain, à maîtriser la folie, en intervenant dans le déroulement des processus chimiques du cerveau. Aujourd'hui grâce à la chimie on arrive à soigner.

Les métaux de transition sont indispensables à la vie. Ils forment la partie active de bien molécules naturelles : le fer donne sa couleur rouge à l'hémoglobine, le magnésium une couleur verte à la chlorophylle, ils sont aussi présents dans de nombreuses enzymes.

.....

Le platine est le plus abondant des métaux lourds du groupe VIII et représente environ  $10^{-6}\%$  de l'écorce terrestre, depuis sa découverte au XVI<sup>e</sup> siècle, il a trouvé de nombreux débouchés, il est utilisé en médecine, en catalyse, ses alliages constituent des contacts électriques, des circuits imprimés, certains de ses complexes sont de bons conducteurs électriques.

Le concept de complexe de coordination a été développé par Werner au début du siècle dernier, mais c'est seulement dans les années 1930-1940 que l'existence de liaisons intermétalliques et des clusters fut reconnue grâce aux différentes méthodes d'analyse et notamment la diffraction des rayons X.

Durant les dernières décennies, les progrès de la physique ont permis l'essor de nouvelles techniques d'analyses toujours plus performantes. Elles ont fait progresser la chimie en permettant des analyses plus variées et plus précises, y compris en cours de réaction.

- L'analyse élémentaire
- La spectroscopie infrarouge
- La spectroscopie RMN (résonance magnétique nucléaire)
- La spectroscopie de masse

-La diffraction des rayons X, la technique la plus puissante pour étudier la structure des composés. Elle permet de localiser avec une grande précision la position de chacun des atomes constituant la molécule.





## INTRODUCTION GENERALE

La chimie inorganique <sup>[1]</sup> se situe entre la chimie organique traditionnelle et la chimie physique, qui est l'étude des propriétés de la matière.

La chimie inorganique s'intéresse, en plus des substances moléculaires similaires à celles rencontrées en chimie organique, à une plus large variété de substances incluant les gaz atomiques, les solides non moléculaires, les composés sensibles à l'air et les composés qui sont solubles dans l'eau et dans les solvants polaires et apolaires.

Au début de la chimie de coordination <sup>[2]</sup>, on tentait d'expliquer la structure et la formation de substances chimiques qui aujourd'hui sont extrêmement simples, mais qu'on appelait auparavant « composés complexes » à cause de la consternation que leur existence générait dans l'esprit des chimistes au début du 20<sup>ème</sup> siècle car ces substances sont stables et en même temps ce sont des combinaisons de composés chimiques indépendamment stables.

Les travaux de Werner <sup>[3]</sup>, publiés dès 1905 dans son premier livre, ont donné une première explication à ce phénomène et établit les concepts de base de la chimie de coordination, ce qui a permis l'évolution de ce domaine et engendré de nos jours un vaste champ de recherche:

- Synthèse de clusters
- Catalyse homogène et hétérogène
- Application en biologie (chimie bioinorganique)
- Matériaux superconducteurs
- Cristaux liquides
- Matériaux avec des propriétés magnétiques intéressantes
- Matériaux à conductivité optique.

et bien d'autres domaines explorés et d'autres non explorés pour le moment.

Dans le présent travail, nous allons nous intéresser à la synthèse et l'étude structurale des complexes plan-carrés à base de platine et de nouveaux ligands. Ces complexes sont la brique unitaire des clusters homométalliques et hétérométalliques, utilisés en catalyse homogène et hétérogène.

Un des intérêts les plus importants et les plus intéressants des complexes mononucléaires du platine est leur contribution dans le traitement du cancer, ce qui représente pour nous une perspective importante.

Ce manuscrit est constitué de deux parties.

Dans la première, on présente, dans un premier chapitre une étude théorique sur la chimie de coordination, les composés organométalliques et leurs différents intérêts (catalytiques, biologiques...). Dans le deuxième chapitre, on parlera des techniques de préparation des composés organométalliques et des techniques de manipulation sous atmosphère inerte.

Vient ensuite la partie pratique, constituée de trois chapitres qui traitent de la synthèse et de l'étude structurale de :

- 1- cis  $\text{PtCl}_2(\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{AsPh}_2)$
- 2- trans  $\text{PtCl}_2(\text{Pcy}_3)_2$
- 3- d'autres complexes

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

On termine par une conclusion générale et des perspectives à venir.

## **I. Introduction sur les composés de coordination**

### **I.1. Intérêts des composés de coordination**

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

#### **I.1.1. Introduction à la chimie des clusters**

Le terme de cluster a été proposé en 1966 par F.Cotton <sup>[1]</sup> pour désigner des complexes polynucléaires présentant plusieurs liaisons directes métal-métal. Cette association de plusieurs atomes liés entre eux forme un arrangement polygonal ou polyédrique auquel sont attachés des ligands situés à l'extérieur. Le terme ligand signifie d'une manière générale un substituant atomique ou moléculaire non métallique, lié aux atomes constituant la cage polyédrique et donc situé dans la périphérie immédiate de cette cage.

Jusqu'à 1960, peu de clusters étaient connus par manque de moyens et de techniques de synthèses et de caractérisation <sup>[4]</sup>. Ce n'est qu'après 1960 que la synthèse et la caractérisation de clusters ont été développées par des techniques physico-chimiques modernes. En particulier grâce aux travaux de cristallographes tel que ceux de Dahl <sup>[5]</sup>. Il est souvent commode de classer ce genre de composés en deux grandes catégories selon que les ligands soient donneurs ou accepteurs. Les clusters à ligands donneurs sont généralement constitués d'éléments de transition situés à droite du tableau périodique, ils s'associent à des ligands tel :  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  et  $OR^+$ , le métal étant le plus souvent dans les états d'oxydation +II ou +IV.

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

### I.1.2. Intérêts catalytiques <sup>[6]</sup>

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

A un niveau plus réaliste, les composés organométalliques catalysent plusieurs procédés industriels importants. Cependant si c'est intéressant au niveau de la recherche fondamentale, au niveau industriel ce type de catalyseur à métal cher tel le platine pose problème, en effet il suffit que la récupération du catalyseur soit difficile pour détruire la rentabilité d'un procédé théoriquement viable. C'est une des raisons pour lesquelles les catalyseurs hétérogènes, qui impliquent des complexes de surface <sup>[7]</sup>, sont plus importants que les catalyseurs homogènes, qui impliquent des complexes dissous, sauf si le métal utilisé dans la catalyse homogène est à bon marché, si les produits sont volatils, donc facilement séparables ou si les produits obtenus ont une valeur particulière.

Les métaux de transition sont utilisés sous forme de tamis métallique ou finement disposés <sup>[8]</sup> sur un support et ce afin d'augmenter leur surface de contact. On peut considérer les clusters métalliques comme un fragment de métal massif sur lequel on a lié différents ligands.

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

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

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

- les ligands modifient de manière significative les propriétés des clusters métalliques nus.

## Les complexes de platine <sup>[9]</sup>

Les progrès en catalyse de coordination passent nécessairement par la conception et la mise en œuvre de nouveaux systèmes catalytiques et par conséquent de ligands originaux.

Les complexes organométalliques du platine sont très utilisés en catalyse homogène pour de nombreuses réactions notamment l'activation et la fonctionnalisation des alcanes <sup>[10]</sup>. Cependant ces réactions se faisant en solution leur application industrielle souffre d'un grave inconvénient qui est la séparation souvent ardue du catalyseur et sa régénération. Il est donc d'un grand intérêt de préparer des complexes organométalliques de platine sur des surfaces d'oxydes par exemple et d'étudier leur réactivité à la fois moléculaire (notamment pour l'obtention de complexes cationiques) et catalytique (pour l'activation C-H ou l'hydrosilylation des oléfines). Le greffage <sup>[11]</sup> et la caractérisation de complexes organométalliques du platine puis leur réactivité à la fois moléculaire et catalytique sur un support à base de silice mésoporeuse, présente l'avantage d'avoir une grande surface spécifique. Le choix du complexe organométallique qui sera greffé est par contre plus difficile en raison de la grande stabilité de la liaison Pt-C par rapport à la liaison Pt-O. Toutefois, il a été décrit dans la littérature que dans des complexes du type  $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2\text{R}_2$  un clivage électrophile de la liaison Pt-C pouvait être observé. Plusieurs complexes du platine (II) ou du platine(IV) pourront être portés, sur ce type de surface, comme par exemple le complexe  $\text{Pt}(\text{allyl})_2$  pour lequel des études ont été publiées il y a une trentaine d'années sans toutefois de caractérisation structurale poussée.

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

### I.1.3. intérêts biologiques <sup>[12]</sup>

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

Un grand nombre d'éléments métalliques aujourd'hui appelés oligo-éléments sont nécessaires pour un développement sain des animaux et des plantes <sup>[4]</sup>. On peut citer : l'aluminium, le vanadium, le chrome, le manganèse, le cobalt, le nickel, le cuivre, l'étain, le sélénium, le bore, le plomb et bien d'autres. La masse totale de ces éléments correspond à moins d'un pour mille du poids d'un être vivant mais ils sont indispensables dans la constitution de différentes enzymes-catalyseurs du métabolisme. Une bonne partie de ces enzymes sont des complexes qui ont un rôle chimique très important dans la vie cellulaire. Nous pouvons citer comme exemple de ces complexes :

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

Ces composés de coordination <sup>[1]</sup> sont au cœur des processus du monde vivant. On pense en général que les cations du premier groupe ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) sont très mobiles, mais il est possible d'avoir des complexes relativement stables, cette propriété est peut être à l'origine de la fonction de ces cations mobiles en biologie, par exemple dans la transmission de l'influx nerveux. Les cations du deuxième groupe sont aussi importants, vraisemblablement à travers les complexes qu'ils forment. Le cation  $\text{Ca}^{2+}$  se trouve dans les structures physiques comme les dents, le squelette et les coquilles, il fonctionne également comme déclencheur dans la neurotransmission, comme messenger pour amorcer l'action d'une hormone et la coagulation du sang. La présence de  $\text{Mg}^{2+}$  dans la chlorophylle est bien connue. L'ion  $\text{Zn}^{2+}$  est présent dans de nombreuses enzymes, mais il semble parfois avoir un rôle structural, en maintenant la protéine dans une conformation particulière par exemple.

Des complexes d'ions de métaux de transition sont d'une importance vitale en biologie. Ils fournissent des mécanismes pour le stockage, le transport des électrons et pour la catalyse, en particulier lorsque de petits ions et molécules comme  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ ,

$\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  sont impliqués. On comprend donc que la chimie bioinorganique soit actuellement un des domaines les plus actifs de la chimie inorganique.

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

Certaines espèces métalliques ont montré leur efficacité comme agent thérapeutique, tel le  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ou  $\text{Fe}^{\text{III}}$  dans le traitement des maladies de carence telle l'anémie (manque de fer).

On vient de citer des exemples de complexes d'éléments présents dans le corps humains et leurs rôles biologiques. Il existe d'autres complexes d'éléments non présents dans le métabolisme mais ayant une activité biologique :

#### **a) L'aluminium<sup>[13]</sup>**

L'aluminium est un métal léger. Il n'a aucune fonction physiologique connue. En fonction du pH il est présent dans les milieux biologiques sous formes de complexes cationiques, neutres ou anioniques.

Sous forme d'hydroxyde, il est utilisé comme adsorbant des vaccins et adjuvant de l'immunité dans plusieurs vaccins.

L'aluminium est utilisé sous différentes formes en gastro-entérologie pour ses propriétés physico-chimiques adsorbantes et antiacides.

Le sucralfate est une des préparations à base d'aluminium qui a été le mieux étudiée. Dans l'estomac, en milieu acide, le sucralfate se polymérise en une substance visqueuse, adhésive qui tapisse les parois gastriques et duodénales et les protège contre les effets de l'acidité gastrique. Le sucralfate est utilisé dans le traitement de l'ulcère gastro-duodéal.

Le phosphate d'aluminium est utilisé dans le traitement symptomatique des manifestations douloureuses d'origine so-gastro-duodénale. Il est très peu absorbé par le tube digestif.

L'hydroxyde d'aluminium, souvent associé au magnésium, a le même type d'utilisation que le phosphate d'aluminium. Il en existe plusieurs présentations pharmaceutiques.

Lorsqu'il est associé à l'acide alginique, à l'algénate de sodium et au bicarbonate de sodium, il forme dans l'estomac un gel visqueux qui surnage au niveau de la partie

supérieure du contenu gastrique et réduit ainsi le reflux du liquide gastrique acide dans l'esophage.

#### **b) L'antimoine<sup>[14]</sup>**

L'antimoine n'est plus utilisé en thérapeutique que sous la forme d'antimoniote de méglumine. Il s'agit d'un dérivé d'antimoine pentavalent destiné au traitement des leishmanioses (kala-azar), il s'administre par voie intra-musculaire. Son mécanisme d'action est mal connu et n'est certainement pas très spécifique.

#### **c) L'argent<sup>[15]</sup>**

L'argent est utilisé essentiellement pour son activité antiseptique. Il exerce un pouvoir bactéricide sur de nombreux germes gram positif et gram négatif, les concentrations minimales inhibitrices du développement microbien sont assez élevées, elles sont de 10 à 100 mg/L. Son mécanisme d'action est mal connu, il interagit probablement avec les groupes SH et inhibe diverses enzymes. Il n'est plus utilisé comme antiseptique intestinal, mais seulement comme antiseptique cutané et muqueux. Il est également utilisé sous forme de protéinate dans les préparations à usage nasal ou oculaire. Il est associé à un sulfamide antibactérien, la sulfadiazine, dans des crèmes destinées au traitement des plaies cutanées et des brûlures.

#### **d) Le platine<sup>[16]</sup>**

Les complexes de platine sont aujourd'hui parmi les antinéoplasiques les plus efficaces et les plus utilisés en dépit de leurs effets indésirables reconnus.

La découverte des propriétés antitumorales du platine a été fortuite. En 1965, Rosenberg<sup>[17,18]</sup> a observé une inhibition de la croissance d'*Escherichia coli* lorsque le milieu de culture contenant du chlorure d'ammonium fut soumis à un courant électrique établi entre deux électrodes de platine. Il montra que l'effet inhibiteur n'était pas dû au courant parcourant le milieu de culture mais à la formation d'un complexe entre le platine libéré par les électrodes et les molécules d'ammoniac et de chlorure du bain, c'est-à-dire par formation de dichlorodiamineplatine, produit connu depuis 1845.<sup>[14]</sup>

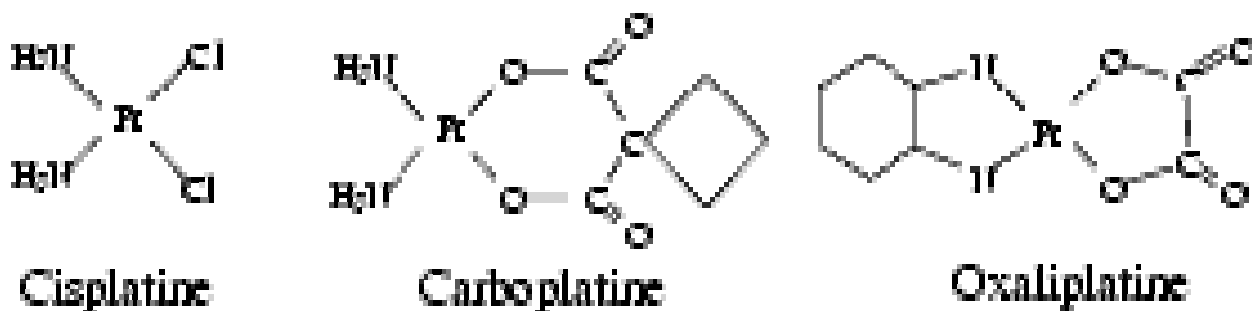
Cette observation conduisit Rosenberg à étudier le cis-platine<sup>[19]</sup> ainsi que d'autres complexes de ce métal et à mettre en évidence leur effet antinéoplasique chez l'animal



puis chez l'homme <sup>[20]</sup>. L'efficacité du cis-platine dans le traitement du cancer du testicule a été rapidement démontrée et largement confirmée depuis <sup>[21-25]</sup>.

### i. Structure des complexes

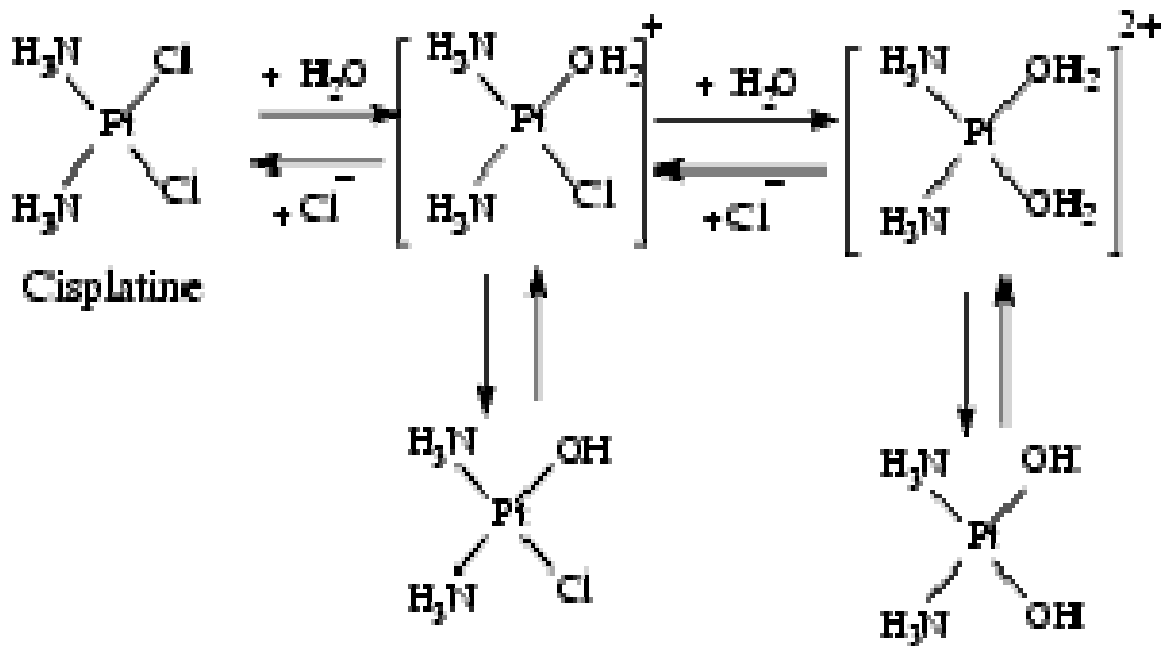
Le platine est un élément de masse atomique 196. Les rayons ioniques du platine II et IV sont respectivement de 0,80 et 0,65 Å. Le platine n'est pas utilisé en thérapeutique sous forme élémentaire mais sous la forme de complexes organométalliques. Le premier complexe introduit en thérapeutique a été le cis-platine, suivi par le carboplatine <sup>[26]</sup>. Des lors, de nombreux autres complexes de platine ayant des propriétés antitumorales ont été synthétisés <sup>[27-30]</sup>. Les trois complexes actuellement commercialisés sont, le cis-platine, le carboplatine et l'oxaliplatine.(figure1)



**Figure1** : complexes anticancerigènes de platine

Ces complexes de platine actifs comme antinéoplasiques ont une structure commune: le platine, à l'état II ( $Pt^{2+}$ ), est lié à quatre substituants, dont deux sont peu labiles, les deux autres labiles (chlorure ou oxygène).

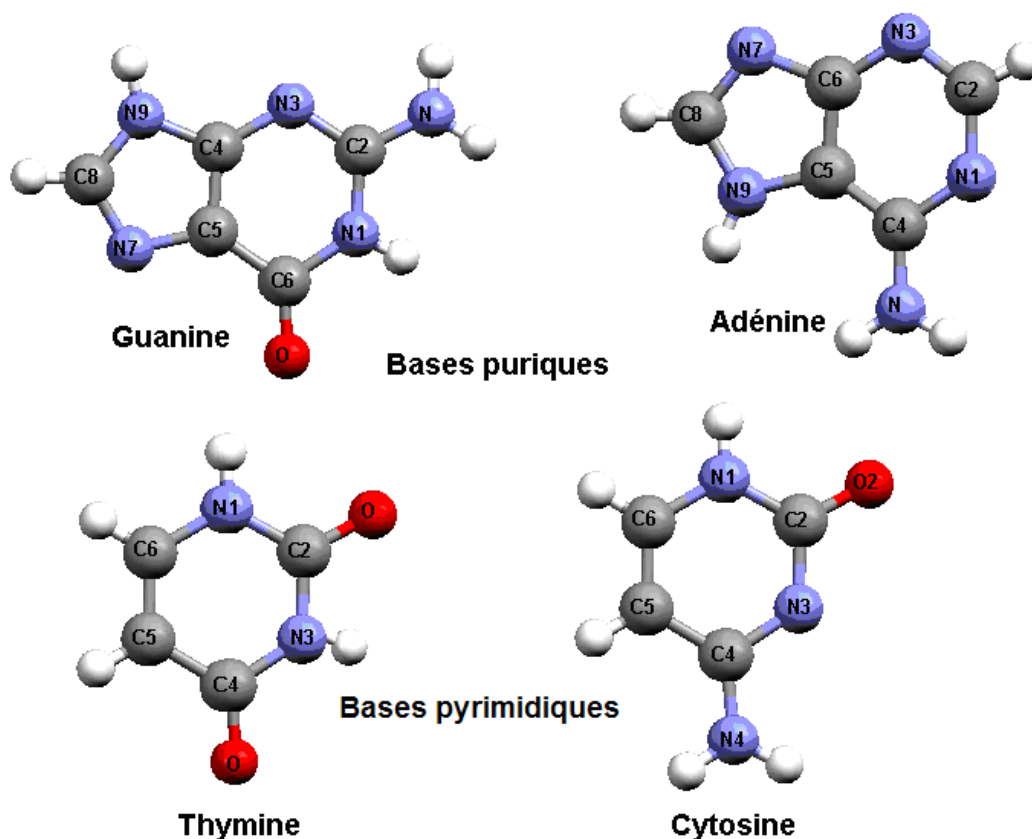
L'ensemble forme une structure plan-carré au centre de laquelle se trouve le métal. En milieu aqueux et en présence de chlorure, on a l'équilibre suivant :



**Figure 2** : passage de la forme dichloro à la forme diaqua

Du fait de la structure plane du complexe, le platine est en contact de part et d'autre du plan avec les molécules environnantes. Si ces molécules sont nucléophiles, elles tendent à former avec le métal de nouvelles liaisons covalentes, ce qui entraîne le départ des substituants labiles Cl ou OH. La forme hydratée, dite aqua, est beaucoup plus réactive que la forme chlorure.

Le platine se fixe par des liaisons covalentes aux molécules qu'il rencontre, notamment celles de l'ADN<sup>[31]</sup>. Il se lie aux atomes d'azote des nucléotides, N7 et N1 de l'adénine, N3 de la cytidine et N7 de la guanine (figure 3)



**Figure 3 :** bases azotées formant l'ADN

Lorsque le platine établit deux liaisons, elles peuvent se faire avec la même base ou avec deux bases différentes situées soit sur le même brin de l'ADN soit sur les deux. L'établissement de ces liaisons avec formation d'adduits, perturbe la replication et la transcription de l'ADN <sup>[32,33]</sup>.

Le platine se fixe par des liaisons covalentes à d'autres molécules que l'ADN, notamment celles qui comportent des atomes de soufre <sup>[34,35]</sup>, telle la méthionine. D'après Reedijk <sup>[36,37]</sup> et al les composés de platine ayant une activité antitumorale doivent obéir aux conditions structurales suivantes :

- 1) les deux ligands amine dans le composé de platine doivent être dans une orientation cis. Dans un ligand bidentate cette condition est toujours vérifiée, la formule générale doit être **cis-PtX<sub>2</sub>(am)<sub>2</sub>** et **cis-PtY<sub>2</sub>X<sub>2</sub>(am)<sub>2</sub>**, (am : ligand amine), le nombre de variations étudiées pour le cas de Pt(IV) reste limité.

- 2) les ligands X, souvent des anions tel  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ou d'autres résidus d'acides carboxyliques sont des groupements facilement partants avec activation enzymatique. Pour les composés du Pt(IV) le groupement Y est souvent OH, peu de composé anticancéreux actifs de cette classe sont reportés .
- 3) les ligands amine, monodentates et bidentates, doivent avoir à la fin un groupement N-H libre (tous les composés avec les ligands amine tertiaire sont inactif).

Les complexes de platine s'administrent en perfusion intraveineuse. Ils diffusent dans les tissus et sont éliminés essentiellement par le rein <sup>[38-42]</sup>.

Le cis-platine dans le plasma riche en chlorure est essentiellement sous forme de bichlorure. Une fois dans les cellules où la concentration de chlorure est beaucoup plus faible, il se transforme en monohydraté ou dihydraté, dérivés aqua très réactifs qui attaquent l'ADN. Les autres dérivés comme le carboplatine et l'oxaliplatine donnent également dans les milieux biologiques des dérivés mono-hydratés et dihydratés très réactifs.

Le carboplatine et l'oxaliplatine sont moins toxiques pour le rein que le cisplatine mais le carboplatine est plus toxique sur le plan hématologique et l'oxaliplatine sur le plan neurologique, car leur distribution tissulaire est probablement différente.

## **ii. Utilisation** <sup>[43-48]</sup>

Les complexes de platine sont actuellement largement utilisés en cancérologie dans le traitement des tumeurs du testicule, de l'ovaire, de l'utérus et de la sphère ORL.

Ils sont utilisés parfois seuls, mais le plus souvent associés à un ou deux autres antinéoplasiques, dans ce cas il s'agit d'une polychimiothérapie.

Les complexes de platine ont plusieurs effets indésirables :

- Insuffisance rénale particulièrement importante avec le cis-platine et que l'on essaie de réduire en maintenant une diurèse importante avec, éventuellement, adjonction de chlorure de sodium.
- Myélotoxicité avec thrombopénie, leucopénie, anémie, plus importante avec le paraplatine qu'avec le cis-platine.

- Troubles neurosensoriels : ototoxicité, bourdonnements d'oreilles, diminution de l'acuité auditive et surtout neuropathies périphériques qui sont fréquentes avec l'oxaliplatine.
- Troubles digestifs, vomissements, nausées lors de leur administration.
- Diminution de la concentration plasmatique de magnésium, de calcium et de potassium.

Enfin une résistance des tumeurs aux dérivés du platine peut apparaître. On l'explique par une moindre concentration des dérivés du platine dans les cellules néoplasiques..

#### **I.1.4. Effet superconducteur<sup>[49,50]</sup>**

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

En fait, si Levy avait suggérer la présence de différents états de valence dans ces complexes, plus tard appelés KCP de l'allemand « Kalium tetracyanoplatinat », plus d'un siècle passa avant que Korgman clarifia leur actuelle stœchiométrie en 1968 ;  $K_2[Pt(CN)_4X_{0.3}].nH_2O$  ( $X=Cl, Br$ ), avec tous les atomes de platine dans le même état d'oxydation non-integral. Leur structure a été caractérisée par des colonnes d'anions  $Pt(CN)_4$  empilés le long de la direction perpendiculaire au plan  $Pt(CN)_4$ , avec des distances Pt-Pt de 2.88Å, c'est à dire légèrement plus longues que les distances Pt-Pt dans le platine métallique (2.77Å).

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

Plusieurs complexes de métaux des ligands cis-1,2-disubstitué ethylene-1,2-dithiol,  $[M(S_2C_2R_2)_2]^{n-}$  (avec par exemple  $M=Ni, Pd, Pt$  et  $Cu$  ;  $R=H, C$  et  $CF_3$ ) ont été

utilisés pour préparer des composés  $\pi$  donneur-accepteur avec un grand nombre de donneurs moléculaires organiques ou inorganiques.

### **I.1.5. Propriétés optiques non-linéaires** <sup>[51,52]</sup>

Les composés organométalliques ou de coordination fournissent de nouvelles opportunités pour la technologie d'hyperpolarisabilité et susceptibilité.

Quelques dispositifs attrayants des composés organométalliques et de coordination :

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

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

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

Des exemples de complexes de platine ayant une activité optique non linéaire originalement synthétisés par Takahashi<sup>[11]</sup> et al, de formule générale

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

## I.2. Composés de coordination <sup>[1,4]</sup>

Il est commode mais pas toujours très juste de considérer qu'un composé de coordination est constitué d'un donneur d'électrons (*ligands ou base de Lewis*) et d'un accepteur d'électrons (*atome métallique, cation ou acide de Lewis*). Le donneur en général un atome ou une molécule qui possède des doublets électroniques libres relativement électronégatif et l'accepteur est soit un métal, soit un métalloïde.

Un **composé de coordination** <sup>[53,54]</sup> (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 positivement ou négativement. Le plus souvent, le métal est chargé positivement (oxydé). Les ligands qui peuvent être soit des ions, des atomes ou des molécules, sont soit neutres, soit chargés (négativement ou positivement).

Le père de la chimie de coordination moderne est *Alfred Werner*, sa contribution à la chimie de coordination est venue d'un éclair d'inspiration (en 1893 à deux heures du matin), quand il s'est aperçu que le nombre de groupements fixés à un atome (qu'il a appelé *valence secondaire*) n'est pas forcément égal à son nombre d'oxydation (qu'il a nommé *valence primaire*) <sup>[3]</sup>.

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

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

### I.2.1. Les métaux <sup>[1-4]</sup>

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

Le métal auquel nous nous sommes intéressé dans ce travail est le « platine ».

Ce dernier fut découvert lors d'une mission géographique en Colombie en 1735, il était utilisé par la civilisation précolombienne.

Il tire son nom de l'espagnol platina, petit argent, en raison de sa ressemblance avec ce métal.

C'est un métal blanc argent, malléable et ductile. Il a six isotopes naturels, il ne s'oxyde pas à l'air, il est insensible aux acides et n'est attaqué que par l'eau régale bouillante. Ses températures de fusion et d'ébullition sont 1772°C et 3827°C.

L'inertie chimique du platine est mise à profit dans les appareils de laboratoire : on en fait des récipients, des creusets et des électrodes. On en fait aussi des diaphragmes pour canons à électrons, car il résiste bien à l'échauffement.

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

Le platine peut être obtenu sous différentes formes :

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

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

Le platine existe également sous différents degrés d'oxydation :

- L'état bivalent du platine qui ressemble étroitement à celui palladium. Le  $\text{Pt(II)}$  est beaucoup plus inerte que  $\text{Pd(II)}$ , il présente beaucoup plus d'exemple d'isomères cis-trans.

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

-L'état zérovalent du  $\text{Pt(0)}$  est d'une grande importance en synthèse et en catalyse, il est hybridé  $sp^3$  et a une géométrie tétraédrique.

-L'état d'oxydation +1 n'est pas définitivement établi, bien que le complexe  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Pt CO}]_2$  contenant le  $\text{Pt(I)}$  existe.



-Les états d'oxydation +6 et +5 sont confinés à  $\text{PtF}_6$ ,  $\text{PtOF}_4$  et à l'ion  $[\text{PtF}_6]^-$  une forme dérivée de  $\text{PtF}_6$ .

-L'état trivalent ne semble pas exister.

### I.2.2. Les ligands<sup>[55]</sup>

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

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

Lorsque cette interaction est seule présente, ces ligands sont *purement*  $\sigma$  *donneurs* ( $\text{NR}_3$ ,  $\text{PR}_3$ , ...). 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 électro-négatif.

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

Enfin, certains ligands présentent des orbitales de symétrie  $\pi$  vacantes à basse énergie : c'est le cas de  $:\text{CH}_2$  (carbène),  $\text{CO}$ ,  $\text{CN}^-$  et  $\text{NO}$  (ou  $\text{NO}^+$ , isolélectronique de  $\text{CO}$  et  $\text{CN}^-$ ).

Ces trois derniers possèdent également des orbitales  $\pi$  occupées à basse énergie, ces ligands sont  $\sigma$  *donneurs* et  $\pi$  *accepteurs*.

-liaisons polycentriques : d'autres ligands interagissent par des orbitales (souvent  $\pi$ ) délocalisées sur deux ou plusieurs atomes, dans ce cas la liaison métal-ligand est polycentrique, plusieurs atomes du ligand étant liés au métal : le nombre n de ces atomes est appelé *haptacité* de l'interaction symbolisé par  $\eta^n$ . Ici encore ce sont les orbitales frontières du ligand qui assurent l'essentiel de l'interaction, les principaux ligands de ce type sont l'éthylène, l'anion allyle, le butadiène, le cyclopentadiényle et le benzène.

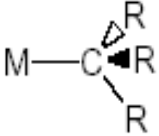
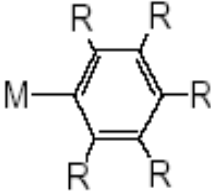
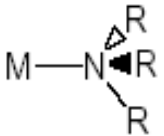
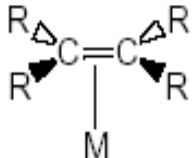
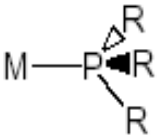
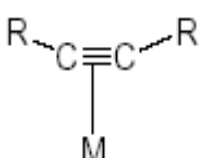
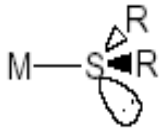
### I.2.3. Types de ligands <sup>[1,4]</sup>

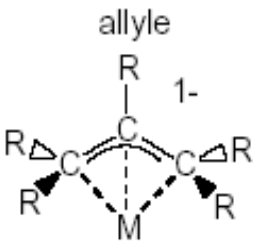
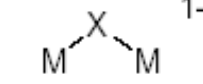
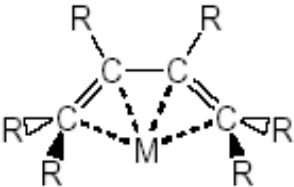
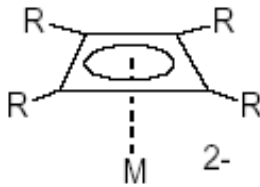
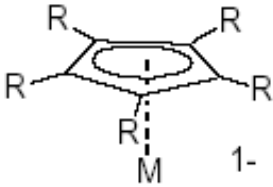
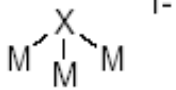
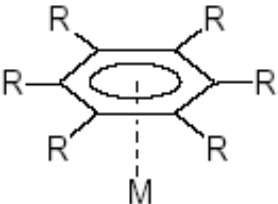
La majorité des ligands sont des anions ou des molécules neutres qu'on peut considérer comme donateurs d'une paire d'électron. Les ligands les plus courants de cette catégorie sont : F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH et OH<sup>-</sup>. Quand des ligands de ce type donnent une paire d'électrons à un atome métallique ils sont appelés *monodentate*.

Les ligands ayant deux atomes ou plus, donneur de deux électrons au même ion métallique, sont appelés *bidentate*. Ils sont également dits « *chélate* ».

La plupart des ligands polydentates sont bidentates, ils ont deux points possibles d'attachement au métal. Les ligands bidentates neutres incluent les diamines, diphosphines et diethers, tous forment des cycles de cinq atomes avec le métal. Les ligands tridentates les plus importants sont les triamines.

**Tableau 1 :** Ligands courants en chimie organométallique

Nombre d'électrons	Ligand			
1	<p>hydrure <math>M-H</math></p> <p>alkyle </p>	<p>halogénure <math>M-X</math> X = F, Cl, Br, I</p> <p>aryle </p>	<p>cyanure <math>M-C\equiv N</math></p>	<p>nitrosyle <math>M-N\equiv O</math> (bent)</p> <p>Tous les ligands dans cette section ont une charge formelle de 1-</p>
2	<p>carbonyle <math>M-C\equiv O</math></p> <p>amine </p> <p>alcène </p>	<p>isonitrile <math>M-C\equiv N-R</math></p> <p>phosphine </p> <p>alcyne </p>	<p>nitrile <math>M-N\equiv C-R</math></p> <p>thio </p> <p>carbène <math>M=C</math> 2-</p>	

Nombre d'électrons	Ligand		
3	<p>allyle</p> 	<p>nitrosyle</p> $M-N \equiv O$ <p>(linéaire)</p> <p>1+</p> <p>carbyne</p> $M \equiv C-R$ <p>3-</p>	<p>halogénure pontant-<math>\mu</math></p>  <p>X = F, Cl, Br, I</p>
4	<p>diène</p> 	<p>cyclobutadiène</p>  <p>2-</p>	
5	<p>cyclopentadiényle</p>  <p>1-</p>	<p>halogénure pontant-<math>\mu_3</math></p>  <p>X = F, Cl, Br, I</p>	
6	<p>arène</p> 		

D'autres ligands, non répertoriés dans le tableau 1, sont parfois observés dans des complexes organométalliques.

### I.3. Règle des 18é <sup>[1, 4, 11]</sup>

La plupart des complexes organométalliques stables ou isolables possèdent dans la couche de valence 18 é apportés par le métal et les ligands, ce qui correspond à la structure d'un gaz rare. La règle des 18é est une extension de l'idée de la règle de l'octet, qui est appliquée aux atomes qui ont uniquement des orbitales s et p.

La concordance avec une saturation à 18 é dépend de la nature et de l'énergie des orbitales du métal, de nombreux intermédiaires réactionnels à 16é et même à 14é ont été proposés ou caractérisés.

Si l'on considère la première période des éléments de transition quand les orbitales 3d, 4s et 4p ont des énergies voisines, toutes ces orbitales peuvent conduire à des liaisons entre le métal et les ligands. C'est le cas pour les éléments V, Cr, Mn, Fe, Co qui conduiront en général à des complexes où l'atome métallique est entouré de 18 électrons dans la couche de valence.

Par contre, à gauche du tableau périodique, pour le Sc et le Ti, les orbitales 3d sont d'énergie plus élevée que celle des orbitales 4s et 4p et pour les éléments à l'autre extrémité de la période : Ni, Cu et Zn, les orbitales 3d sont d'énergie trop faible pour que leur électrons soient des électrons de valence. La contribution des orbitales 3d à la liaison métal-ligand sera peu importante pour ces deux groupes d'éléments et le maximum de recouvrement pour les liaisons métal-ligand ne correspondra pas nécessairement à un environnement à 18 électrons. Aussi bon nombre de complexes sont à 16 électrons dans la colonne du Ti, du Co ou du Ni et même à 14 électrons dans la colonne du Cu.

On peut mettre en évidence les caractéristiques d'un composé de coordination (nombre d'électrons du complexe, nombre d'électrons de valence, nombre de coordination du métal et le nombre d'électrons de valence inutilisable) par le formalisme de MLH Green :  $MZ_Z X_X L_L$ .

Le nombre d'électrons N est égal au nombre d'électrons de la couche de valence du complexe :

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

m : nombre d'électrons du métal à l'état d'oxydation (0)

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

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

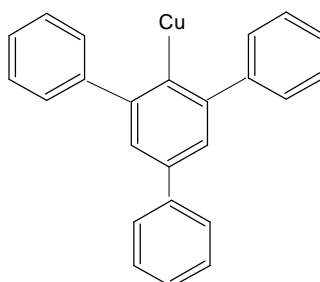
## I.4. Les différentes géométries des complexes<sup>[1,4]</sup>

Werner a été le premier à montrer que l'une des caractéristiques d'un composé de coordination est le nombre de ligands qui sont directement liés à l'atome central. Il a appelé ce nombre valence secondaire de l'atome central, qu'on appelle maintenant coordinence. Celle-ci n'a pas de valeur unique pour un ion métallique particulier, elle peut prendre plusieurs valeurs par exemple : 2, 4, 6 pour le platine.

Le nombre de coordination (NC) indique le nombre de liaisons auquel participe le métal d'un complexe. Ce nombre peut varier de 2 à 12.

### I.4.1. Complexes de coordinences 1, 2 ou 3<sup>[56]</sup>

Les complexes de coordinences 1, 2 ou 3 sont rares. Deux complexes organométalliques de cuivre et d'argent (2,4,6-triphénylphénylcuivre et argent) (figure 4) ont été décrits comme composés de coordinence un.



**Figure 4** : composés de coordinence un

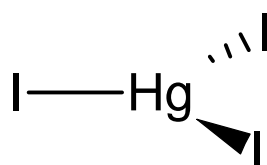
L'exemple le plus connu de coordinence deux est l'ion complexe formé par la dissolution d'un sel d'argent dans une solution aqueuse d'ammoniac,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ . Comme tous les exemples de cette coordinence, ce complexe est linéaire :

$[\text{H}_3\text{N}-\text{Ag}-\text{NH}_3]^+$ . Les composés  $[\text{CuCl}_2]^-$  et  $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$  sont d'autres complexes de cette coordinence, celle-ci est pratiquement entièrement réservée aux composés de cuivre(I), argent(I), or(I) et mercure(II).

Pour diminuer la coordinence en dessous de la valeur normale pour un métal donné on peut choisir des ligands encombrants, qui empêchent l'approche d'autres ligands, ainsi le ligand  $\text{PPh}_3$  force le platine zérovalent qui possède en général un

coordination de 3 ou 4 a être de coordination deux dans  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ , où la séquence P-Pt-P est linéaire.

Les exemples de coordination trois ne sont pas nombreux, l'anion  $[\text{HgI}_3]^-$  (**Figure 5**) étant peut être le plus caractéristique, dans ce dernier les ions iodures sont disposés aux sommets d'un triangle équilatéral légèrement déformé dont l'atome de mercure se trouve au centre. Dans l'anion  $[\text{Sn}_2\text{F}_5]^-$ , deux unités  $\text{SnF}_2$  sont pontées par le cinquième atome de fluor, conduisant à une structure déformée de coordination trois autour de chaque atome d'étain.



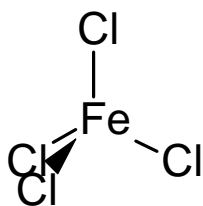
**Figure 5** :composés de coordination trois

D'autres exemples de coordination trois sont le complexe de fer (III)  $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ , le complexe de chrome qui lui est similaire et le complexe  $[\text{Cu}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_3]$ , bien que ceux-ci possèdent une coordination plane autour du métal, dans quelques exemples ce dernier se trouve légèrement en dehors du plan.

#### I.4.2. Complexes de coordination quatre<sup>[57]</sup>

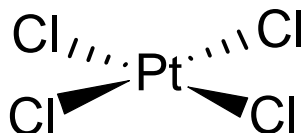
Une disposition tétraédrique de ligands est fréquente dans les complexes de coordination quatre, elle correspond à l'état d'hybridation  $sp^3$ . On la trouve à la fois pour les métaux de transition et les autres éléments.

Les complexes de métaux de transition dans leur plus haut degré d'oxydation sont souvent tétraédriques, on retrouve aussi cette même géométrie pour d'autres états de valence. Les chlorures des métaux de transition, par exemple donnent souvent des espèces anioniques tétraédriques lorsqu'ils sont dissous dans de l'acide chlorhydrique concentré, le chlorure de fer(II) donne l'ion jaune  $[\text{FeCl}_4]^-$  (**Figure 6**) et le chlorure de cobalt(II) donne l'ion bleu  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ .



**Figure 6** : composé de coordinence quatre –tétraédrique-

L'arrangement tétracoordiné dans lequel les ligands se trouvent sur les arêtes d'un carré (complexes plan-carrés), se retrouve généralement dans les complexes de métaux de transition. Cet arrangement correspondant à l'état d'hybridation  $dsp^2$ , il est fréquent et dominant pour les ions de la deuxième et de la troisième série possédant une configuration  $d^8$  : rhodium(I), iridium(I), palladium(II), platine(II) et or(III). Nous pouvons citer en exemple les anions  $[PtCl_4]^{2-}$  (**Figure 7**),  $[PdCl_4]^{2-}$  et  $[AuF_4]^{2-}$ . Le nickel(II), qui est aussi un ion  $d^8$  intéressant par le fait qu'il forme à la fois des complexes tétraédriques et des complexes plan-carrés.



**Figure 7** : composé de coordinence quatre –plan carré-

On trouve une structure apparentée, mais différente pour certains composés des groupes principaux, par exemple  $[SbCl_4]^-$  et  $[AsCl_4]^-$ , on peut décrire leur géométrie comme dérivant de la structure pentacoordinée d'une bipyramide trigonale, en enlevant un des trois ligands en position équatoriale. La position de coordination vide de la bipyramide trigonale n'est pas réellement vacante, elle est occupée par un doublet libre de l'atome central (Sb, As).

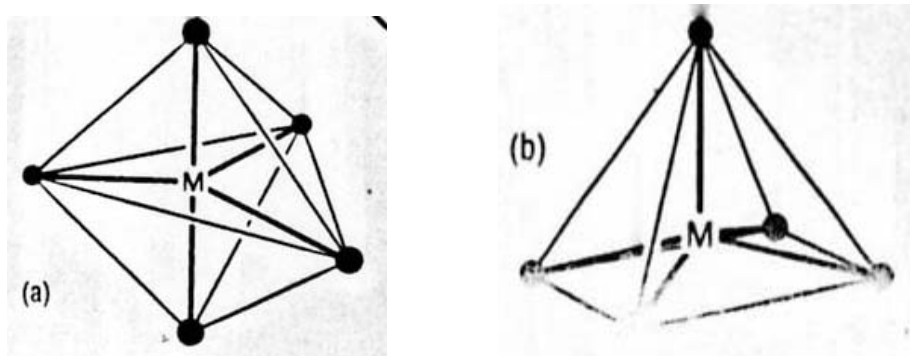
Une géométrie monopyramide trigonale existe lorsqu'elle est imposée par un ligand encombrant.



### I.4.3. Complexes de coordination cinq<sup>[58]</sup>

De nombreux exemples de coordination cinq ont été mis en évidence et il est clair à présent que cette coordination est beaucoup plus fréquente qu'on ne le pensait.

Il existe deux structures pentacoordinées idéales, la bipyramide trigonale (**Figure8-a**) et la pyramide à base carrée (**Figure8-b**).



**Figure 8** : composés de coordination cinq

(a) bipyramide trigonale

(b) pyramide à base carrée

Ces structures sont énergiquement similaires et il semble qu'il n'y ait aucune méthode générale pour prévoir laquelle sera adoptée par un complexe donné. En fait la structure est probablement déterminée par des forces intermoléculaires dans le cristal (presque toutes les structures ont été déterminées à l'état solide). Pour certains composés pentacoordinés, on a pu montrer que les ligands s'échangent facilement entre les sites non équivalents de chacune des deux structures. Des déplacements angulaires relativement faibles sont suffisants pour interconvertir les structures pyramide à base carrée et bipyramide trigonale.

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

distincts, l'un en pyramide à base carrée, et l'autre approximativement en bipyramide trigonale.

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

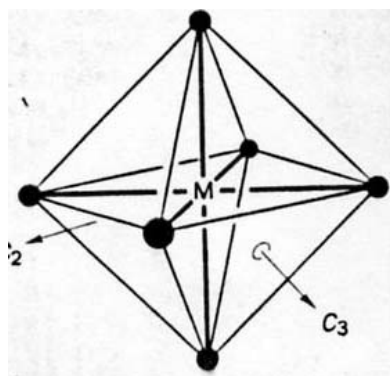
Quelques halogénures des groupes principaux ont des structures bipyramides trigonales, mais ces dernières peuvent être très différentes dans les différentes phases. Les composés  $\text{PF}_5$  et  $\text{SbCl}_5$  gardent la même structure en phase gazeuse et en solution.

Un des exemples les plus connus de pyramide à base carrée est le bisacétylacétonatovanadyle,  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ . Dans l'un des sels de l'anion  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ , les ponts entre les anions adjacents conduisent à une configuration en pyramide à base carrée pour chaque atome de cuivre.

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

#### I.4.4. Complexes de coordination six <sup>[59]</sup>

La majorité des composés de coordination que l'on rencontre sont hexacoordinés, la structure adoptée étant celle d'un octaèdre régulier ou légèrement déformé (**Figure 9**).



**Figure 9** :composé de coordination six-octaèdre-

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

actinides,  $[\text{Al}(\text{acac})_3]$ ,  $[\text{InCl}_6]^{3-}$  et  $[\text{PCl}_6]^{3-}$  sont des exemples de complexes octaédriques des éléments des groupes principaux.

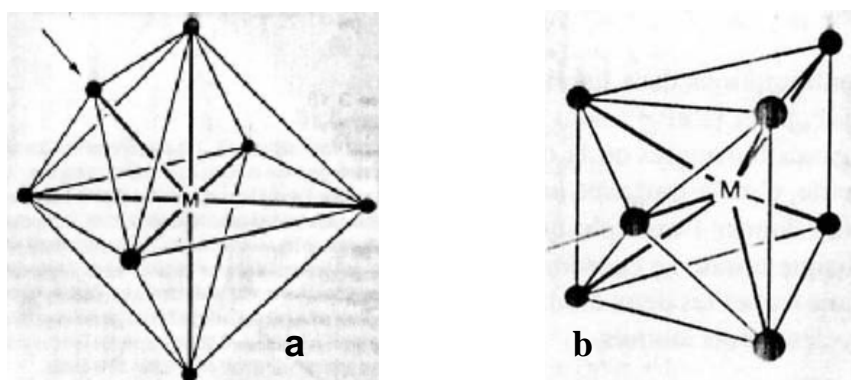
Une autre forme géométrique, mais rare, de coordination six est la configuration trigonale prismatique que l'on trouve dans quelques complexes possédant des ligands soufrés comme  $[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3]$ . L'exemple le plus caractéristique de cette forme de coordination six est le complexe  $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ .

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

#### I.4.5. Complexes de coordination sept <sup>[60]</sup>

Trois structures principales sont adoptées par les complexes de coordination sept. Comme c'est souvent le cas avec les coordinences élevées, il y a peu de différence d'énergie entre elles. Dans le sel  $\text{Na}_3[\text{ZrF}_7]$ , l'anion a une structure bipyramidale pentagonale (**Figure10-a**), alors que celle de  $(\text{NH}_4)_3 [\text{ZrF}_7]$ , est une structure dans laquelle un septième ligand occupe une face rectangulaire de ce qui serait approximativement un prisme trigonal pour un complexe hexacoordiné (**Figure10-b**).

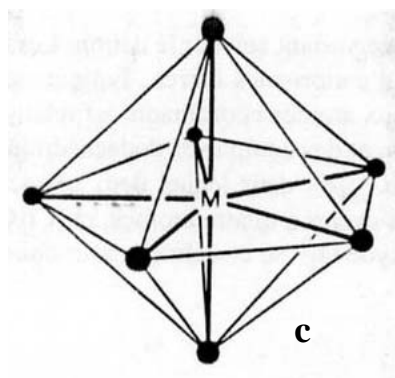
L'anion  $[\text{NbOF}_6]^{3-}$  adopte le troisième mode de coordination sept (**Figure10-c**), qui correspond à un arrangement hexacoordiné approximativement octaédrique où un ligand supplémentaire occupe une face.



**Figure 10** :composé de coordination Sept

(a) octaèdre à face centrée

(b) trigonal prismatique a une face centrée



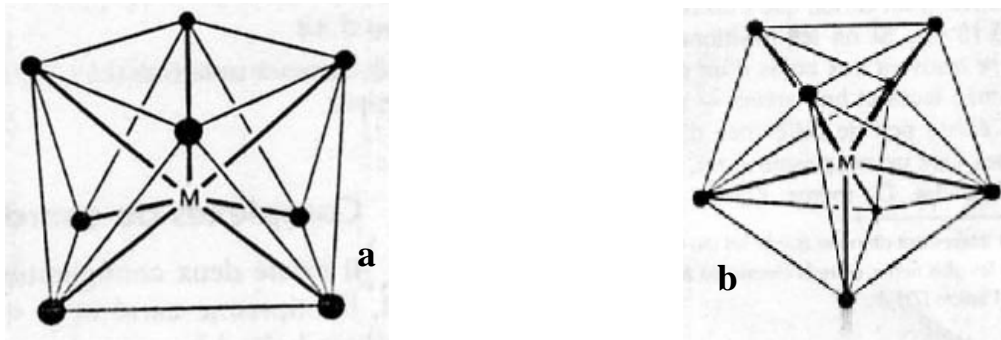
(c) bipyramide pentagonale

#### I.4.6. Complexes de coordinence huit <sup>[61]</sup>

Pour ce type de coordinence il existe deux configurations habituelles de huit ligands autour d'un atome central, l'antiprisme carré (**Figure11-a**) et le dodécaèdre (**Figure11-b**). La disposition de huit ligands aux coins d'une boîte à base carrée n'est pas cubique. Si les ligands du haut de la boîte sont tournés de  $45^\circ$  par rapport à l'axe de rotation 4, il en résulte un antiprisme carré.

La coordination dodécaédrique est plus difficile à décrire ; les huit ligands sont disposés sur les huit sommets du dodécaèdre qui possède douze faces. Il existe peu de différence d'énergie entre ces deux types de structures, bien que  $[\text{Zr}(\text{acac})_4]$  est un antiprisme carré,  $[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$  est un dodécaèdre, alors que l'anion  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$  peut avoir l'une ou l'autre de ces configurations dans le cristal.

Le dodécaèdre et l'antiprisme carré peuvent être considérés comme des déformations d'une configuration cubique des ligands. Ils sont favorisés car une configuration cubique impliquerait des interactions stériques interligands beaucoup plus importantes.

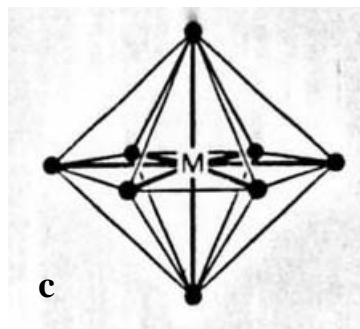


**Figure 11** : composé de coordination huit

(a) antiprisme carré

(b) dodécaèdre

Une autre forme de coordination huit, pratiquement limitée à la série des actinides, est la bipyramide hexagonale (**Figure 11-c**), sa géométrie idéale n'a pas encore été observée.

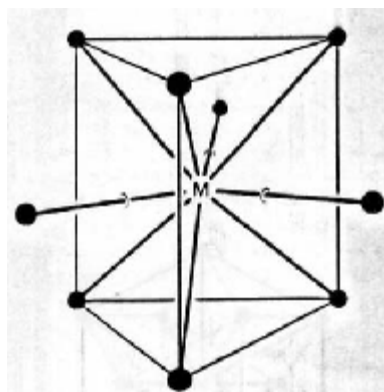


(c) bipyramide hexagonale

#### I.4.7. Complexes de coordination neuf <sup>[62]</sup>

Un exemple spectaculaire de coordination neuf est celui de l'anion  $[\text{ReH}_9]^{2-}$ . Il possède une structure fréquente pour la coordination neuf, un arrangement trigonal prismatique de six ligands (**Figure 12**), chacune des trois faces rectangulaires du prisme étant occupée par un ligand supplémentaire. De nombreux sels hydratés de

lanthanides (par exemple  $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ ) adoptent cette coordination. On la trouve également dans les réseaux cristallins des sels tels que  $\text{PbCl}_2$  et  $\text{UCl}_4$ .



**Figure 12** : composé de coordination neuf-prisme trigonal à trois faces centrées-

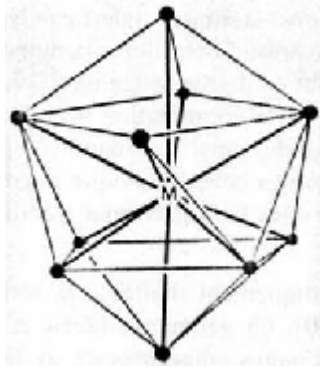
#### I.4.8. Complexes de coordination plus grande <sup>[63-65]</sup>

Bien que des exemples existent, les coordinences 10 et plus sont relativement rares, de plus, il semble que le concept de géométrie de ce type de coordination devienne alors moins applicable. En effet, même si des géométries idéales peuvent être identifiées, la plupart des structures réelles présentent des déformations. Dans ce cas il serait quelque peu arbitraire d'affirmer que de telles structures dérivent d'un modèle idéal.

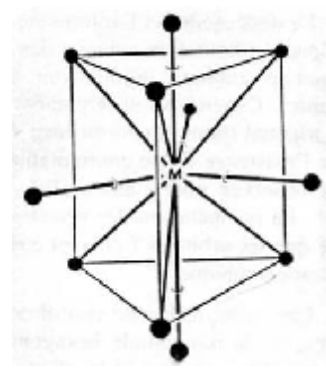
Pour le mode de coordination dix dont la géométrie idéale est l'antiprisme carré bicoiffé (**Figure13**), à ce jour on ne connaît aucun complexe contenant dix ligands monodentates.

La coordination onze est très rare, un des modes de coordination possibles pour ce modèle est le prisme trigonal toutes faces coiffées (**Figure14**).

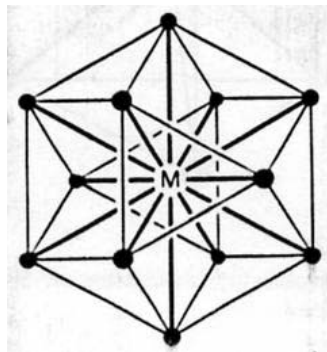
Il existe sept modes de coordination douze, toutes de symétrie élevée, bien qu'on ne connaisse à ce jour, aucun complexe contenant les douze ligands monodentates nécessaires pour donner ces symétries. La structure cuboctaèdre (**Figure15**) est plus connue sous le nom d'empilement cubique compact dans les métaux.



**Figure 13** :composé de coordinnence dix  
antiprisme carré bicoiffé



**Figure14** :composé de coordinnence onze  
prisme trigonal toutes faces coiffées



**Figure 15** :composé de coordinnence douze -cuboctaèdre-

## I.5. Préparation des composés de coordination

Les composés de coordination sont préparés suivant différents types de réaction, dans lesquelles il y a deux variables importantes : la coordinence et le degré d'oxydation, ils peuvent tous deux augmenter, diminuer ou rester constants lors d'une réaction.

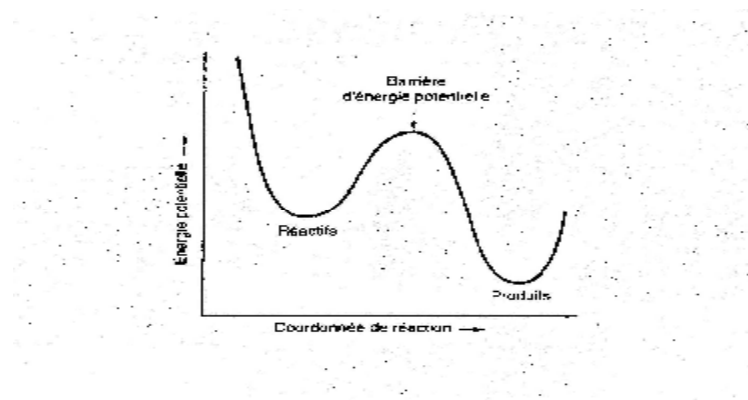
Les réactions pour lesquelles la coordinence croît sont appelées *réactions d'addition*, lorsque celle-ci ne change pas, elles sont appelées *réactions de substitution*, elle décroît pour les *réactions d'élimination*.

Les réactions pour lesquelles les états de valence changent sont appelées *réactions d'oxydation* ou de *réduction*.

### I.5.1. Mécanismes des réactions de substitution

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

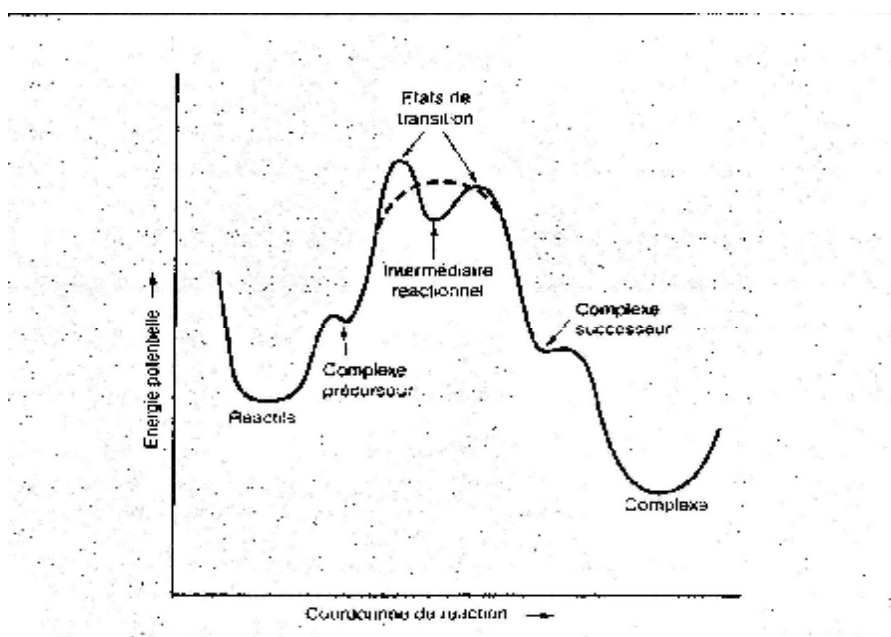
En considérant l'aspect général de la courbe d'énergie potentielle (**Figure 15**), dans le cas le plus simple, une barrière d'énergie sépare les réactifs des produits le long du chemin réactionnel. La hauteur de cette barrière détermine en partie la vitesse de réaction. Les hauteurs relatives des minima d'énergie potentielle des réactifs et des produits déterminent en partie la position d'équilibre.



**Figure 15** : diagramme simple d'énergie potentielle



Cette courbe est un peu idéalisée elle implique que le chemin des réactifs vers les produits est régulier et sans incident. On considère qu'un intermédiaire est formé entre les réactifs avant leur réaction, il est appelé *complexe précurseur*, de même lorsque la réaction implique une perte un *complexe successeur* peut être un intermédiaire sur le chemin du produit final. Ce comportement est indiqué sur la (**Figure 16**) qui comprend également la possibilité d'un intermédiaire réactionnel assez stable.



**Figure 16 :** diagramme d'énergie potentielle plus réaliste

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

Les réactions des complexes plan-carrés du platine(II) fournissent un exemple excellent d'un groupe de réactions essentiellement de type A, mais il ne faudrait pas penser que tous les complexes plan-carrés se comportent comme ceux du platine(II), par exemple Au(III) forme des complexes plan-carrés mais peut également être réduit en Au(I) par l'anion iodure. Cela ouvre donc des chemins réactionnels et certaines réactions de Au(III) n'ont pas d'équivalent dans la chimie du platine(II). Cela mis à part, il semble exister des similitudes entre les comportements cinétiques des complexes plan-carrés de Pt(II), Pd(II) et Au(III), bien que les vitesses de réactions soient beaucoup plus grandes pour les deux derniers. On ne peut pas dire la même chose des complexes plan-carrés du nickel(II), car celui ci présente une grande variété

de coordinences et de géométries, ce qui le classe à part. Cependant, la seule certitude c'est que lorsque des réactions de complexes de deux éléments différents sont stœchiométriquement similaires en théorie, il n'y a aucune garantie qu'elles aient des comportements cinétiques similaires .

La plupart des réactions se déroulent en solution, dans ce cas, les molécules de solvant peuvent être impliquées, sauf si elles sont non-polaires et n'ont pas d'atomes donneurs de doublets électroniques.

### **I.5.2. Effets influant sur les réactions de substitution<sup>[1,4]</sup>**

La réaction de substitution des complexes plan-carrés, peut être influencée par différents effets tel : les effets de charge, les effets stériques, les effets des ligands entrants, la stéréochimie et l'effet des ligands nonlabiles (effet trans)

#### **Effet trans <sup>[1,4,11,66-69]</sup>**

La position des ligands autour d'un atome métallique après une réaction de substitution peut être similaire ou différent de l'arrangement de départ, même pour des complexes inertes. La chimie du platine(II) et à un degré moindre, celle du Pd(II) et Au(III) est remarquable car on peut prédire sans grande difficulté le produit majoritaire d'une réaction de substitution. En effet, la labilité d'un ligand lié au platine(II) est largement déterminée par le groupement qui se trouve en position trans par rapport à lui et non par la nature du ligand lui-même. Bien que cet effet trans ne soit pas entièrement compris, son fonctionnement est relativement fiable et situe la synthèse des complexes de platine(II), en particulier, dans une catégorie à part. La stéréochimie des produits des réactions des complexes de platine(II) peut souvent être changée en inversant l'ordre d'addition des réactifs. La synthèse des cis- et trans- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$  à partir de  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  en fournit un exemple (Figure 17).

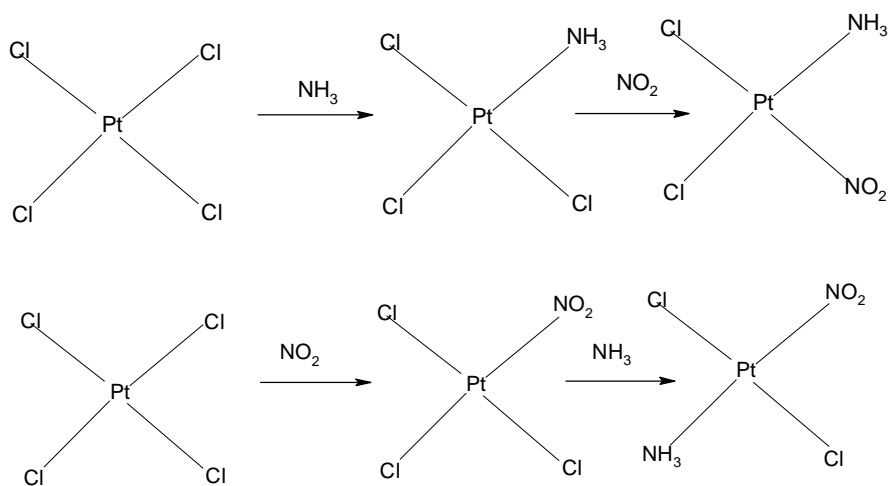


Figure17 : synthèse du cis- et trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)(NO<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>

Les ligands peuvent être classés selon l'importance de l'effet trans qu'ils exercent.

On s'attend à ce que les différentes sources s'accordent sur la séquence des ligands correspondant à un effet trans croissant. En fait, il existe peu d'unanimité, certaines listes paraissent même quelque peu aberrantes. La séquence suivante est cependant bien acceptée :



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

### I.5.3. Réactions de substitution des complexes plan-carrés <sup>[1,4]</sup>

Les réactions de substitution des complexes plan-carrés, particulièrement ceux du platine(II) (le groupe de complexes le plus étudié) semblent être du type associatif, la substitution se faisant par un nucléophile. Cependant, même pour le platine(II), dans quelques systèmes rares et inhabituels, des substitutions électrophiles de type associatif et même des chemins de réactions contrôlés par la dissociation peuvent exister. On s'attend à une prédominance des substitutions nucléophiles de type associatif, car dans les complexes plan-carrés, il n'existe pas de grande contrainte stérique qui puisse s'opposer à la liaison du ligand entrant alors même que le ligand partant reste encore fixé.

Ces réactions ont lieu avec une remarquable rétention de configuration, et cet aspect n'est pas encore totalement compris. Cette rétention est surprenante. Le mécanisme associatif implique un intermédiaire pentacoordiné donc probablement une pyramide à base carrée ou une bipyramide trigonale. On trouve que la différence d'énergie entre les deux géométries de la plupart des systèmes pentacoordinés est faible, et que ces systèmes sont fluxionnels. Si c'était le cas ici, la rétention de configuration serait rare. Cependant elle est assez fiable et offre la possibilité de synthèses inorganiques planifiées. Et comme nous l'avons vu dans l'effet trans la configuration est conservée, mais s'il y a plusieurs possibilités, le choix du ligand déplacé n'est pas déterminé par sa propre nature, mais par celle du ligand en trans par rapport à lui (effet trans). Cet effet est cinétique, les théories les plus courantes distinguent deux contributions. La première est un effet statique, de l'état fondamental, appelé *influence trans*. On considère par exemple que les longueurs des liaisons métal-ligand sont sensibles au ligand trans. L'explication la plus simple est de considérer que s'il existe une compétition pour la densité électronique le long de l'axe commun (L-Pt-L'), un ligand perd ce que l'autre gagne. Ce modèle explique l'importance de l'effet trans du ligand H<sup>+</sup>, pour lequel la seconde contribution, qui provient de la liaison  $\pi$ , n'est guère adéquate. Le modèle de la liaison  $\pi$  suggère que la contribution majeure à l'effet *trans* provient de la stabilisation préférentielle d'une espèce pentacoordinée particulière en bipyramide trigonale, par liaison  $\pi$  à partir du ligand *trans*. On explique ainsi le fort effet *trans* de nombreux ligands, et ce modèle est bien un modèle cinétique, centré sur les espèces pentacoordinées. Même ainsi, ce modèle présente des problèmes. En particulier, les structures cristallines de complexes

réels du platine(II) pentacoordinés se présentent plutôt sous la forme de pyramides à base carrée que de bipyramides trigonales, alors que le modèle nécessite ces dernières. En effet, dans le modèle de la liaison  $\pi$ , le groupe *trans*, le groupe entrant (Y) et le groupe partant (X) occupent les sommets du triangle plan de la bipyramide trigonale. Ainsi, pour les trois ligands de ce plan, les orbitales  $\pi$  de X et de Y ( et seulement avec X et Y), il n'y a pas de comportement comparable dans un complexe pyramidal à base carrée.

Une caractéristique particulièrement peu satisfaisante des deux modèles de l'effet *trans* est qu'il est impossible de les combiner. Ils ont été établis afin d'expliquer les résultats expérimentaux. Il existe d'autres approches minoritaires pour expliquer l'effet *trans*, et il est peu probable qu'on ait mis un point final à cette étude théorique. Il se peut qu'au niveau de l'intermédiaire réactionnel, la déformation mélange des états électroniques plus élevé dans l'état fondamental, ouvre la voie, par exemple, à des effets relativistes significatifs, qui en général sont important pour le platine.

Finalement considérons les composés  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_n\text{Cl}_{4-n}]^{(n-2)+}$ , pour ces systèmes, dans lesquels l'effet *trans* intervient, on a pu constater que lorsque plusieurs isomères existent, celui qui se forme en premier est celui qui est thermodynamiquement le plus instable. Donc pour ces systèmes, l'application des synthèses de l'effet *trans* exige de choisir soigneusement le moment où on isole les produits. Il suffit de laisser trop longtemps le mélange réactionnel pour que l'effet *trans* n'existe plus !

## I.6. Les complexes à base de platine

### I.6.1. Les complexes à base de Pt(0) [8-10]

Il existe un nombre assez important de complexe du platine à l'état d'oxydation zéro ils constituent des complexes de départ pour la préparation des complexes de Pt(II)

Dans le tableau 2 on expose un nombre de complexes de Pt(0) avec les ligands les plus communs (phosphines et arsines).

**Tableau 2 :** Préparation de complexes [Pt(0)L<sub>n</sub>]

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

Cod= 1,5-cyclooctadiene, dbal= dibenzylideneacetone

L'oxygène réagit avec Pt(Ph<sub>3</sub>P)<sub>4</sub> en solution pour donner Pt(O<sub>2</sub>)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub> qui va réagir avec C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> pour donner Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>, la réaction avec SO<sub>2</sub> donne Pt(SO<sub>2</sub>)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub> qui peut être oxydé en Pt(SO<sub>4</sub>)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>. Les complexes Pt(Ph<sub>3</sub>P)<sub>n</sub> (n=3, 4) réagissent avec HCl pour donner [HPt(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>]Cl, [HPtCl(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>] et [H<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>], avec HCN pour donner [HPt(CN)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>] et avec les acides pour donner [HPt (Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>]X, (X= HSO<sub>4</sub>, ClO<sub>4</sub>, BF<sub>4</sub>, MeOSO<sub>3</sub>).

Les complexes mononucléaires du platine avec des ligands carbonyles, tel Ni(CO)<sub>4</sub>, sont inconnus mais un polymère dicarbonyl a été reporté [Pt(CO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, les complexes Pt(CO)(R<sub>3</sub>P)<sub>3</sub> et Pt(CO)<sub>2</sub>(R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub> (R= aryl) peuvent être obtenus par la réaction de Pt(R<sub>3</sub>P)<sub>4</sub> avec CO sous pression .

### **I.6.2. Les complexes à base de Pt(I) <sup>[8]</sup>**

Il est peu probable que le Pt(I) existe en simple composé ou complexe, cependant le complexe cyclopentadienyl dimérique rouge  $[(C_5H_5)Pt(CO)]_2$  a été reporté mais il est diamagnétique ce qui exclut la présence du Pt(I) dans ce composé.

### **I.6.3. Les complexes à base de Pt(II) <sup>[8-10]</sup>**

Le platine bivalent a une configuration  $d^8$  et tous ses complexes sont diamagnétiques. Dans cet état d'oxydation il y a une étroite similitude avec le palladium, la majorité des complexes de Pt(II) sont plan-carré, mais il existe quelques exemples de complexes tetragonaux (coordination 6) et là où la conformation du ligand le nécessite ils peuvent avoir une coordination pyramidale à base carrée ou une bipyramide à base triangulaire. Les complexes de Pt(II) sont cinétiquement plus inertes que ceux de Pd(II) et par conséquent il y a beaucoup plus d'exemples d'isomères cis-trans pour les complexes de platine. Ces derniers comme ceux des autres métaux de configuration  $d^8$ , Rh(I), Ir(I) et Pd(II) subissent des réactions d'addition oxydante et des molécules telle  $Cl_2$ , HCl ou MeI peuvent être additionner à travers le plan. En outre les complexes de Pt(II) peuvent être oxydés en complexes de Pt(IV) avec rétention de la configuration de départ (cis ou trans).

Les complexes du platine à l'état d'oxydation deux les plus étudiés, sont des complexes à base de ligands halogènes, thiocyanates et ligands à base d'oxygène, de soufre, de sélénium, de tellurium et d'azote

Le mélange de solutions de  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  incolore et de  $K_2PtCl_4$  rouge, conduit à la précipitation du sel vert de Magnus  $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ , peu soluble, ce sel a une structure tetragonale qui consiste en une alternation de plan-carré de  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  et  $[PtCl_4]^{2-}$  empilé l'un au-dessus de l'autre avec une distance Pt-Pt de  $3.52 \text{ \AA}$ .

Pour ce qui est des complexes à base de ligands oxygène, le platine bivalent a une plus faible affinité que le palladium (Tableau 3).

**Tableau 3:** Préparation de complexes de Pt(II) à base de ligands oxygènes

Cis[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	cis[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ]+AgNO <sub>3</sub>
Trans[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	Trans[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ]+AgNO <sub>3</sub>
[Pt(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	Pt(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub>
[Pt(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	Pt(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +SO <sub>2</sub>
[Pt(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	Pt(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>
[Pt(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	[Pt(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] + HNO <sub>3</sub>
K <sub>2</sub> [Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ).H <sub>2</sub> O]	K <sub>2</sub> [Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] + L'acide oxalique

Les complexes formés par le Pt(II) avec une large série de ligands à base de soufre, ressemblent étroitement à ceux du Pd(II) mais sont beaucoup plus stables (Tableau 4).

**Tableau 4 :** complexes de Pt(II) à base de ligands Sulphides , Selenides et Tellurides

Complexe	R	Couleur
Cis-[Pt(SR <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	Me, Et, n-Pr, n-Bu, Ph	Jaune ou jaune verdâtre
trans-[Pt(SR <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	Me, Et, n-Pr, i-Pr, n-Bu, t-Bu, Ph	Jaune foncé
Cis-[Pt(SR <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	Me, Et, n-Pr, t-Bu	Incolore
trans-[Pt(SR <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	n-Pr, n-Bu, t-Bu	Incolore
Cis-[Pt(SeR <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	Me, Et, Ph	Jaune foncé
trans-[Pt(SeR <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	Me, Et, n-Pr, t-Bu	Orange
Cis-[Pt(TeR <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	Et, Ph	Jaune
trans-[Pt(TeR <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	Et, n-Pr	orange

Les ligands azote les plus utilisés sont les amines, les composés amine (primaire, secondaire, tertiaire) tel [Ptam<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, [Ptam<sub>3</sub>X]<sup>+</sup>, [Ptam<sub>2</sub>X<sub>2</sub>] et [PtamX<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (am= NH<sub>3</sub>, amine).

Un nombre important de complexes du type triamine sont connus, ceci inclue [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X]<sup>+</sup> (X= Cl, Br, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>), [Pt(NH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> et [Pt(trident)X]<sup>+</sup> (trident= 1,2,3-triaminepropane, 2,2'-diaminoethylamine, 2,2',2''- terpyridyl ; X= Cl, Br ou I).



Il y a aussi des complexes du type  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{amX}]^+$  (am=  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{PhNH}_2$ , py, MeCN, EtCN) et  $[\text{PtNH}_3(\text{bident})\text{X}]^+$  (bident= en, py, 1,3-diaminopropane).

Il y a plus de complexes monoamine connus pour le Pt(II) que pour le Pd(II), tel l'anion  $[\text{Pt am Cl}_3]^-$  où am=  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{EtNH}_2$ , py, MeCn et EtCN .

Les complexes de Pt(II) avec les ligands phosphine, arsine et stibine constituent la famille de complexes la plus étudiée en chimie de coordination.

Des complexes mononucléaires de phosphines, arsines et stibines monodentates sont énumérés dans le tableau 5.

**Tableau 5 :** complexes de Pt(II) à base de phosphine, arsine et stibine

Complexes	R	couleur
Cis- $[\text{Pt}(\text{R}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$	R=Me, Et, n-Pr, n-Bu, Ph R <sub>3</sub> =Me <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> , MePh <sub>2</sub> , Et <sub>2</sub> Ph	Blanc
trans- $[\text{Pt}(\text{R}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$	R=Et, Pr, n-Bu, Oet, C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Me(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Ph <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> , Et <sub>2</sub> Ph	jaune
Cis- $[\text{Pt}(\text{R}_3\text{P})_2\text{Br}_2]$	Me, Et, Ph, n-Pr, OEt	Blanc, orange
trans- $[\text{Pt}(\text{R}_3\text{P})_2\text{Br}_2]$	Et, n-Pr, OEt, C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	Jaune
Cis- $[\text{Pt}(\text{R}_3\text{P})_2\text{I}_2]$	Et, n-Bu, Ph, OEt	Jaune
trans- $[\text{Pt}(\text{R}_3\text{P})_2\text{I}_2]$	Me, Et, n-Pr, n-Bu, OEt, C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> R <sub>3</sub> = Et <sub>2</sub> Ph	Jaune foncé
Cis- $[\text{Pt}(\text{R}_3\text{As})_2\text{Cl}_2]$	R= Et, n-Pr, Ph R <sub>3</sub> =Me <sub>2</sub> Et, n-Bu <sub>2</sub> Ph, MePh <sub>2</sub>	Blanc
trans- $[\text{Pt}(\text{R}_3\text{As})_2\text{Cl}_2]$	R= Et, n-Pr, n-Bu, Ph R <sub>3</sub> =Me <sub>2</sub> Et, n-Bu <sub>2</sub> Ph, MePh <sub>2</sub>	Jaune
Cis- $[\text{Pt}(\text{R}_3\text{As})_2\text{Br}_2]$	R <sub>3</sub> =Et <sub>3</sub> , MePh <sub>2</sub> , Me <sub>2</sub> Ph	Blanc
trans- $[\text{Pt}(\text{R}_3\text{As})_2\text{Br}_2]$	R <sub>3</sub> =Et <sub>3</sub> , MePh <sub>2</sub> , Me <sub>2</sub> Ph	Jaune
Cis- $[\text{Pt}(\text{R}_3\text{As})_2\text{I}_2]$	R <sub>3</sub> =Et <sub>3</sub> , MePh <sub>2</sub> , Ph <sub>3</sub>	Jaune
trans- $[\text{Pt}(\text{R}_3\text{As})_2\text{I}_2]$	R <sub>3</sub> =Et <sub>3</sub> , MePh <sub>2</sub> , Ph <sub>3</sub>	Orange
Cis- $[\text{Pt}(\text{R}_3\text{Sb})_2\text{Cl}_2]$	Me, Et, n-Pr, n-Bu, Ph	Jaune verdâtre
Cis- $[\text{Pt}(\text{R}_3\text{Sb})_2\text{Br}_2]$	Et, n-Pr	Jaune verdâtre
trans- $[\text{Pt}(\text{R}_3\text{Sb})_2\text{I}_2]$	Et, n-Pr	jaune

Les isomères cis et trans sont connus pour la plupart de ces complexes, mais quelques complexes stibines n'ont été isolés que dans la forme cis.

A côté de la RMN du phosphore et de la diffraction RX, l'infrarouge a été l'une des méthodes d'analyse les plus utilisées en chimie organométalliques, on pouvait identifier les bandes d'absorption correspondant aux liaisons telles Pt-As, Pt-P dans le domaine de l'infrarouge lointain.

Le complexe trans-[Pt(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] présente une bande  $\nu(\text{Pt-P})$  à 415 cm<sup>-1</sup>, tandis que la fréquence d'étirement symétrique est située à 443cm<sup>-1</sup>, cette distinction a été utilisée pour identifier les isomères de [Pt(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>] (X= Br, I, SCN, CN, Ph, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>). La forte bande à 276cm<sup>-1</sup> du spectre du cis- [Pt(Me<sub>3</sub>As)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] a été assignée comme  $\nu(\text{Pt-As})$ , dans l'isomère trans une très faible bande apparaît à 265cm<sup>-1</sup> ce qui a été également assigné comme  $\nu(\text{Pt-As})$ . Le complexe trans-[Pt(R<sub>3</sub>M)Cl<sub>2</sub>] (M=P, As, Sb) montre  $\nu(\text{Pt-Cl})$  comme une seule bande à 330cm<sup>-1</sup>, tandis que l'isomère cis montre deux bandes  $\nu(\text{Pt-Cl})$  à 310cm<sup>-1</sup> et 280cm<sup>-1</sup>. Pour le trans-[Pt(R<sub>3</sub>M)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]  $\nu(\text{Pt-Br})$  est à 250cm<sup>-1</sup>.

Les distances Pt-P sont de 2.30Å pour le trans-[Pt(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], tandis que dans l'isomère cis elles sont de 2.26 et 2.24Å, la constante de couplage <sup>195</sup>Pt-<sup>31</sup>P est plus grande dans l'isomère cis que dans l'isomère trans.

Les complexes de Pt(II) à base de ligands carbonyles sont synthétisés de différentes manières le tableau suivant résume quelques chemins réactionnels.

**Tableau 6 :**Préparation de complexes avec des ligands carbonyles

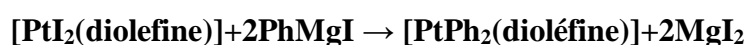
[Pt(CO) <sub>2</sub> X <sub>2</sub> ] (X=Cl, Br, I)	H <sub>2</sub> PtX <sub>4</sub> ou PtX <sub>2</sub> + CO (P=200atm)
cis-[Pt(CO)X <sub>2</sub> (R <sub>3</sub> P)] (X= Cl, Br, I ; R=Et, n-Pr, n-Bu)	[PtX <sub>2</sub> (R <sub>3</sub> P)] <sub>2</sub> + CO
[(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> )Pt(CO)Cl] <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> [PtCl <sub>4</sub> ] + oct-1-ene dans le DMF
[(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> )Pt(CO)acac]	[(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> )Pt(CO)Cl] <sub>2</sub> + acac

Un autre type de ligands qui réagissent aisément avec les complexes de platine de départ tel [PtX<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, sont les isocyanides qui donne des complexes stables [PtX<sub>2</sub>(CNR)<sub>2</sub>] et [Pt(CNR)<sub>4</sub>][PtX<sub>4</sub>] (X= Cl, Br, I, CN ; R= Me, Et, Ph). Les complexes nitro sont connus seulement dans la forme monomérique

[Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CNR)<sub>2</sub>]. Les complexes cyano sont incolores alors que les autres complexes pour la plupart ont une coloration située entre le jaune et le rouge. Les complexes monomériques sont solubles dans la plupart des solvants organiques.

Les complexes de Pt(II) avec les ligands alkyle peuvent être préparés par la réaction de réactifs de Grignard, des alkyles de lithium ou de mercure sur [PtX<sub>2</sub>(R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>].

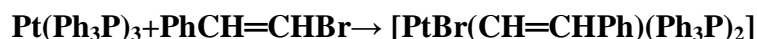
Le groupe aryle peut être introduit en utilisant le réactif de Grignard approprié ex :



les groupes alkyle peuvent être introduits par une réaction d'addition oxydative :



et



Les complexes cyclopentadiényle de Pt(II) incluent le complexe incolore [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)PtMe<sub>3</sub>], le complexe rouge [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Pt CO]<sub>2</sub> et le composé iodo noir [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Pt CO I], le composé binucléaire [Pt<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] vert foncé a été obtenu à partir d'une suspension de NaC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> et PtCl<sub>2</sub> dans l'hexane.

#### **I.6.4. Les complexes à base de Pt(IV):<sup>[8]</sup>**

Le platine tétravalent a une configuration *d<sup>6</sup>*, tous ses complexes sont diamagnétiques, cet état d'oxydation est beaucoup plus stable pour le platine que pour le palladium, les complexes du Pt(VI) sont formés par les ions halogénures, les ligands azote et les groupes alkyles, tous sont octaédriques, et comme pour le Pt(II) beaucoup d'exemples d'isomères cis et trans sont connus.

[PtX<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (X= F, Cl, Br, I, SCN, SeCN) sont les complexes les plus connus pour cet état d'oxydation, ils représentent les complexes de départ pour plusieurs réactions.

Les complexes de Pt(IV) pour tous les types de ligands peuvent être préparés à partir de l'oxydation de complexes de Pt(II). L'oxydation du trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>] avec X<sub>2</sub> ou HNO<sub>3</sub> donne le trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>] (X= Cl, Br, I, NO<sub>3</sub>). Les complexes K<sub>2</sub>[Pt(CN)<sub>5</sub>X] (X=Cl, Br), [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>I], [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>(NO)(NO<sub>3</sub>)] et [Pt(MeNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CN)X<sub>3</sub>] (X=Cl, Br, I ; X<sub>3</sub>=ClBr<sub>2</sub>, Cl(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) ont été reportés.

#### **I.6.5. Les complexes à base de Pt(V) :<sup>[8]</sup>**

Cet état d'oxydation est confiné aux sels de l'ion [PtF<sub>6</sub>]. Les complexes M[PtF<sub>6</sub>] (M=O<sub>2</sub>, Xe, K, NO, NO<sub>2</sub>, ClF<sub>2</sub>, IF<sub>4</sub>, XeF<sub>5</sub>) ont été reportés. L'agent oxydant PtF<sub>6</sub> puissant est capable d'oxyder O<sub>2</sub> et Xe en O<sub>2</sub><sup>+</sup>, Xe<sup>+</sup> et Xe<sup>2+</sup>, en donnant les complexes O<sub>2</sub>[PtF<sub>6</sub>], Xe[PtF<sub>6</sub>] et Xe[PtF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>.

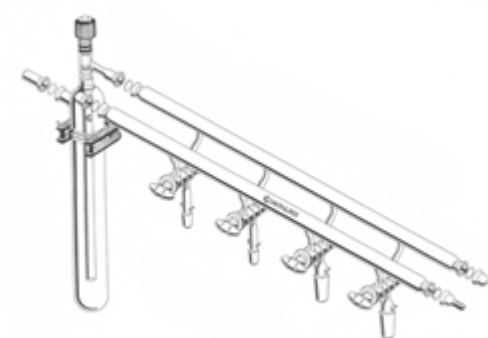
## TECHNIQUES DE L' ATMOSPHERE INERTE <sup>[11, 70-73]</sup>

A cause de leur sensibilité à l'oxygène et souvent à l'humidité, un nombre de plus en plus important de composés doit être manipulé sous atmosphère inerte (azote ou argon.)

### II.1. Manipulation de composés sensibles à l'air et à l'humidité

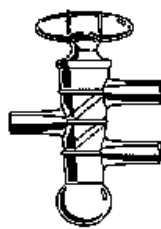
Il existe différentes techniques de manipulation de ce type de composés :

- la boîte à gants : une méthode sûre mais lourde du point de vue manipulation.
- la rampe à vide (**Figure 18**), une technique plus souple et plus rapide.



**Figure 18** : rampe à vide

Dans cette méthode, rampe à vide, l'air sera évacué par une pompe (à huile, à palettes, à diffusion de mercure...) une fois le montage sous vide on fait entrer le gaz, on répète cette opération trois ou quatre fois, c'est ce qu'on appelle *faire le « vide-argon »* ou le *« vide-azote »*. Si à chaque opération on évacue 30% du volume du gaz contenu dans le montage, au bout de trois opérations de vide-argon on aura évacué 99.9% de l'air. Ces opérations de « vide-argon » se font de façon simple à l'aide d'un robinet à trois voies (**figure 19**) relié respectivement à une pompe à vide, à un réservoir d'argon et au montage. Il est facile de voir qu'il suffit de tourner le robinet alternativement de la pompe à vide pour évacuer l'air puis vers le réservoir d'argon pour remplir le montage de gaz inerte.



**Figure 19** : robinet à trois voies

## II.2. Verrerie utilisée

Pour la technique de la rampe à vide nous utilisons une verrerie spécifique constituée de tubes simples ou frittés et de ballons. Cette verrerie de type Schlenk a l'avantage d'être munie d'un robinet par lequel on peut faire le « vide –argon », et de bouchons hermétiques. Elle a l'avantage de pouvoir supporter des températures et des pressions assez élevées (**figures 20, 21**).



**Figure 20** : ballon Schlenk



**Figure 21** : tube Schlenk

Dans les ballons schlenk de grand volume on distille les solvants, les ballons de petit volume et les tubes sont utilisés pour les réactions, les tubes frittés sont utilisés pour la séparation liquide-solide tout cela en étant toujours sous atmosphère inerte.

## II.3. SECHAGE DES SOLVANTS <sup>[74]</sup>

Le séchage des solvants a une importance fondamentale pour la plupart des réactions de la chimie organique et organométallique. Une teneur en eau de 0,18% correspond à une concentration de 0,1 M. Pour de nombreux modes opératoires, cela représente un équivalent d'eau par mole de réactif. Il est aisé de comprendre que dans ces conditions, le séchage des solvants par les sels formant des hydrates (MgSO<sub>4</sub>...) n'est pas suffisant. Des méthodes efficaces sont couramment utilisées pour le séchage des solvants les plus usuels.

### a) Alcools : Méthanol, Ethanol

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

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

### b) Ethers : (Et<sub>2</sub>O -THF -DME-... )

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

Les protocoles de séchage sont les suivants :

-distillation du THF sur LiAlH<sub>4</sub>

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

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

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

Le solvant frais doit être préséché sur  $\text{MgSO}_4$  ou sur sodium (s'il contient peu d'eau) afin de ne pas "salir" trop rapidement la chaudière.

Quand, malgré un reflux prolongé, on n'arrive pas à une coloration bleue, c'est que la proportion d'impuretés est trop forte. On devra donc distiller à deux reprises puis détruire le résidu de distillation avec un alcool tertiaire ou secondaire (destruction de Na) et enfin ajouter précautionneusement de l'eau avant de jeter la solution dans le récipient adéquat.

### c) Les hydrocarbures aliphatiques

Ces solvants tels que le pentane et l'hexane sont inertes et facilement séchés puis distillés. Les fractions mixtes telles que l'éther de pétrole peuvent aussi être utilisées. Les organolithiens tels que n-BuLi, s-BuLi... sont vendus en solution dans ces solvants. Cependant, le MeLi et d'autres organolithiens sont insolubles dans ces solvants.

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

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

### d) Toluène et benzène

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

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



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

**e) Chlorure de méthylène, tétrachlorure de carbone, chloroforme et acétonitrile**

**Protocole** : Laisser au reflux une heure sur  $P_2O_5$  (environ 10 g /L) puis distiller, la formation d'un goudron brunâtre au fond du ballon est normale. il faudra ajouter de l'eau, avec précaution (refroidir le ballon préalablement avec un bain de glace), au résidu de distillation pour détruire le goudron formé par  $P_2O_5$ . Il sera nécessaire d'agiter et de gratter pour qu'il se dissolve dans l'eau. Jeter alors le solvant résiduel et la phase aqueuse dans les récipients adéquats.

Ces solvants peuvent être aussi pré séchés 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.

**f) Acétone**

Ce séchage est difficile car les agents desséchants généralement les plus efficaces catalysent la réaction d'aldolisation (ce qui augmente la teneur en eau et détruit ce solvant).

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

**g) Pyridine -Amines**

**Protocole** : On laisse une heure au reflux sur KOH sec puis on distille.

Les amines peuvent être distillées sur  $CaH_2$  après avoir été pré séchées sur KOH.

**Tableau 7 : Propriétés des solvants communs**

Nom	Formule	Teb [°C]	inflammable	cancérogène	toxicité à long terme par inhalation (concentration limite des vapeurs dans l'air) [ppm]
Ether éthylique	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	35	+	-	400
Ether de pétrole mélange d'hydrocarbures		35-40	+	-	500
Chlorure de méthylène	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	40	-	-	100
Acétone	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	56	+	-	750
Chloroforme	$\text{CHCl}_3$	61	-	+	10
Méthanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	65	+	-	200
Hexane	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	69	+	-	50
Tétrachlorure de carbone	$\text{CCl}_4$	77	-	+	5
Acétate d'éthyle	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	77	+	-	400
Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	78	+	-	1000
Benzène	$\text{C}_6\text{H}_6$	80	+	+	< 5
Toluène	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	111	+	-	100

L'inhalation de tous ces solvants, pendant de longues périodes, provoquent des irritations des voies respiratoires d'où l'obligation de travailler sous hotte.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1]- F. A. Cotton, G. Wilkinson, P.L. Gaus, Basic inorganic chemistry, Ed. John Wiley 1995
- [2]- D.H.Busch, Chem Rev 93 (1993) 847-860
- [3]- A.Z.Werner, Anorg Chem 3 (1893) 267
- [4]- S.F.A.Kettle, Physico-chimie inorganique.Ed.DeBoek 1999
- [5]- I.I.Cheryaev, T.N.Leonova, Zh.Neorg.Khim 10 (1965) 1935
- [6]- G.Paiaro, A.de Renzi, R.Palubo, Chem.Comm (1967) 1150
- [7]- R.F.Busch, Introduction to the chemistry of complexe compounds . Pergammon press London 1962.
- [8]- H.J.Eméleus, J.S.Anderson Modern aspects of inorganic chemistry London 1938/1952
- [9]- J.C.Bailar, The chemistry of the coordination compounds.Ed Reinhold, New-York1956
- [10]- S.J. Lippard , Progress in inorganic chemistry, Ed. John Wiley 1988 vol 36
- [11]- S. Komiya, Synthesis of organometallic compounds. Ed, John Wiley 1997
- [12]- D.Nicholls, Ann.Rep.Chem.Soc.London 59 (1962) 152
- [13]- Y.A. Lee, Y.K. Chung, Y.S. Sohn, J. Inorg. Biochem. 68 (1997) 289–294
- [14]- Y.S. Kim, R. Song, D.H. Kim, M.J. Jun, Y.S. Sohn, Bioorg.Med. Chem. 11 (2003) 1753–1760.
- [15]- R. Song, Y.-S. Kim, C.O. Lee, Y.S. Sohn, Tetrahedron Lett. 44 (2003) 1537–1540.
- [16]- M. Peyrone, Ann. Chem. Pharm. 51 (1845) 1.
- [17]- B. Rosenberg, L. Van Camp, T. Krigas, Nature 205 (1965) 698
- [18]- B. Rosenberg, L. Van Camp, J.E. Trosko, V.H. Mansour, Nature 22 (1967) 385.
- [19]- J.E. Smith, D.C. Talbot, Ber. J. Cancer 65 (1991) 787.
- [20]- E.E. Trimmer, J.M. Essigmann, Essays Biochem. 34 (1999) 191–211.
- [21]- E. Wong, C.M. Giandomenico, Chem. Rev. 99 (1999) 2451–2466.
- [22]- Z. Guo, P.J. Sadler, Angew. Chem. Int. Ed. 38 (1999) 1512–1531.
- [23]- D. Lebwohl, R. Canetta, Eur. J. Cancer 34 (1998) 1522–1534.
- [24]- E.R. Jamieson, S.J. Lippard, Chem. Rev. 99 (1999) 2467–2498.
- [25]- J. Reedijk, Chem. Commun. (1996) 801–806.

- [26]- P.D. Braddock, T.A. Connors, M. Jones, A.R. Khokhar, D.H.Melzack, M.L. Tobe, *Chem. Biol. Interact.* 11 (1975) 145.
- [27]- E.Pantoja , A.A´lvarez-Valde´s , J.M. Pe´rez , C.Navarro-Ranninger , J.Reedijk, *Inorganica Chimica Acta* 339 (2002) 525- 531
- [28]- E.I. Montero, S. D´az, A.M. Gonza´lez-Vadillo, J.M. Pe´rez, C. Alonso, C.Navarro Ranninger, *J. Med. Chem.* 42 (1999)4264.
- [29]- G. Natile, M. Coluccia, *Coord. Chem. Rev.* 216- 217 (2001) 383.
- [30]- E. Pantoja, A. A´lvarez-Valde´s, J.M. Pe´rez, M.J. Camazo´n, E.I.Montero, C.Navarro Ranninger, *J. Inorg. Biochem.* 86 (2001)122.
- [31]- J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* 198 (1992) 873.
- [32]- G. Admiraal, J.L. van der Veer, R.A.G. de Graa., J.H.J. den Hartog, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 592.
- [33]- S.E. Sherman, D. Gibson, A.H. Wang, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7368.
- [34]- S.T. Sullivan, A. Ciccarese, F.P. Fanizzi, L.G. Marzilli, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (2001) 9345.
- [35]- M.J. Bloemink, R.J. Heetebrij, K. Inagaki, Y. Kidani, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 4656, and references therein.
- [36]- B. Lippert, *Cisplatin*, Wiley-VCH, 1999.
- [37]- L. Kelland, N. Farrell, *Platinum-based Drugs in Cancer Therapy*, Humana Press, 2000.
- [38]- B. Lippert (Ed.), *Cisplatin: Chemistry and Biochemistry of a Leading Anticancer Drug*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [39]- J. Reedijk, *Chem. Commun.* (1996) 801.
- [40]- Y. Kidani, K. Inagaki, R. Saito, S. Tsukagoshi, *J. Clin. Hematol. Oncol.* 7 (1977) 197.
- [41]- V. Boudny, O. Vrana, F. Gaucheron, V. Kleinwachter, M. Leng, V. Brabec, *Nucleic Acids Res.* 20 (1992) 267.
- [42]- Z. Guo, P.J. Sadler, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 38 (1999) 1512.
- [43]- E. Wong, C.M. Giandomenico, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2451.
- [44]- T.W. Hambley, *Coord. Chem. Rev.* 166 (1997) 181–223.
- [45]- A. Pasini, F. Zunino, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 615–624.

- [46]- L.R. Kelland, S.Y. Sharp, C.F. O'Neill, F.I. Raynaud, P.J. Beale, I.R. Judson, *J. Inorg. Biochem.* 77 (1999) 111–115.
- [47]- P. Bitha, S.G. Carvajal, R.V. Citarella, E.F. Delos Santos, F.E. Durr, J.J. Hlavka, S.A. Lang Jr., H.L. Lindsay, J.P. Thomas, R.E. Wallace, Y.-I. Lin, *J. Med. Chem.* 32 (1989) 2063–2067.
- [48]- Y.P. Ho, K.K.W. To, S.C.F. Au-Yeung, X. Wang, G. Lin, X. Han, *J. Med. Chem.* 44 (2001) 2065–2068.
- [49]- P. Day, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* 2002 (3483-3488)
- [50]- P. Day, A.E. Underhill, *Metal organic and organic molecular magnets*, Royal Soc. of Chem, Cambridge 2000.
- [51]- M. Kurmov and col, *J. Am. Chem. Soc.* 117(1995) 12209
- [52]- A. Talamo and col, *Chem. Comm* (1996) 1701
- [53]- A.A. Grinberg *An introduction to the chemistry of complex compounds* Pergamon press Oxford 1962
- [54]- G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty. *Comprehensive coordination chemistry*.
- [55]- P. Chaquin, *Manuel de chimie théorique*, Ed ;. Ellipse 2000.
- [56]- M.C. Favas, D.L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem* vol 27, p 325
- [57]- R.P. Holmes, *Prog. Inorg. Chem* vol 32, p 119
- [58]- J.S. Wood, *Prog. Inorg. Chem* vol 16, p 227
- [59]- D.L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem* vol 23, p 1
- [60]- M.G.B. Drew, *Prog. Inorg. Chem* vol 23, p 67
- [61]- D.L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem* vol 25, p 41
- [62]- S.J. Lippard, *Prog. Inorg. Chem* vol 21, p 91
- [63]- D.L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem* vol 24, p 179
- [64]- S.J. Lippard, *Prog. Inorg. Chem* vol 8, p 109
- [65]- W.O. Milligan, D.F. Mullika, H.O. Perkins, D.A. Grossie, C.K.C. Lok, *Inorg. Chim. Acta* 86 (1984) 33
- [66]- F. Basolo, R.G. Pearson, *Prog. Inorg. Chem* 4 (1962) 381
- [67]- S. Otto, M.H. Johansson, *Inorg. Chim. Acta* 329 (2002) 135-140
- [68]- F. Basolo, J. Chatt, H.B. Gray, R.G. Pearson, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc.* (1961) 2207
- [69]- M.R. Plutino, S. Otto, A. Roodt, L.I. Elding, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 1233

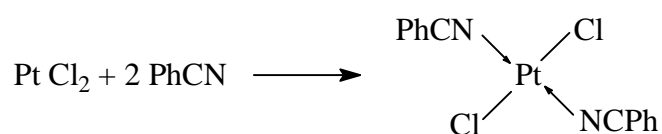
- [70]- D.F. Shriver, M.A. Drezdson, Manipulation of air-sensitive compounds, 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley, New York (1986).
- [71]- M.Y. Wayda, M.Y. Darensbourg, Ed., Experimental organometallic chemistry, ACS Symp. Ser. 357, American Chemical Society, Washington DC. (1987)
- [72]- R.B. King, Organometallic Syntheses, vol 1, Transition Metal Compounds, Academic Press, New York (1965).
- [73]- J.D. Woollins, Ed., Inorganic Experiments, VCH, Weinheim (1994)
- [74]- D.D. Perrin, W.L.F. Armarego et D.R. Perrin, Purification of Laboratory Chemicals, 2<sup>ème</sup> Ed., Pergamon Press, 1980.

## PARTIE PRATIQUE

### III. 1. Synthèse du complexe de départ le cis-[PtCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>]

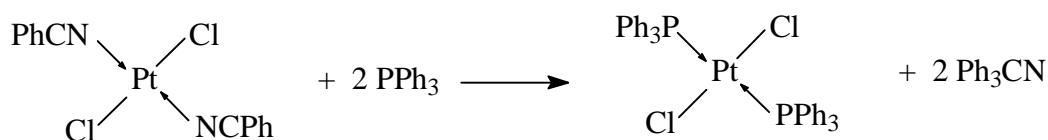
Le complexe plan-carré [PtCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>] est obtenu à partir du complexe mononucléaire PtCl<sub>2</sub>, en présence de benzonitrile. Ce dernier se coordine sur l'atome de platine, grâce au doublet libre de l'azote, en portant son nombre d'électrons à 16.

Shéma réactionnel



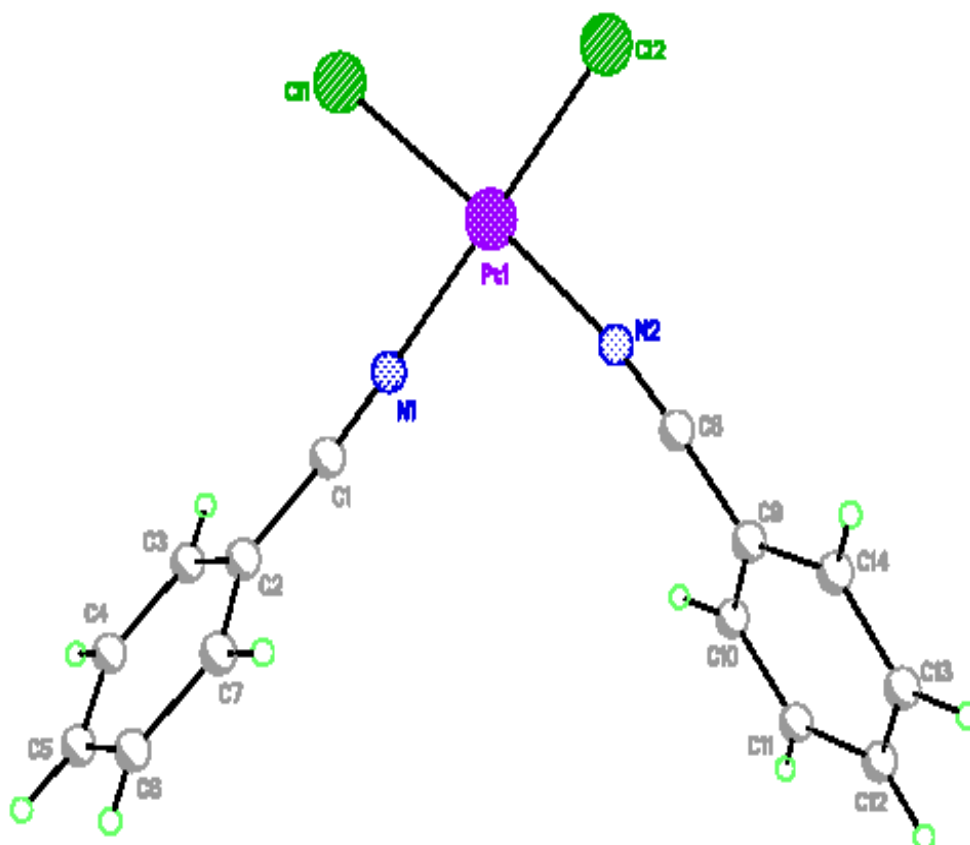
C'est un complexe stable qu'on obtient sous forme d'une poudre jaune, stable à l'air, soluble dans les solvants polaires (THF, le toluène) sa température de fusion est de 222°C.<sup>[1]</sup>

L'intérêt de ce complexe est la labilité des ligands benzonitriles, ceci permet d'effectuer des réactions de substitution par d'autres ligands (PR<sub>3</sub>, AsR<sub>3</sub>, SbR<sub>3</sub>, amines,.....).par exemple



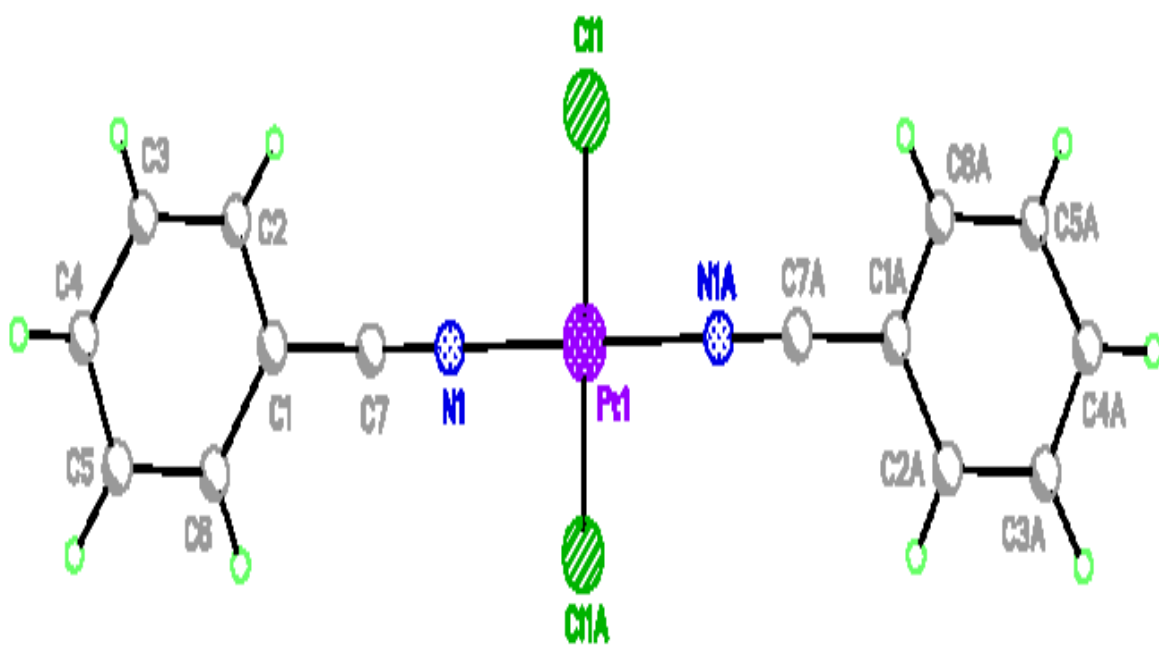
Le complexe plan-carré [PtCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>], existe sous forme de deux isomères<sup>[2]</sup>: l'isomère cis (**Figure 22**) et l'isomère trans (**Figure 23**)

L'analyse par RX des cristaux jaunes du complexe qu'on a préparé montre qu'il est de configuration cis.



**Figure 22** : image de l'isomère cis  
paramètres de maille du cis-[PtCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>] :  
**a**=9.856(3), **b**= 11.820(4), **c**= 13.420(4)  
**α**= 90.00, **β**= 103.32(2), **γ**= 90.00  
Système monoclinique, groupe d'espace P 2<sub>1</sub>/c





**Figure 23** : image de l'isomère trans

Paramètres de maille du trans-[PtCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>] :

**a**= 5.806(2), **b**= 8.401(4), **c**= 8.638(4)

**α**=117.14(3), **β**=95.03(3), **γ**=92.92(3)

système triclinique, groupe d'espace P-1.

## III.2. Synthèse du cis-[PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>As-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-AsPh<sub>2</sub>)]

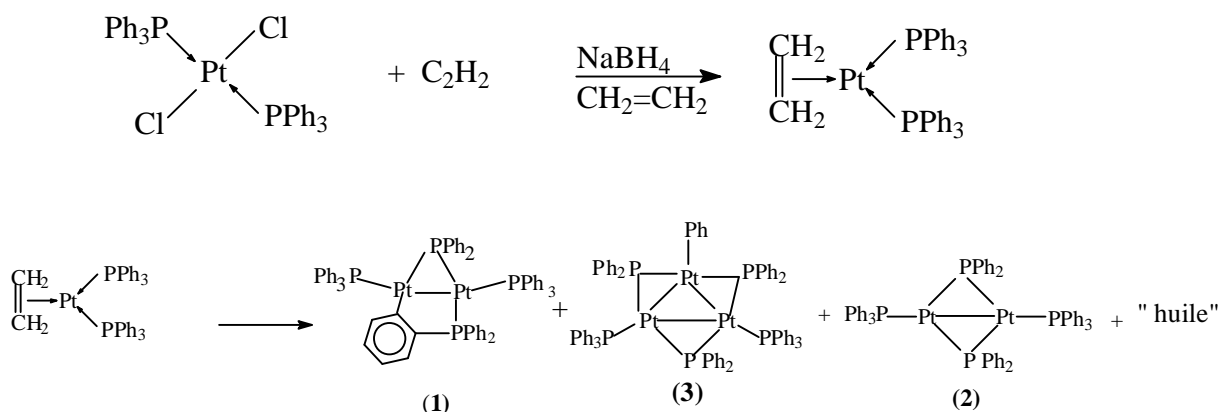
### III.2.1. Introduction

Pour cette première étape de notre travail on a utilisé un ligand arsine, ce type de ligand est beaucoup moins utilisé que les ligands phosphine.

Le but de cette synthèse est d'étudier dans une première étape, le mode de coordination des ligands arsines sur le platine.

Dans une seconde étape, les complexes plan-carrés à ligands arsine seront utilisés comme produit de départ pour la préparation de clusters <sup>[3,4]</sup> homonucléaires de platine à ligands arsine,

Comme notre ligand l'éthylène bis diphenyle arsine, possède deux atomes d'arsenic, il est bidentate de ce fait on aura forcément un complexe de configuration cis si ce ligand se coordine sur le même atome de platine, le ligand pourrait nous servir de pince pour la rétention de la configuration et on pourra travailler sur les deux ligands restants qui sont les deux chlores. Par l'action d'un réducteur fort tel NaBH<sub>4</sub> on les substituerait par l'éthylène par exemple<sup>[5]</sup>, la thermolyse du complexe ainsi obtenu peut nous conduire à une série de clusters dont on explorerait la réactivité. tels qu'on les trouvent pour les ligands phosphines, mais dans lesquels chaque atome de phosphore serait remplacé par un atome d'arsenic.

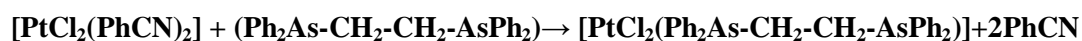


Si le ligand se coordine par les deux atomes d'arsenic sur le même atome de platine le complexe ainsi formé est obligatoirement de configuration cis, cette

réétention de configuration nous permet également de travailler sur un tout autre domaine, on pourrait substituer les chlores par des acides aminés ou par des amines en vue d'obtenir des complexes mononucléaires susceptibles d'avoir des propriétés anti-cancéreuses.

### III.2.2. Synthèse

A partir du *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>], on prépare un autre complexe par des réactions de substitution d'un ou des deux ligands benzonitriles, en utilisant comme ligand pour cette première partie de notre travail : l'éthylène bisdiphénylearsine (**Ph<sub>2</sub>As-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-AsPh<sub>2</sub>**), ce ligand se présente sous forme d'une poudre blanche fine.



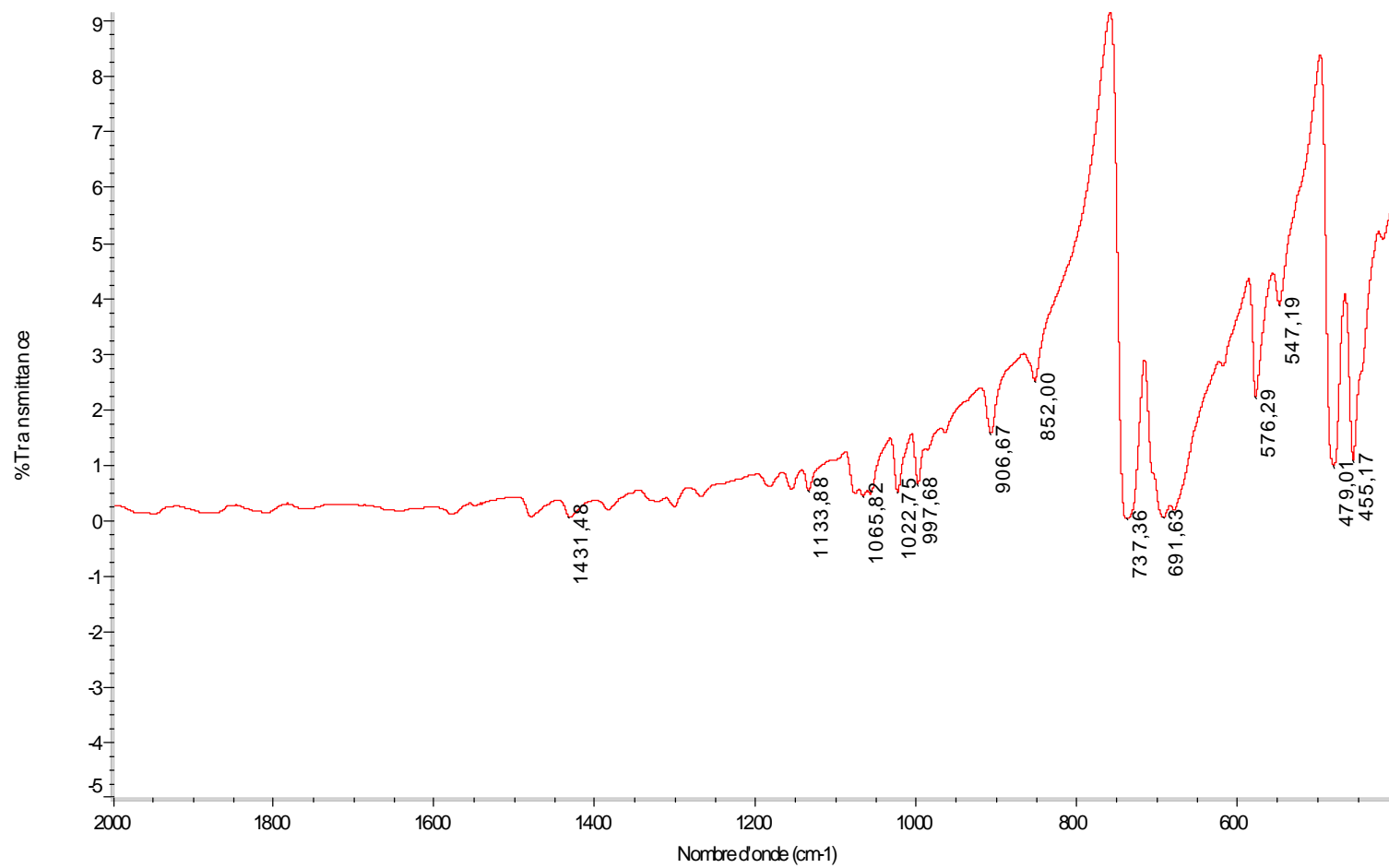
Le produit obtenu est stable à l'air, il se présente sous forme d'une poudre blanche, il est très soluble dans le THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> à froid, le THF et le toluène à chaud, mais il est peu soluble dans l'acétone .

Sur le produit en poudre on effectue les analyses par IR, UV et RMN (<sup>1</sup>H), (<sup>13</sup>C), et on tente plusieurs essais de recristallisation en vue d'obtenir des monocristaux pour une analyse par diffraction des RX

### III.2.3. Etude par spectroscopie IR du composé 1 ( Figure 24)

Le spectre Infra Rouge du composé 1, devrait présenter des bandes caractéristiques dans le domaine de l'infra rouge lointain,  $\nu(\text{Pt-As}) = 276\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Pt-Cl}) = 419\text{cm}^{-1}$  et 347-349 deux bandes  $\nu(\text{Pt-Cl})$  à  $310\text{cm}^{-1}$  et  $280\text{cm}^{-1}$ [6]

Le reste du spectre IR de ce composé présente des bandes de fortes intensités à 455, 547, 691, 737, 1022  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure 24** : spectre infra rouge du complexe 1 :  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{Ph}_2\text{As-CH}_2\text{-CH}_2\text{-AsPh}_2)]$

### III.2.4. Etude structurale par diffraction RX :

Les essais de recristallisation du complexe dans différents systèmes, par diffusion d'un non solvant (hexane) dans une solution de THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> et Acétone à température ambiante et dans le THF à chaud, on a obtenu de beaux cristaux blancs de forme parallélépipédique, sauf pour l'acétone dans laquelle il est peu soluble.

L'étude par diffraction RX n'a été faite que pour les cristaux obtenus dans les deux couples de solvants, THF/hexane, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane.

La résolution structurale des cristaux obtenus dans le couple THF/hexane, montre que le complexe cis-[PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>As-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-AsPh<sub>2</sub>)].THF, cristallise dans le système monoclinique dans le groupe d'espace **P 2<sub>1</sub>/c**, avec les paramètres de maille **a=12.471, b= 15.975, c= 15.623 et β=106.728** et un nombre de motif **Z=4**.

Pour les cristaux obtenus dans le couple CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexane, le complexe cis-[PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>As-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-AsPh<sub>2</sub>)].CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cristallise dans le système orthorhombique dans le groupe d'espace **P 2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>**, avec les paramètres de maille **a=9.575, b= 13.571, c= 21.6369, α=β=γ=90°** et un nombre de motif **Z=4**.

#### Conditions d'enregistrement et affinement de la structure :

L'enregistrement des intensités diffractées par un cristal de couleur blanche ont été réalisés sur un diffractomètre automatique à quatre cercles ENRAF-NONIUS Mach3 muni d'un détecteur bidimensionnel CCD, utilisant la radiation K<sub>α</sub> du molybdène.

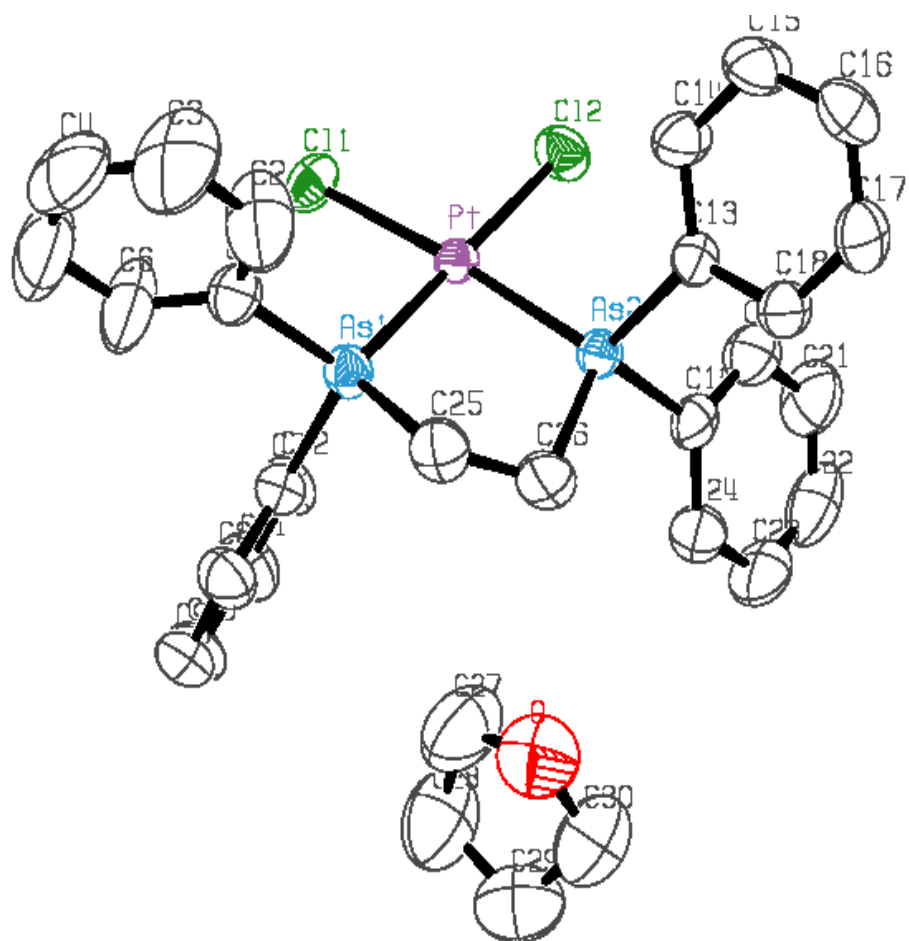
Le traitement des données enregistrées, la localisation des atomes et l'affinement de la structure ont été effectués en utilisant l'ensemble des programmes disponibles dans le logiciel WinGX SHELX (*Farrugia, 1999*).

Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de 25 réflexions indépendantes et affinés par la méthode des moindres carrés. Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrements des intensités

diffractées sont regroupés dans le tableau 8 pour le complexe 1-a, et dans le tableau 9 pour le complexe 1-b, nous avons pu avoir les orteps pour les deux structures, figure 25-26 pour le complexe 1-a, figure 27-28 pour le complexe 1-b.

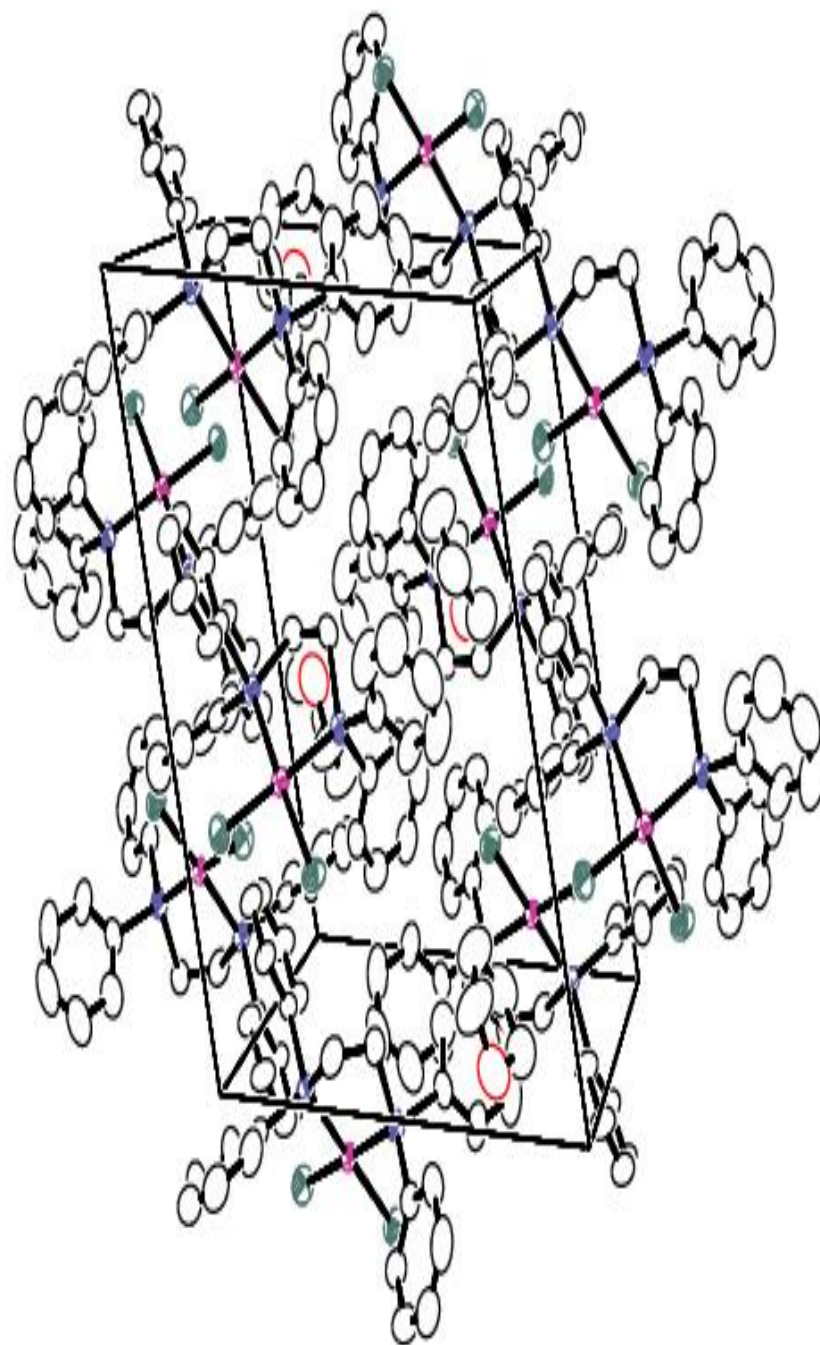
**Tableau 8** :Données cristallographiques et conditions d'enregistrementdu **cis-[PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>As-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-AsPh<sub>2</sub>)].THF**

Formule chimique	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> As <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Pt.C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
M	824.4
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	P 2 <sub>1</sub> /c
a(Å)	12.471(2)
b(Å)	15.975(2)
c(Å)	15.623(3)
β(°)	106.728(7)
V(Å <sup>3</sup> )	2980.77(8)
Z	4
D <sub>x</sub> (g.cm <sup>-1</sup> )	1.84
Θ(°)	2.8-30.5
F(000)	1591.6
Reflexions collectées	16882
Reflexions uniques(R <sub>int</sub> )	9082(0.041)
Limites h, k, l	-17 h 17 -22 k 19 -22 l 22
wR <sub>2</sub>	0.092
R <sub>1</sub> (all data)	0.074
R <sub>1</sub> (obs data)	0.043
GOF	1.006



**Figure 25** : Ortep du complexe 1- a  
**cis-[PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>As-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-AsPh<sub>2</sub>)].THF**



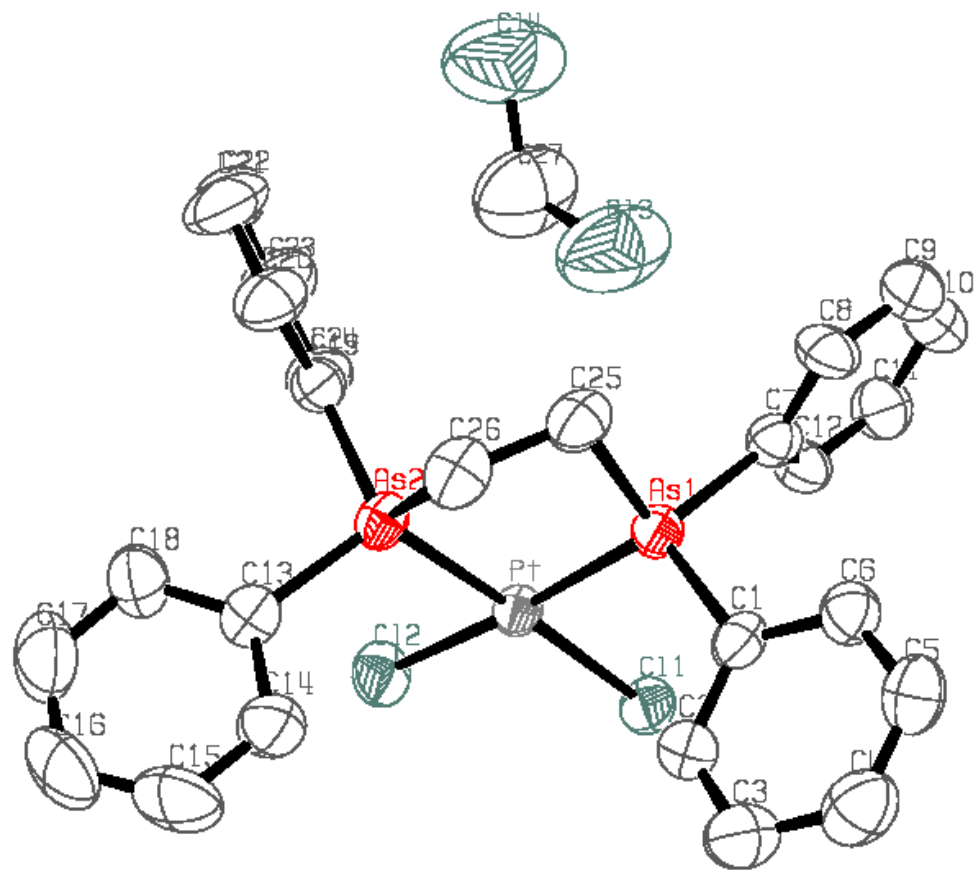


**Figure 26 :** Empilement du complexe 1- a  
**cis-[PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>As-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-AsPh<sub>2</sub>)].THF**

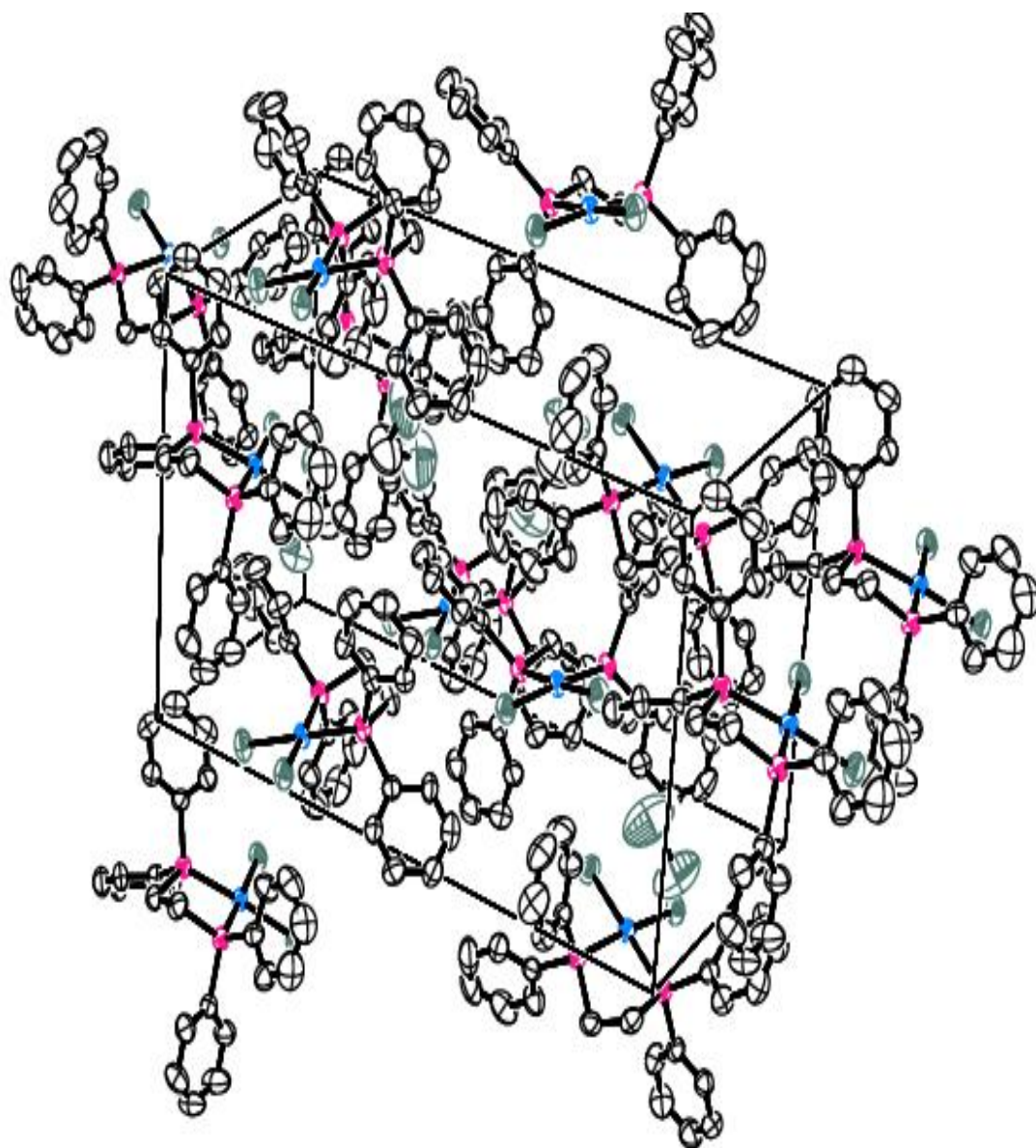
positions atomiques :  $x, y, z // -x, y+1/2, -z+1/2 // -x, -y, -z // x, -y+1/2, z+1/2$

**Tableau 9** : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement**du cis-[PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>As-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-AsPh<sub>2</sub>)].CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**

Formule chimique	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> As <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Pt.CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
M	873.2
Système cristallin	orthorhombique
Groupe d'espace	P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
a(Å)	9.575(10)
b(Å)	13.571(20)
c(Å)	21.6369(29)
α(°)	90
β(°)	90
γ(°)	90
V(Å <sup>3</sup> )	2811.55(64)
Z	4
D <sub>x</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	1.98
Θ(°)	1.8-30.0
F(000)	1431.6
Reflexions collectées	28242
Reflexions uniques(R <sub>int</sub> )	8207(0.1252)
Limites h, k, l	-13 h 10 -19 k 15 -30 l 30
wR <sub>2</sub>	0.105
R <sub>1</sub> (all data)	0.074
R <sub>1</sub> (obs data)	0.047
GOF	1.006



**Figure 27:** Ortep du complexe 1- b  
**cis-[PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>As-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-AsPh<sub>2</sub>)]. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**

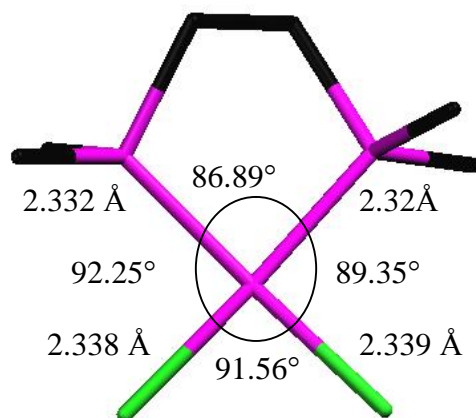


**Figure 28** : Empilemnt du complexe 1- b  
**cis-[PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>As-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-AsPh<sub>2</sub>)]. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**

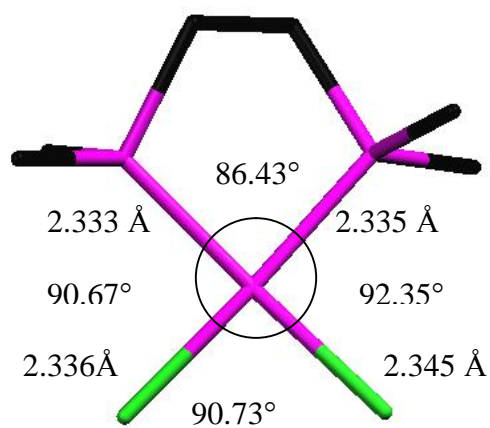
positions atomiques :X, Y, Z // 1/2 - X, - Y, 1/2 + Z // 1/2 + X, 1/2 - Y, - Z // - X,  
 1/2 + Y, 1/2 - Z

Le composé cristallise en tant que complexe mononucléaire avec une géométrie de coordination pseudo plan-carré avec les deux atomes de chlore en configuration cis, les distances Pt-Cl sont de l'ordre de 2.338-2.345 Å ce qui correspond aux valeurs citées dans la littérature 2.32-2.35 Å <sup>[4]</sup>

Les distances Pt-As sont de l'ordre de 2.32-2.33 Å, elles sont inférieures aux valeurs citées par la littérature 2.35-2.37 Å et inférieur à la somme des rayons covalents de As et de Pt 1.210 Å et 1.37 Å respectivement <sup>[8]</sup>. Tous les angles autour de l'atome de platine se rapprochent de 90°. Pour les deux complexes 1-a (**Figure29**) et 1-b (**Figure30**) respectivement, elles sont de 86.89° et 86.43° pour As<sub>1</sub>-Pt-As<sub>2</sub>. On pourrait expliquer cela par la contrainte que constitue le pont (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) entre les deux atomes d'arsenic, l'angle Cl<sub>1</sub>-Pt-Cl<sub>2</sub> est de 91.56° pour le complexe 1-a et 90.73° pour le complexe 1-b, ces valeurs sont supérieures à 90° à cause de la répulsion entre les deux atomes de chlore.



**Figure 29** : angles et distances du plan carré du complexes 1-a



**Figure 30** : angles et distances du plan carré du complexes 1-b

Les valeurs des angles et des distances pour les deux complexes sont regroupées dans le tableau 10

**Tableau 10 : Angles et distances**

<b>Angles(°)</b>	<b>Complexe 1-a</b>	<b>Complexe 1-b</b>
Cl <sub>1</sub> -Pt-As <sub>1</sub>	92.25(4)	92.36(5)
As <sub>1</sub> -Pt-As <sub>2</sub>	86.89(3)	86.43(3)
As <sub>2</sub> -Pt-Cl <sub>2</sub>	89.35(5)	90.66(6)
Cl <sub>2</sub> -Pt-Cl <sub>1</sub>	91.56(6)	90.73(7)
Pt-As <sub>1</sub> -C <sub>25</sub>	107.77(3)	107.29(3)
As <sub>1</sub> -C <sub>25</sub> -C <sub>26</sub>	111.13(5)	109.20(6)
C <sub>25</sub> -C <sub>26</sub> -As <sub>2</sub>	111.62(6)	107.83(5)
C <sub>26</sub> -As <sub>2</sub> -Pt	107.22(3)	107.26(3)
C(Ph <sub>1</sub> )-As <sub>1</sub> -C(Ph <sub>2</sub> )	102.77(3)	105.90(3)
C(Ph' <sub>1</sub> )-As <sub>2</sub> -C(Ph' <sub>2</sub> )	106.21(5)	105.64(4)

<b>Distances(Å)</b>	<b>Complexe1-a</b>	<b>Complexe 1-b</b>
Pt-Cl <sub>1</sub>	2.338(8)	2.345(17)
Pt-Cl <sub>2</sub>	2.339(7)	2.335(2)
Pt-As <sub>1</sub>	2.332(7)	2.335(8)
Pt-As <sub>2</sub>	2.32(8)	2.333(7)
As <sub>1</sub> -C <sub>25</sub>	1.962(5)	1.975(7)
C <sub>25</sub> -C <sub>26</sub>	1.473(8)	1.527(5)
C <sub>26</sub> -As <sub>2</sub>	1.957(9)	1.952(7)
As <sub>1</sub> -C(Ph <sub>1</sub> )	1.932(7)	1.927(9)
As <sub>1</sub> -C(Ph <sub>2</sub> )	1.947(8)	1.947(8)
As <sub>2</sub> -C(Ph' <sub>1</sub> )	1.928(5)	1.929(9)
As <sub>2</sub> -C(Ph' <sub>2</sub> )	1.93(2)	1.919(8)

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

### III.2.6. Définition et catégories des liaisons hydrogène<sup>[7]</sup>

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  $\pi$  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 alors qu'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 l'angle est petit.

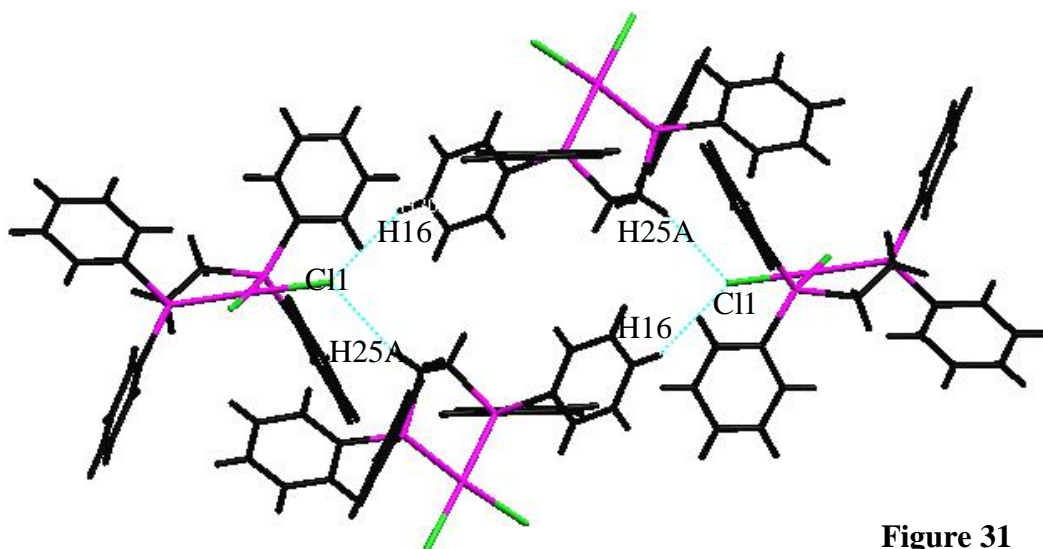
Ces types de liaisons hydrogène peuvent être intramoléculaires quand le donneur et l'accepteur font partie de la même molécule et intermoléculaires lorsqu'ils font partie de deux molécules différentes. Quand D et A sont identiques les liaisons hydrogène sont dites homonucléaires et quand D et A sont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



## Interactions hydrogène du complexe I-a

Dans notre structure, il y a deux types d'interactions intermoléculaires :

- la première interaction s'établit entre l'atome de chlore Cl1 d'une molécule et deux atomes d'hydrogènes H25A et H16 de deux molécules voisines (Figure 31).



- la deuxième s'établit entre l'atome d'oxygène d'une molécule de solvant avec deux atomes d'hydrogènes H12 et H20 de deux molécules de notre complexe (Figure 32).

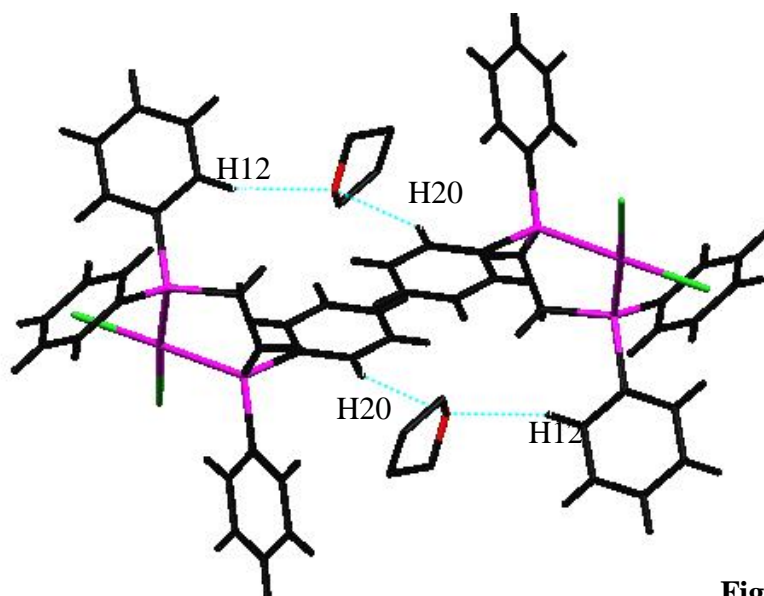


Figure32

- L'ensemble de ces interactions hydrogènes est représenté dans la **Figure 33**.

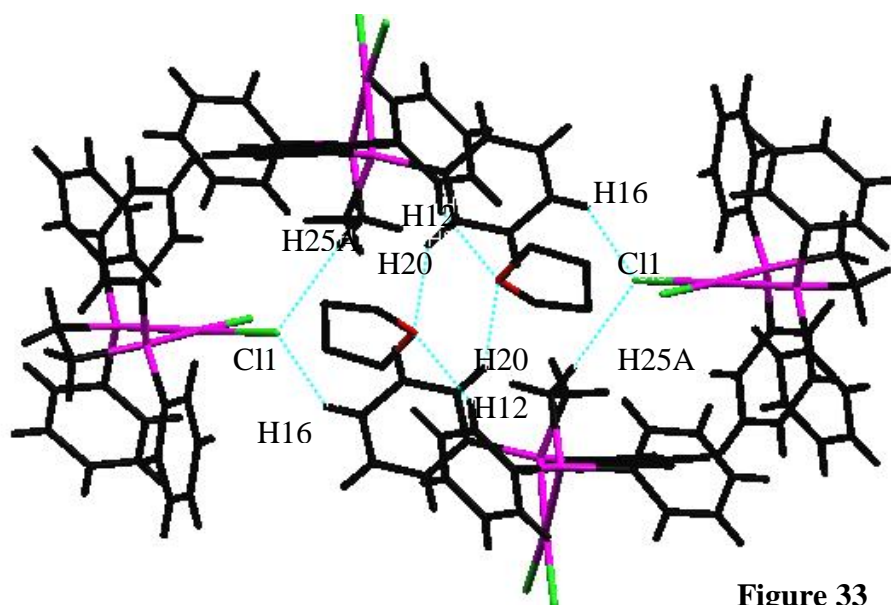


Figure 33

Le rôle de ces interactions est le maintien de l'édifice cristallin, et montre le rôle qu'a la molécule du solvant dans cet édifice.

### Interactions hydrogène du complexe I-b

Les interactions hydrogènes existantes pour cette deuxième structure sont intermoléculaires, chaque molécule interagit par son H14 avec le Cl2 d'une première molécule, et par son Cl2 avec le H12 d'une troisième molécule. (Figure 34). La molécule du solvant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est maintenue par des interactions faibles de type Van Der Waals.

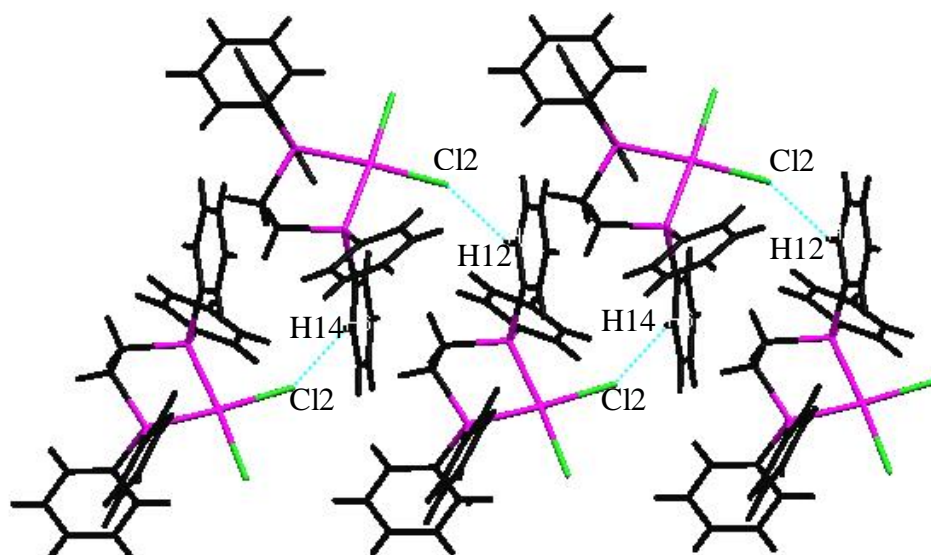


Figure 34

### III.2.7. Conclusion

La synthèse du complexe 1  $\text{cis PtCl}_2(\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{AsPh}_2)$  et sa résolution structurale par diffraction RX nous ont permis de dire que le ligand éthylène bisdiphénylearsine est un ligand bidentate et qu'il se coordine au même atome de platine par les atomes d'arsenic, on obtient un complexe mononucléaire de configuration cis.

### III.2.8. BIBLIOGRAPHIE

- [1]. P.Branstein, J.Dehand,J.F.Nennig, J.Organometal.Chem 92(1975)117
- [2]. H.H.Eysel, E.Guggolz, M.Kopp, M.L.Ziegler *Z.Anorg.Allg.Chem.* ,**499** (1983)31
- [3]. S.A.Hudson, P.M.Maitlis *J.org.met.Chem* 106(1976) 132-198
- [4]. S.Otto, M.H.Johansson, *Inorg chim acta* 329(2002)135-140.
- [5]. Thèse de doctorat, D.ROUAG, Université Mentouri de Constantine Mai 2002
- [6]. *Inorg. Chim.Acta*,357(2004)2167-6175, J.R.L.Priqueler, F.D.Rochon
- [7]. Thèse de doctorat, A. KHOLLADI, Université Mentouri Constantine Mai 2004
- [8]. G.M.Sheldrick, Program for empirical absorption correction of area detector data ;. University of Gottingen, Germany, 1996.

## Synthèse du complexe trans-[PtCl<sub>2</sub>(Pcy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

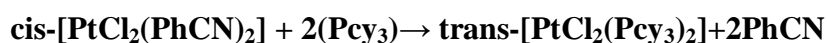
### IV.1. Introduction

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

La dégradation thermique de ces complexes mononucléaires du platine à ligands phosphine, permet la synthèse de composés originaux par rupture des liaisons phosphore-carbone, carbone-hydrogène et formation de liaisons phosphore-métal et métal-carbone<sup>[3]</sup>. L'utilisation du ligand tricyclohexyle phosphine est intéressante car il est différent du ligand triphényle phosphine qui est une molécule plane, insaturée et aromatique du point de vue effet stérique.

### IV.2. Synthèse

A partir du cis-[PtCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>], on prépare d'autres complexes par des réactions de substitution d'un ou des deux ligands benzonitriles, en utilisant comme ligand la tricyclohexyle phosphine (Pcy<sub>3</sub>), ce ligand se présente sous forme d'une poudre blanche fine .



Le produit obtenu est stable à l'air, il se présente sous forme d'une poudre jaune blanchâtre, il est très soluble dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> à froid et peu soluble dans l'acétone et le THF .

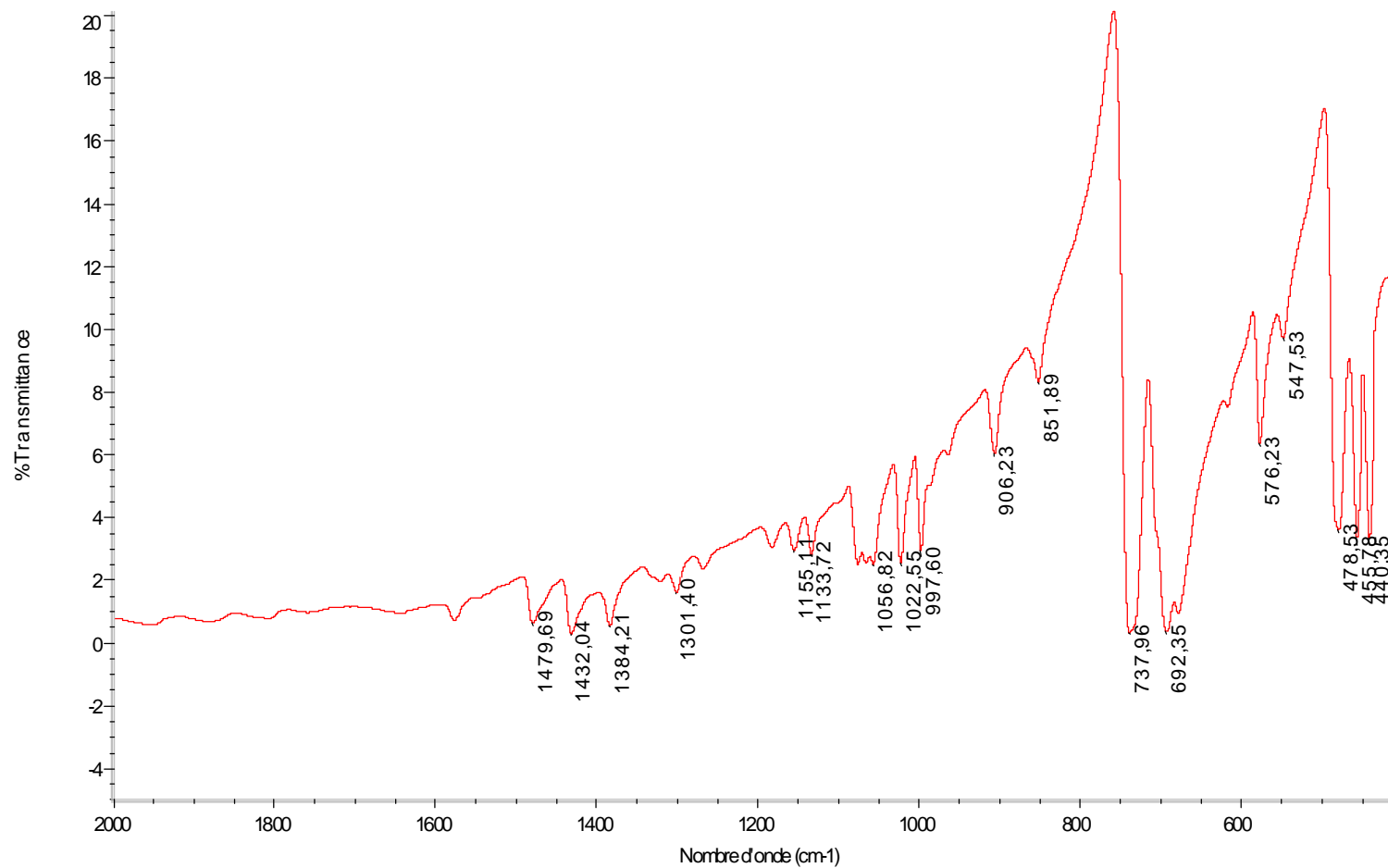
Sur le produit en poudre on effectue les analyses par IR, UV et RMN (<sup>1</sup>H), (<sup>31</sup>P) puis on tente plusieurs essais de recristallisation en vue d'obtenir des monocristaux pour une analyse structurale par diffraction des RX.

### IV.3. Etude par IR du composé 2 (Figure 35):

Suivant la littérature, ce type de composés présente des bandes caractéristiques (Pt-Cl, Pt-P) dans le domaine de l'infrarouge lointain :

$\nu(\text{Pt-P})=339\text{cm}^{-1}, 415\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{Pt-Cl}) =419\text{cm}^{-1}$ <sup>[4]</sup> .et 347-349,  $\nu(\text{Pt-Cl})$  comme une seule bande à  $330\text{cm}^{-1}$  <sup>[5]</sup>.

Le reste du spectre IR de ce composé présente des bandes de fortes intensités à 737, 692, 576, 478,  $455\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure 35** : spectre infra rouge du complexe 2 :  $\text{trans-[PtCl}_2(\text{Pcy}_3)_2]$

#### IV.4. Etude par RMN ( $^1\text{H}$ ), ( $^{31}\text{P}$ ) du composé 2 <sup>[3]</sup>

La technique infra-rouge en aucun cas ne permet l'identification d'un composé.

Par contre la spectroscopie RMN est d'une grande aide dans ce cas là. Le complexe que nous avons préparé, contient des noyaux actifs en RMN : proton ( $^1\text{H}$ ), carbone ( $^{13}\text{C}$ ), phosphore ( $^{31}\text{P}$ ), et platine ( $^{195}\text{Pt}$ ). Les spectres de ces noyaux possèdent des signaux très complexes mais en même temps très instructifs quant à la structure de ce composé. En effet, cette complexité est due à la présence de l'atome de platine dont l'isotope 195 est actif en RMN, car il possède un spin égal à un demi ( $1/2$ ). Cet isotope se trouve à une abondance naturelle de 33,8 %. Cette présence qui complique les spectres, donne accès aux relations entre les atomes de platine et de phosphore ou d'hydrogène. Ainsi chaque complexe ou cluster à base de platine est composé d'isotopomères dépendants du nombre et de la localisation des atomes de platine dans la molécule. Chaque isotopomère possède son propre spectre RMN du  $^{31}\text{P}$  ou du  $^1\text{H}$ , le spectre expérimental du composé sera alors la somme des spectres de tous les isotopomères.

L'intensité relative de chaque spectre dépend directement de l'abondance naturelle de l'isotopomère.

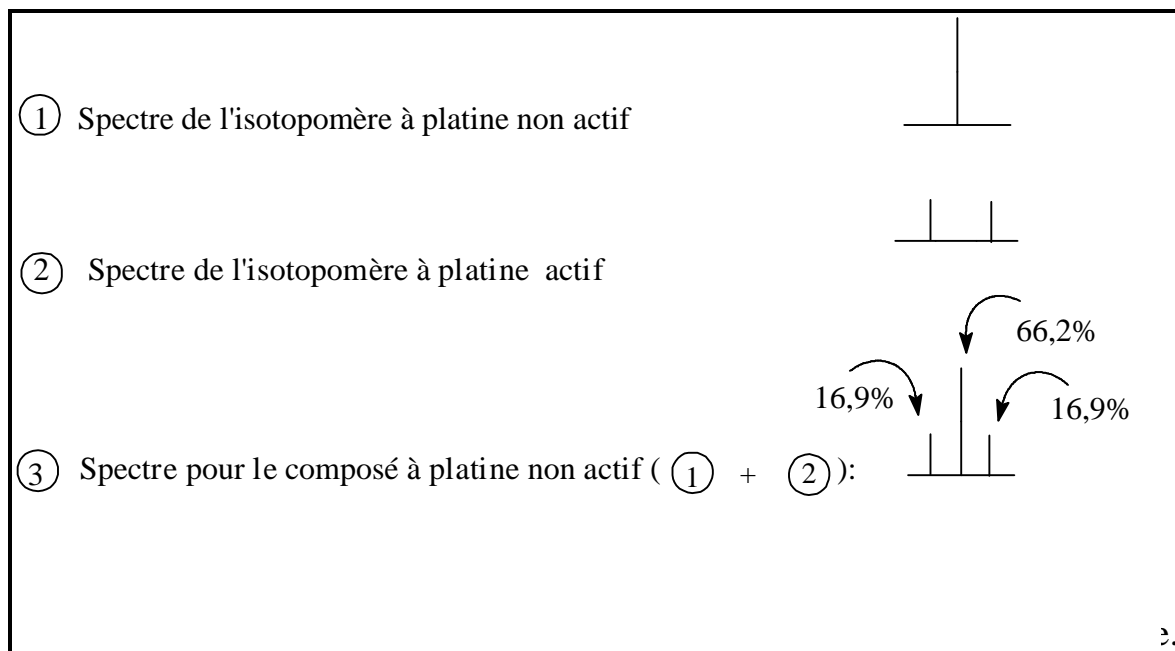
##### Exemple en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :

a- Dans une molécule à un atome de platine (P--- Pt ) on a deux isotopomères donc le spectre expérimental résulte de l'addition de deux spectres :

- 1- L'isotopomère à atome de platine non actif se trouve à une abondance de 66,2 %, son spectre présente un signal sous forme de singulet. L'intensité relative de ce pic est de 66,2 % par rapport à l'ensemble du signal de cet atome de phosphore.
- 2- L'isotopomère à atome de platine actif a une abondance de 33,8 %, son spectre présente un signal sous forme d'un doublet, en effet l'atome de phosphore (spin  $1/2$ ) présente un couplage avec l'atome de platine (spin  $1/2$ ) . L'intensité relative de ce signal est de 33,8 % soit 16,9 % par pic.



Le spectre final de ce composé (**figure 36**) résultera de l'addition des deux spectres précédents, il sera composé d'un pic de 66,2 % flanqué symétriquement de deux pics, provenant du couplage  $J^{31}\text{P}-^{195}\text{P}$  d'intensité relative de 16,9 % chacun.

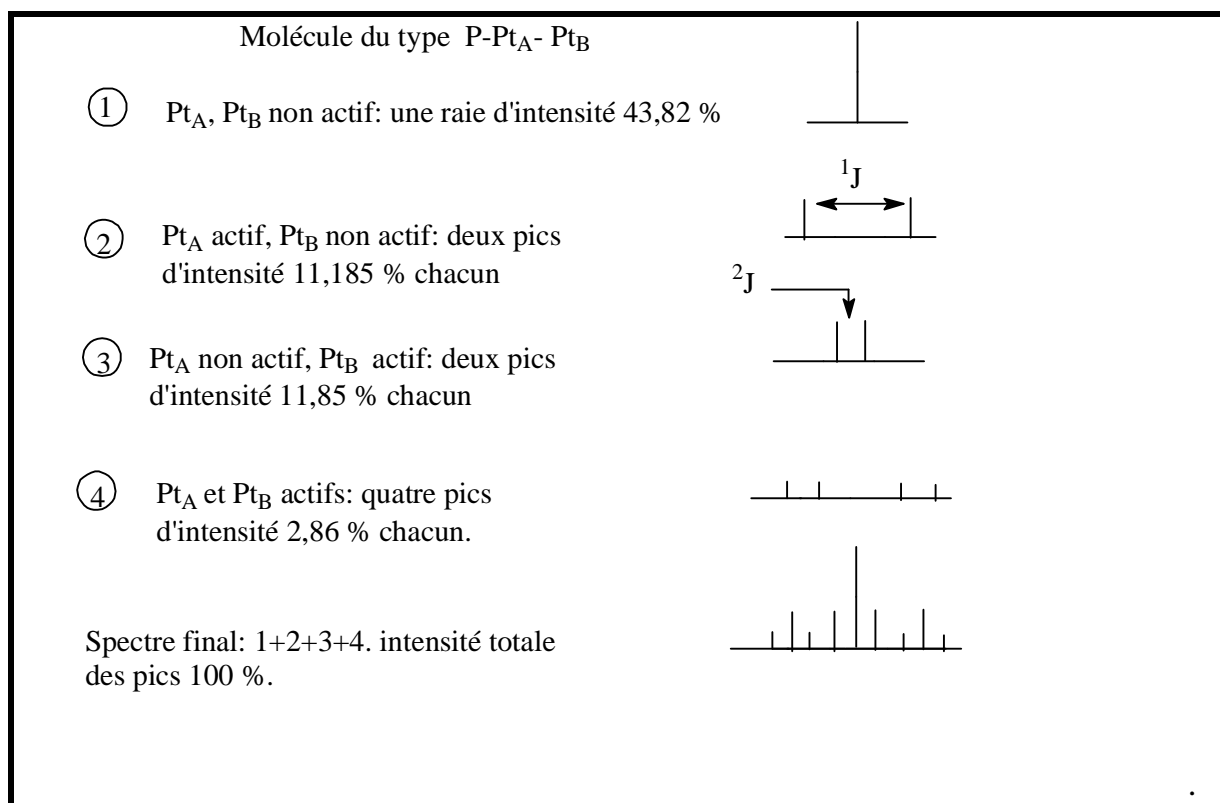


**Figure 36** : Signal d'un atome de phosphore relié à un atome de platine

b- Dans une molécule à deux atomes de platine ( P--- Pt<sub>A</sub>--Pt<sub>B</sub> ) on a quatre isotopomères donc le spectre expérimental résulte de l'addition de quatre spectres :

- 1- L'isotopomère à deux atomes de platine non actifs se trouve à une abondance de 43,82 % ( $0,662 \times 0,662 = 0,4382$ ), son spectre présente un signal sous forme de singulet. L'intensité relative de ce pic est de 43,82 %.
- 2- Deux isotopomères à un atome de platine actif, l'un avec Pt<sub>A</sub> et l'autre avec Pt<sub>B</sub>. Leur abondance naturelle respective est de 22,37 % ( $0,662 \times 0,338 = 0,2237$ ). Leurs spectres présentent chacun un signal constitué d'un doublet avec une constante de couplage  $^1J_{\text{P-Pt}}$  pour le premier et  $^2J_{\text{P-Pt}}$  pour le second, l'intensité de chaque pic est de 11,185 % ( $22,37/2$ ).
- 3- Le quatrième isotopomère possède deux atomes de platine actifs, son abondance naturelle est de 11,42 % ( $0,338 \times 0,338 = 0,1142$ ). Son spectre présente un signal constitué d'un doublet de doublets, l'intensité de chaque pic est de 2,86 % ( $11,42/4$ ).

Le spectre final de ce composé (**figure 37**) est la somme de ces quatre spectres. Le signal RMN du phosphore ainsi obtenu est constitué de neuf pics.



**Figure 37** : Signal d'un atome de phosphore relié à deux atomes de platine

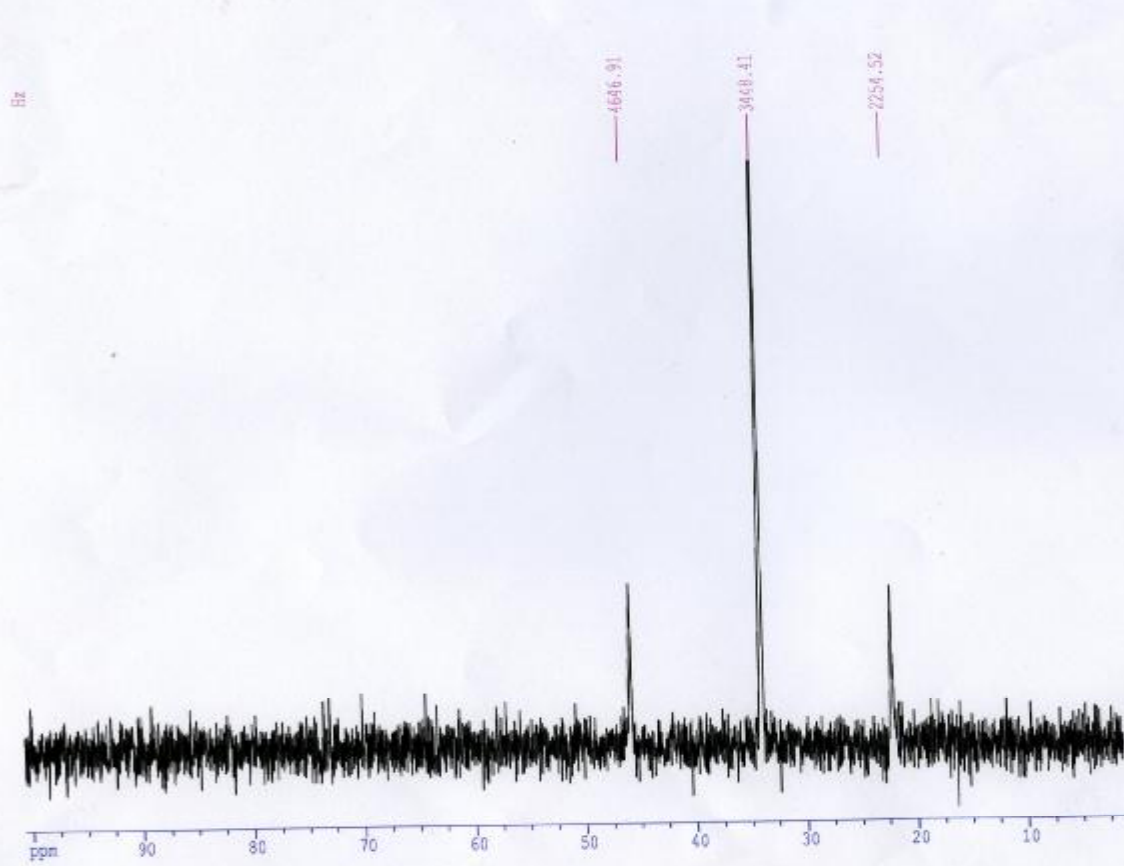
Certains pics composant ce spectre peuvent ne pas être visibles et ceci à cause :

- d'une position cis entre noyaux. Cette position rend leur couplage trop faible pour être détecté.
- de la superposition fortuite de certains pics.
- de la faible abondance naturelle d'un isotopomère qui le rend difficile, voire impossible à localiser dans le bruit de fond.

Pour ce qui est du complexe trans-[PtCl<sub>2</sub>(Pcy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], le spectre RMN du phosphore (Figure 38) présente un signal sous forme d'un triplet d'intensités (16.9%, 66.8% et 16.9%) ceci correspond à la présence d'un atome de platine actif.

Ce signal à une constante de couplage  $J_{\text{Pt-P(trans)}} = 2400\text{Hz}$ , valeur légèrement inférieure à celle du complexe trans-PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> qui est de l'ordre de 3098 Hz <sup>[6]</sup>.

Spectre Phosphore:BSRDPT3



Current Data Parameters  
NAME hapt3  
EXPNO 2  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 500200  
Time 15.22  
INSTRUM spect  
PROBHD 5 mm QNP 1H  
PULPROG zg30  
TD 32768  
SOLVENT Aceton  
NS 1000  
DS 2  
SWE 40850.406 Hz  
FIDRES 1.240552 Hz  
AQ 0.4030964 sec  
RG 9195.2  
DM 12.300 usec  
DE 6.50 usec  
TE 300.0 K  
D1 1.00000000 sec  
F1 4.30 usec  
DC 5.50 usec  
SFO1 101.2543550 MHz  
NUC1 31P  
PC1 -6.00 dB

F1 - Processing parameters  
SI 16384  
SF 101.2527012 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 1.00 Hz  
GB 0  
PC 1.00

1D 1MR plot parameters  
CM 20.00 cm  
PLP 100.644 ppm  
F1 10190.43 Hz  
FZP 1.270 ppm  
F2 129.45 Hz  
DFMCM 4.96825 ppm/cm  
HCM 503.04980 Hz/cm

#### IV.5. Etude par diffraction RX :

L'étude par diffraction RX nous a permis de confirmer les résultats prédits par la RMN de phosphore.

L'analyse des différents cristaux obtenus dans les deux couples de solvants CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane et CHCl<sub>3</sub>/hexane ont abouti à la même structure,

Elle montre que notre composé est un complexe mononucléaire plan carré de configuration trans. Les deux ligands tricyclohexyle ont substitué les deux ligands benzonitriles.

Le complexe trans-[PtCl<sub>2</sub>(Pcy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], cristallise dans le système triclinique dans le groupe d'espace P -1 avec les paramètres de maille **a= 9.997, b= 10.255, c= 10.617, α=112.773, β= 109.492, γ= 91.538**, et un nombre de motif **Z=4**.

On remarque qu'aucune molécule de solvants de recristallisation (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et CHCl<sub>3</sub>) n'entre dans l'édifice cristallin.

Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement des intensités diffractées sont regroupés dans le tableau 11.

Les longueurs de liaisons et les angles caractéristiques du complexe sont regroupés dans le tableau 12 (figure39).

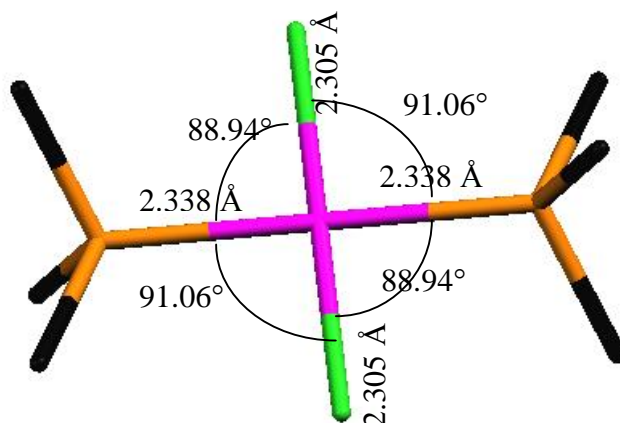
L'ortepe de la molécule est représenté sur la figure 40 ainsi que l'empilement figure 41.

**Tableau 11** : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement**du trans-[PtCl<sub>2</sub>(Pcy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]**

Formule chimique	C <sub>36</sub> H <sub>66</sub> P <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Pt
M	820.8
Système cristallin	triclinique
Groupe d'espace	P -1
a(Å)	9.997(20)
b(Å)	10.255(20)
c(Å)	10.617(20)
α(°)	112.773(11)
β(°)	109.492(9)
γ(°)	91.538(8)
V(Å <sup>3</sup> )	930.72(33)
Z	1
D <sub>x</sub> (g.cm <sup>-1</sup> )	1.46
Θ(°)	2.2-30.0
F(000)	417.9
Reflexions collectées	11920
Reflexions uniques(R <sub>int</sub> )	8174(0.056)
Limites h, k, l	-14 h 14 -13 k 14 -14 l 14
wR <sub>2</sub>	0.102
R <sub>1</sub> (all data)	0.041
R <sub>1</sub> (obs data)	0.041
GOF	1.060

**Tableau 12 :** Angles et distances

Distances(Å)	valeur	Angles(°)	Valeur
Pt-Cl	2.305(9)	Cl-Pt-P	88.94(3)
Pt-P	2.338(8)	P-Pt-Cl	91.06(3)
P-C <sub>1</sub>	1.857(3)	Pt-P-C <sub>1</sub>	114.56(11)
P-C <sub>7</sub>	1.843(3)	C <sub>1</sub> -P-C <sub>7</sub>	110.42(16)
P-C <sub>13</sub>	1.857(3)	C <sub>7</sub> -P-C <sub>13</sub>	104.45(15)
		C <sub>13</sub> -P-Pt	111.19(11)

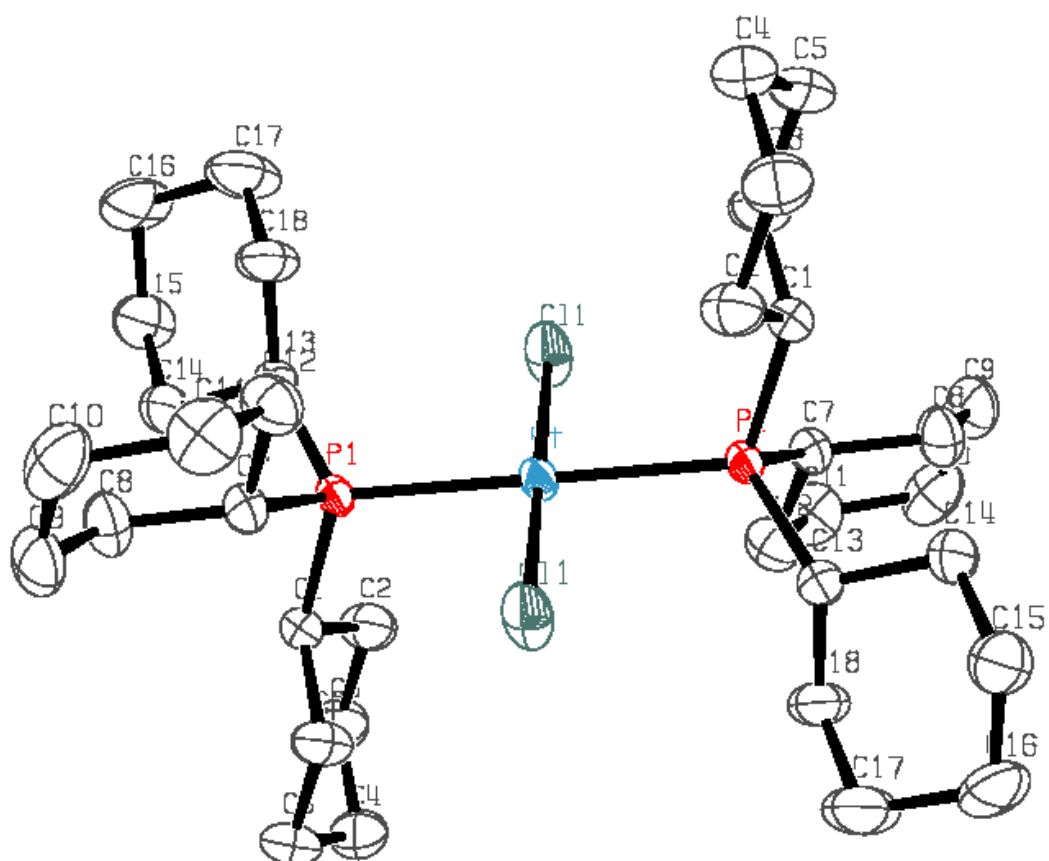


**Figure 39 :** angles et distances du plan carré

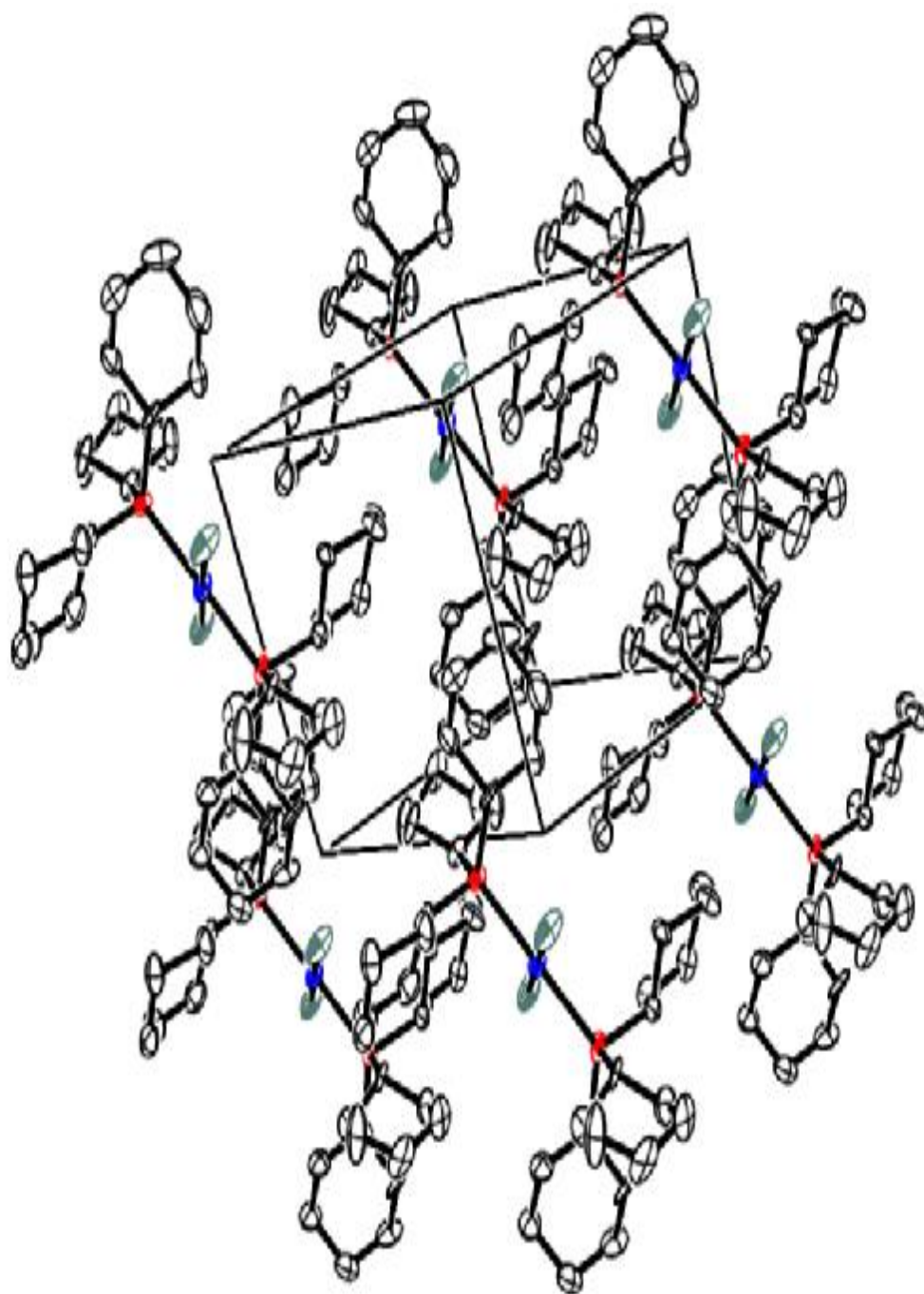
Le composé cristallise en tant que complexe mononucléaire avec une géométrie de coordination pseudo plan-carré avec les deux atomes de chlore en configuration trans.

La distance Pt-Cl est de l'ordre de 2.305 Å , qui est un comparable à la valeur rapportée dans la littérature 2.32-2.35 Å <sup>[4]</sup>.

La distance Pt-P est de l'ordre de 2.338 Å légèrement supérieure à celle de la littérature 2.308-2.3105 Å <sup>[6]</sup> Tous les cyclohexane ont une conformation chaise.



**Figure 40** : Ortep du complexe 2  
**trans-[PtCl<sub>2</sub>(Pcy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]**



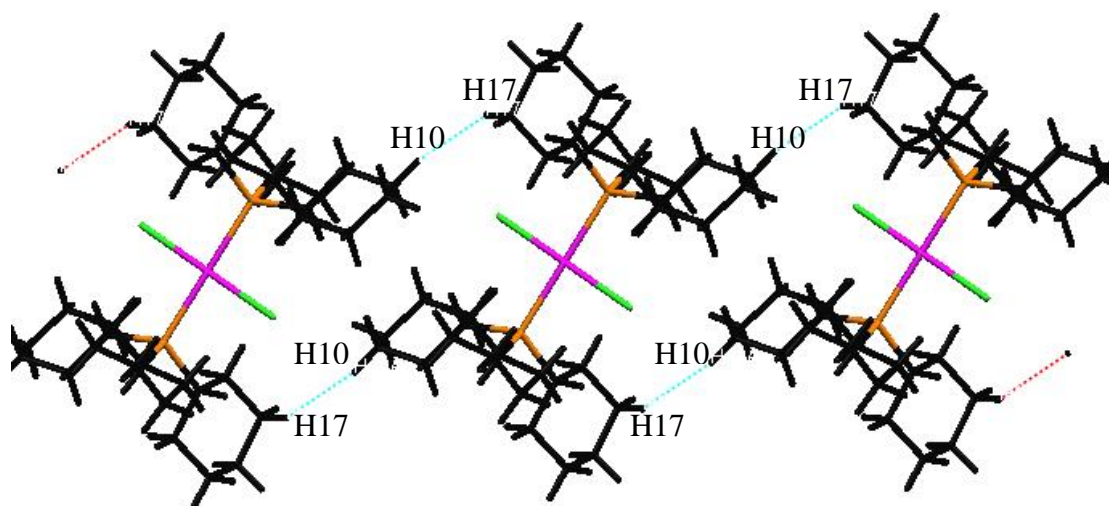
**Figure 41** : Empilement du complexe 2  
**trans-[PtCl<sub>2</sub>(Pcy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]**

positions atomiques : x, y, z /-x, -y, -z



#### IV.6. Interactions hydrogènes du complexe II

L'édifice cristallin est maintenu par une série d'interactions hydrogènes faibles de type Van Der Waals entre H10 d'une molécule et H17 d'une autre et H17 de la première molécule avec H10 de l'autre. Comme notre molécule est symétrique donc pour chaque molécule nous avons quatre interactions hydrogènes (**Figure 42**).



**Figure 42**

#### IV.7. Conclusion

La synthèse du complexe 2 le  $\text{trans-[PtCl}_2(\text{Pcy}_3)_2]$  et l'étude structurale par diffraction RX et par RMN du phosphore nous ont permis d'aboutir à un complexe mononucléaire plan carré du platine, les ligands tricyclohexyle, vu l'encombrement stérique sont en position trans.

#### IV.8. BIBLIOGRAPHIE

- [1]. Thèse de doctorat, S.BOUAOUD, Université de Rennes, Juin 1987
- [2]. W. Levason, « Phosphines, Arsines and Stibine complexes of the transition elements », Ed., ELSEIVIER, Amsterdam, 1979.
- [3]. Thèse de doctorat, D.ROUAG, Université Mentouri de Constantine Mai 2002
- [4]. S. Komiya, Synthesis of organometallic compounds. Ed, John Wiley 1997
- [5]. R. Favez, R. Roulet, A.A. Pinkerton, D. Schwartzenbach, Inorg. Chem  
19 (1980) 1356-1365.
- [6]. 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 334(2002) 395-402

## V. Synthèse d'autres complexes

En plus des deux ligands : la tricyclohexylephosphine et l'éthylène bis diphénylarsine on a également entrepris d'autres réactions avec d'autres ligands moins utilisés que les phosphines et les arsines.

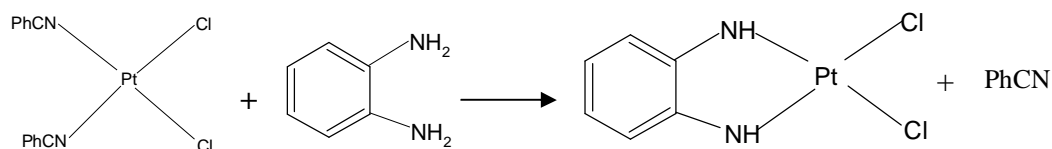
Notre but est d'aboutir à un complexe plan-carré mononucléaire du platine, en partant du complexe de départ le  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$ , dans lequel on tente de substituer les deux groupements benzonitriles par ces nouveaux ligands.

On a pu obtenir des produit en poudre sur lesquels des analyses IR, UV et RMN sont en cours.

Les essais de recristallisation de ces produits dans les différents couples de solvants, donnent des cristaux pour quelques uns, leur étude structurale par diffraction RX est également en cours.

## V.1. La m-phenylenediamine

Ce ligand se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche, on essaye de le coordonner sur le platine par la réaction de substitution du complexe de départ  $[\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$  par la réaction suivante



Le produit obtenu est sous forme d'une poudre blanche grisâtre, instable à l'air libre, on n'a pas pu obtenir de cristaux malgré toutes les tentatives de recristallisation à l'air libre et sous argon également. Une analyse RMN du proton a été faite mais le spectre est très complexe, pour résoudre sa structure d'autres analyses sont en cours.

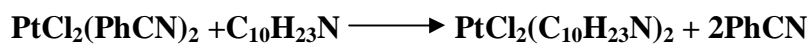
Le ligand est bidentate, il se coordonnerait peut être par ses deux atomes d'azote sur le même atome de platine, le complexe ainsi formé aura comme formule celle décrite dans la réaction.

L'intérêt de ce ligand est d'avoir des complexes amine du platine de configuration cis ainsi la complexation d'acides aminés et la substitution des atomes de chlore conduirait à des complexes de même configuration (cis).

## V.2. N,N diisopropylethylamine

Ce ligand ( $C_{10}H_{23}N$ ) se présente sous forme liquide de couleur jaunâtre, toujours dans le but d'aboutir à des complexes de platine avec des ligands amines, on a essayé de faire une réaction d'addition sur le complexe de départ  $PtCl_2$  à l'air libre mais elle n'a pas donné de résultats car le produit obtenu était instable à l'air libre, réaction qu'on doit reprendre sous atmosphère inerte.

Le produit obtenu de la réaction de substitution se présente sous forme d'une poudre fine de couleur vert pale.

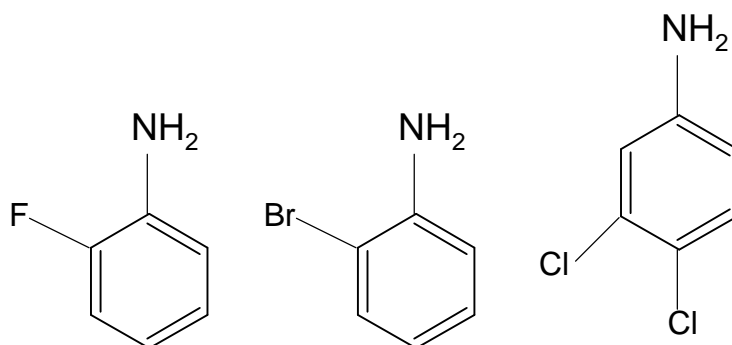


Les essais de recristallisation dans les différents couples de solvant à température ambiante et à  $-20^\circ C$  n'ont encore rien donné. Des analyses et études spectrales sont en cours.

### V.3. 2- Fluoroaniline, 3,4 dichloroaniline, 2- Bromoaniline

On a entrepris pour cette fois ci la complexation d'une série d'aniline sur le platine, partant du même principe, on essaie de substituer un ou deux ligands benzonitriles du complexe de départ le  $\text{cis}[\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$  par chacune de ces trois anilines, toujours en vue d'obtenir des complexes plan-carrés.

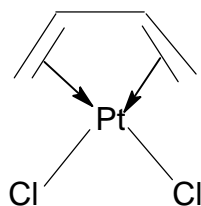
Les deux ligands **2- Fluoroaniline**, **2- Bromoaniline** se présente sous forme liquide, la **3,4 dichloroaniline** est une poudre cristalline de couleur brunâtre.



Les produits pour les trois réactions se présente sous forme d'une poudre blanche jaunâtre, stable à l'air libre. On a obtenu des cristaux, dans les deux couples de solvants acétone/ hexane et  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / hexane, sur lesquels on n'a pas encore effectuer d'analyse structurale par diffraction RX.

#### V.4. Diphenyl 1,4 butadiène 1,3, Dibenzylideneacétone (DBA)

En vue d'obtenir des complexes plan-carré de platine avec des ligands présentant plus d'une liaison double, on a tenté de complexer la diphenyl 1,4 butadiène 1,3 et la dibenzylideneacétone (DBA), dans le but d'activer les deux doubles liaisons en les coordinant sur l'atome de platine

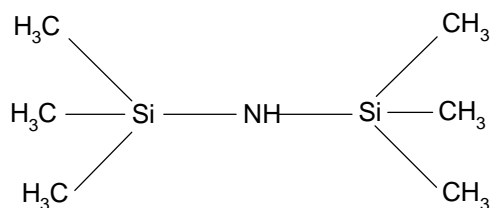


Pour le premier ligand, le produit obtenu est une poudre de couleur beige, stable à l'air. Plusieurs essais de recristallisation par diffusion dans différents systèmes de solvants sont toujours en cours.

Pour le deuxième ligand, le produit sous forme de poudre jaune verdâtre, un seul essai de recristallisation a donné des cristaux sous forme de petites aiguilles fines de couleur violette, qui sont pour le moment inexploitable pour une analyse RX.

### V.5. 3-(1,1,1,3,3,3-Hexamethylsilazane)

Notre choix s'est porté sur la 3-(1,1,1,3,3,3-Hexamethylsilazane), comme ligand à base de Si, on tente de coordiner ce ligand sur le platine par la réaction de substitution des ligands benzonitriles.



Le ligand se présente sous forme liquide, le produit de sa réaction avec le complexe de départ [PtCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>], conduit à une poudre jaune, instable à l'air, on obtient des cristaux dans les couples de solvants suivants : THF/hexane, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane, CHCl<sub>3</sub>/hexane, et Acétone/hexane.

Les cristaux obtenus du dernier essai de recristallisation sont exploitables, et ont fait l'objet d'une analyse par diffraction RX, après résolution de la structure on trouve celle du complexe de départ le cis-[PtCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>] (ortepe et paramètres de maille déjà présenté).

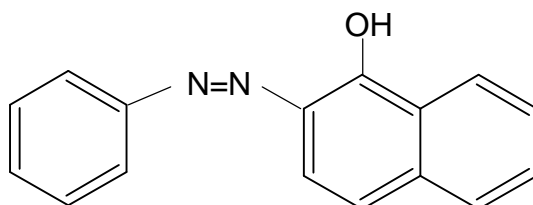
Cela pourrait être expliqué par le fait qu'il n'y a pas eu de substitution, ou bien le ligand (hexamethylsilazane) s'est coordonné, un complexe instable s'est formé, et le ligand est substitué par la benzonitrile toujours présente dans le mélange.

L'intérêt de ce ligand est d'avoir un complexe mononucléaire avec une liaison Pt-N-Si qui nous servirait de brique unitaire pour la fabrication de clusters à base de platine et de silicium.



## V.6. Le Sudan I

Le sudan I est un colorant de couleur orange ( $C_6H_5N=N C_{10}H_6OH$ ), ce ligand présente plusieurs doublets il peut être mono ou bidentate.

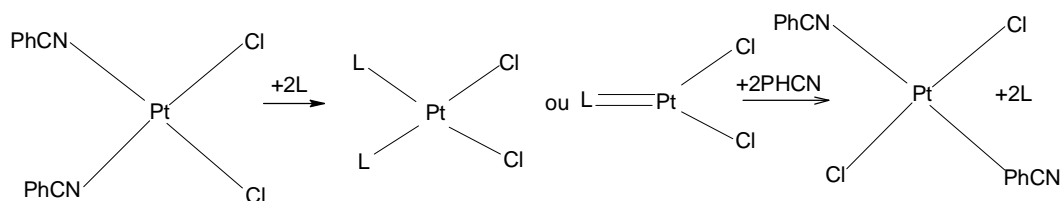


Le produit qu'on obtient de la réaction de substitution du complexe de départ avec le Sudan I, se présente sous forme d'une poudre de couleur orange pale, stable à l'air, on tente plusieurs essais de recristallisation : THF/hexane,  $CH_2Cl_2$ / hexane, et acétone/hexane.

Seul le couple acétone/hexane donne des cristaux exploitables, l'analyse par diffraction RX de ces derniers, nous conduit à la structure du  $trans-[PtCl_2(PhCN)_2]$ , autre configuration du produit de départ

On pourrait expliquer cela par l'effet trans (qu'on a déjà mentionné dans la partie théorique) que pourrait avoir le ligand Sudan I, il est coordiné en position trans ; il y a formation d'un complexe intermédiaire instable, comme on ne sait pas jusque là si ce ligand est monodentate ou polydentate on ne peut pas se formuler sur la structure de ce complexe.

L'explication qu'on peut donner est qu'on a probablement trop laisser sous agitation le mélange réactionnel, ce qui a conduit à la substitution du Sudan I, une fois le complexe formé (qu'on arrive à détecter par chromatographie sur couche mince) par la benzonitrile toujours présente dans notre mélange.



On va tenter dans le futur de faire varier le facteur temps et le facteur température pour les deux derniers ligands et essayer de s'arrêter au complexe intermédiaire.

## VI. PARTIE EXPERIMENTALE

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

Les solvants ont été séchés : selon les protocoles décrits en partie théorique. Les spectres infra rouge ont été enregistrés sur spectrophotomètre Nicolet 210 FT-IR et Shimadzu FT-IR 8201PC, les spectres UV l'ont été sur spectrophotomètre Helios  $\alpha$ -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).

Toutes les recristallisations ont été faites avec des solvants fraîchement distillés, par diffusion lente d'un non solvant (hexane) dans une solution de nos complexes (toluène, THF, acétone,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) cette diffusion est effectuée soit à température ambiante soit à  $-20^\circ\text{C}$ .

### Préparation du cis- $[\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$

Dans un ballon de 100 cc, on introduit 1 g de  $\text{PtCl}_2$  et 50 ml de benzonitrile, il y a dissolution complète du solide, on chauffe à reflux dans un bain d'huile avec agitation, à  $110^\circ\text{C}$  maintenue par un thermocouple, on laisse sous agitation  $\frac{1}{2}$  heure, on obtient une solution limpide jaune. On filtre à chaud dans une fiole, on met le filtrat dans un bain de glace il y a précipitation d'une poudre jaune. On filtre une seconde fois mais cette fois-ci sous atmosphère d'argon, on lave le produit avec de l'hexane, puis on sèche sous vide.

Recristallisation : toluène/hexane, rendement =80%,  $T_{\text{fus}}=222^\circ\text{C}$

### Préparation du cis- $[\text{PtCl}_2(\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{AsPh}_2)]$

Dans un tube Schlenk de 100 cc, on introduit 0.2 g de  $[\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$  ( $4.23 \cdot 10^{-4}$  moles) qu'on dissout dans 30 ml de toluène fraîchement distillé, on obtient une solution limpide jaune, on y rajoute une solution de 0.411 g de  $(\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{AsPh}_2)$  poudre blanche, ( $8.45 \cdot 10^{-4}$  moles) dans 5 ml de toluène. Sous agitation et sous atmosphère d'argon à température ambiante la réaction est instantanée un précipité blanc se forme, on filtre sous argon puis on lave à l'hexane et on sèche sous vide.

Recristallisation : THF/hexane,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexane,  $\text{CHCl}_3$ /hexane, acétone/hexane à température ambiante. Rendement 95%.

### **Préparation du trans- $[\text{PtCl}_2(\text{Pcy}_3)_2]$**

Dans un tube Schlenk de 100 cc, on introduit une solution de 0.2 g ( $4.23 \cdot 10^{-4}$  moles) de  $[\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$  dans 12 ml de toluène fraîchement distillé, on obtient une solution limpide jaune, on y rajoute une solution de 0.237 g ( $8.45 \cdot 10^{-4}$  moles) de  $(\text{Pcy}_3)$  poudre blanche dans 12 ml de toluène. Sous agitation et sous atmosphère d'argon à température ambiante, la solution qu'on obtient est jaune après 20 mn la couleur change et une suspension de couleur jaune pale se forme, on laisse sous agitation une nuit puis on filtre sous argon puis on lave à l'hexane et on sèche sous vide. On obtient une poudre de couleur jaune blanchâtre.

Recristallisation :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexane,  $\text{CHCl}_3$ /hexane, acétone/hexane à température ambiante. Rendement 65%.

### **Préparation des autres complexes**

En suivant le même mode opératoire on utilise le toluène comme solvant de réaction, dans lequel on dissout le complexe de départ ainsi que le ligand en proportions stœchiométriques 1/2, on laisse sous agitation en général plus d'une nuit sous argon et à température ambiante.

Si un précipité se forme (le complexe formé est souvent insoluble dans le toluène), on filtre puis on lave à l'hexane, sinon dans le cas contraire (complexe formé soluble dans le toluène) on tire à sec puis on rajoute de l'hexane de sorte à faire précipiter notre produit puis on filtre et on sèche sous vide.

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif que nous nous étions fixé dans ce travail, se résume en la synthèse de complexes plan carrés à base de platine comme première étape en partant d'un complexe de départ pour en obtenir d'autres avec différents ligands.

-Synthèse d'un premier complexe : le **cis-[PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>AsCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>AsPh<sub>2</sub>)]** , application des différentes méthodes d'analyse RMN, UV, IR et une étude structurale par diffraction des RX . Dans cette étude structurale montre que notre complexe cristallise avec une molécule de tétrahydrofurane dans un cas et une molécule de dichlorométhane dans un second cas.

-Synthèse d'un deuxième complexe : le **trans-[PtCl<sub>2</sub>(Pcy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]**, application des différentes méthodes d'analyse RMN du <sup>31</sup>P qui s'avère d'une grande utilité dans ce cas, UV, IR, une étude structurale par diffraction des RX. Dans les deux essais de recristallisation (dichlorométhane et chloroforme), les molécules de solvants n'entrent pas dans la sphère de coordination du complexe.

L'obtention de ces deux complexes ouvre devant nous la perspective de synthèse de nouveaux clusters, par réduction et ensuite par thermolyse de ces complexes.

-Synthèse de complexe à base de SudanI qui peut être considéré comme ligand qui n'a pas été utilisé jusque là, dans les travaux à venir on va essayer de faire varier les deux facteurs temps et température avec un suivi cinétique pour pouvoir isoler un complexe de platine avec le SudanI coordonné , même perspective pour le cas de l'hexaméthyleSilazane.

-L'intérêt biologique étant un domaine très tentant la synthèse de complexes à base de platine et de ligands amine (acides aminés , base azotées, ... ) leur étude structurale constitue un bon point de départ pour de futures investigations.

## ANNEXES

### 1-Longueurs de liaisons du complexe 1-a

Atom	A	B	Dist	ADC(A)	ADC(B)
	Cl1	Pt	2.340	55501	55501
	Cl2	Pt	2.338	55501	55501
	As1	C7	1.929	55501	55501
	As1	C1	1.930	55501	55501
	As1	C25	1.968	55501	55501
	As1	Pt	2.320	55501	55501
	As2	C13	1.930	55501	55501
	As2	C19	1.942	55501	55501
	As2	C26	1.970	55501	55501
	As2	Pt	2.332	55501	55501
	Pt	As1	2.320	55501	55501
	Pt	As2	2.332	55501	55501
	Pt	Cl2	2.338	55501	55501
	Pt	Cl1	2.340	55501	55501

### 2-Angles du complexe 1-a

Atom	A	B	C	Angle	ADC(A)	ADC(B)	ADC(C)
	C14	C13	C18	120.50	55501	55501	55501
	C14	C13	As2	119.63	55501	55501	55501
	C18	C13	As2	119.72	55501	55501	55501
	C20	C19	As2	117.84	55501	55501	55501
	C24	C19	As2	121.91	55501	55501	55501

C19	C20	C21	120.19	55501	55501	55501
C22	C21	C20	118.47	55501	55501	55501
C23	C22	C21	121.66	55501	55501	55501
C22	C23	C24	118.62	55501	55501	55501
H10	C24	C19	106.28	55501	55501	55501
H10	C24	C23	132.94	55501	55501	55501
C19	C24	C23	120.78	55501	55501	55501
C26	C25	As1	111.00	55501	55501	55501
C25	C26	As2	110.18	55501	55501	55501
C27	C28	C29	103.26	55501	55501	55501
C30	C29	C28	102.45	55501	55501	55501
C7	As1	C1	106.14	55501	55501	55501
C7	As1	C25	106.32	55501	55501	55501
C7	As1	Pt	114.34	55501	55501	55501
C1	As1	C25	104.32	55501	55501	55501
C1	As1	Pt	117.36	55501	55501	55501
C25	As1	Pt	107.40	55501	55501	55501
C13	As2	C19	102.87	55501	55501	55501
C13	As2	C26	107.42	55501	55501	55501
C13	As2	Pt	114.81	55501	55501	55501
C19	As2	C26	105.30	55501	55501	55501
C19	As2	Pt	117.47	55501	55501	55501
C26	As2	Pt	108.20	55501	55501	55501
As1	Pt	As2	86.87	55501	55501	55501
As1	Pt	Cl2	178.36	55501	55501	55501

As1	Pt	Cl1	89.31	55501	55501	55501
As2	Pt	Cl2	92.24	55501	55501	55501
As2	Pt	Cl1	175.70	55501	55501	55501
Cl2	Pt	Cl1	91.62	55501	55501	55501

### 3-longueurs de liaisons du complexe 1-b

Atom	A	B	Dist	ADC(A)	ADC(B)
C25	As1		1.975	55501	55501
C26	C25		1.527	55501	55501
C26	As2		1.952	55501	55501
C27	Cl4		1.700	55501	55501
C27	Cl3		1.815	55501	55501
As1	C1		1.927	55501	55501
As1	C7		1.946	55501	55501
As1	C25		1.975	55501	55501
As1	Pt		2.335	55501	55501
As2	C19		1.919	55501	55501
As2	C13		1.929	55501	55501
As2	C26		1.952	55501	55501
As2	Pt		2.333	55501	55501
Cl1	Pt		2.345	55501	55501
Cl2	Pt		2.335	55501	55501
Cl3	C27		1.815	55501	55501
Cl4	C27		1.700	55501	55501
Pt	As2		2.333	55501	55501
Pt	As1		2.335	55501	55501
Pt	Cl2		2.335	55501	55501
Pt	Cl1		2.345	55501	55501

### 4-Angles du complexe 1-b

Atom	A	B	C	Angle	ADC(A)	ADC(B)	ADC(C)
C26	C25	As1		109.21	55501	55501	55501
C25	C26	As2		107.84	55501	55501	55501
Cl4	C27	Cl3		108.43	55501	55501	55501
C1	As1	C7		105.90	55501	55501	55501
C1	As1	C25		103.21	55501	55501	55501
C1	As1	Pt		115.07	55501	55501	55501
C7	As1	C25		104.27	55501	55501	55501
C7	As1	Pt		119.42	55501	55501	55501

C25	As1	Pt	107.28	55501	55501	55501
C19	As2	C13	105.64	55501	55501	55501
C19	As2	C26	105.61	55501	55501	55501
C19	As2	Pt	116.87	55501	55501	55501
C13	As2	C26	104.53	55501	55501	55501
C13	As2	Pt	115.82	55501	55501	55501
C26	As2	Pt	107.27	55501	55501	55501
As2	Pt	As1	86.43	55501	55501	55501
As2	Pt	Cl2	90.67	55501	55501	55501
As2	Pt	Cl1	175.31	55501	55501	55501
As1	Pt	Cl2	176.22	55501	55501	55501
As1	Pt	Cl1	92.36	55501	55501	55501
Cl2	Pt	Cl1	90.73	55501	55501	55501

### 5- Longueurs de liaisons du complexe 2

Atom	A	B	Dist	ADC(A)	ADC(B)
C7	P1		1.874	55501	55501
C10	P1		1.799	55501	55501
C12	P2		1.935	55501	55501
C17	P2		1.796	55501	55501
C20	P1		1.909	55501	55501
P1	C10		1.799	55501	55501
P1	C7		1.874	55501	55501
P1	C20		1.909	55501	55501
P1	Pt1		2.331	55501	55501
P2	C17		1.796	55501	55501
P2	C18		1.828	55501	55501
P2	C12		1.935	55501	55501
P2	Pt1		2.346	55501	55501
Cl1	Pt1		2.332	55501	55501
Cl4	Pt1		2.283	55501	55501
Pt1	Cl4		2.283	55501	55501
Pt1	P1		2.331	55501	55501
Pt1	Cl1		2.332	55501	55501



Pt1 P2 2.346 55501 55501

### 6- Angles du complexe 2

Atom	A	B	C	Angle	ADC(A)	ADC(B)	ADC(C)
C19	C7	P1		118.45	55501	55501	55501
C6	C7	P1		109.41	55501	55501	55501
C22	C10	P1		115.83	55501	55501	55501
C26	C10	P1		118.58	55501	55501	55501
C33	C12	P2		116.44	55501	55501	55501
C23	C12	P2		109.86	55501	55501	55501
C30	C17	P2		116.44	55501	55501	55501
C25	C17	P2		114.17	55501	55501	55501
C29	C18	P2		118.59	55501	55501	55501
C40	C18	P2		113.76	55501	55501	55501
C34	C20	P1		114.88	55501	55501	55501
C28	C20	P1		105.12	55501	55501	55501
C10	P1	C7		111.65	55501	55501	55501
C10	P1	C20		104.06	55501	55501	55501
C10	P1	Pt1		112.59	55501	55501	55501
C7	P1	C20		101.22	55501	55501	55501
C7	P1	Pt1		114.37	55501	55501	55501
C20	P1	Pt1		111.92	55501	55501	55501
C17	P2	C18		107.43	55501	55501	55501
C17	P2	C12		101.49	55501	55501	55501
C17	P2	Pt1		110.33	55501	55501	55501
C18	P2	C12		109.14	55501	55501	55501
C18	P2	Pt1		110.99	55501	55501	55501
C12	P2	Pt1		116.75	55501	55501	55501
Cl4	Pt1	P1		91.00	55501	55501	55501
Cl4	Pt1	Cl1		178.03	55501	55501	55501
Cl4	Pt1	P2		89.03	55501	55501	55501
P1	Pt1	Cl1		88.88	55501	55501	55501
P1	Pt1	P2		179.64	55501	55501	55501
Cl1	Pt1	P2		91.10	55501	55501	55501

## Résumé

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

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

Synthèse d'un premier complexe : le **cis-[PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>AsCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>AsPh<sub>2</sub>)]**, application des différentes méthodes d'analyse RMN, UV, IR et enfin et surtout une étude structurale par diffraction des RX .

Ce qui a conduit aux deux structures :

complexe 1-a : le **cis-[PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>AsCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>AsPh<sub>2</sub>).THF**

complexe 1-b: le **cis-[PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>AsCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>AsPh<sub>2</sub>).CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**

Synthèse d'un deuxième complexe : le **trans-[PtCl<sub>2</sub>(Pcy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]**, application des différentes méthodes d'analyse RMN du <sup>31</sup>P, UV, IR et enfin et surtout une étude structurale par diffraction des RX .

Synthèse d'autres complexes avec d'autres ligands qui n'ont pas été utilisés jusque là le SudanI ,l'hexaméthyleSilazane, ....

### Mots clés :

Chimie de coordination, atmosphère inerte, complexe, platine, ligand phosphine, ligand arsine, analyse par RX, RMN (<sup>1</sup>H) (<sup>31</sup>P), IR, UV, catalyse, chimie bioinorganique.

## ملخص

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

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

اصطناع أول معقد :  $cis-[PtCl_2(Ph_2AsCH_2CH_2AsPh_2)]$  وتطبيق مختلف طرق التحليل RMN, UV, IR و الطريقة الأهم هي الدراسة البنوية بالأشعة السينية RX.

المعقد:  $cis-[PtCl_2(Ph_2AsCH_2CH_2AsPh_2)].THF$  1-a

المعقد:  $cis-[PtCl_2(Ph_2AsCH_2CH_2AsPh_2)].CH_2Cl_2$  1-b

اصطناع أول معقد :  $trans-[PtCl_2(Pcy_3)_2]$  وتطبيق مختلف طرق التحليل  $RMN^{31}P$ , UV, IR و الطريقة الأهم هي الدراسة البنوية بالأشعة السينية RX.

اصطناع معقدات أخرى بمتفاعلات أخرى لم تستعمل من قبل مثل  $l^1HexaméthyleSilazane$ , SudanI

### الكلمات الدالة:

الكيمياء التنسيقية، معقدات البلاتين أحادية النواة، متفاعلات بالفوسفور، متفاعلات بالأرسنيك، طرق التحليل  $RMN^{31}P$ , UV, IR، التحفيز، الكيمياء اللاعضوية البيولوجية.

## Summary

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

This work is resumed to the synthesis of square planar complexes of platinum as a first stape, from the complexe of the start to obtain complexes with ligands not used.

Synthesis of the first complexe : the **cis-[PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>AsCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>AsPh<sub>2</sub>)]** , application of diffrent methodes of analyse RMN, UV, IR, and the most important diffraction of RX .

We obtain two structures :

complexe 1-a : le **cis-[PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>AsCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>AsPh<sub>2</sub>)].THF**

complexe 1-b: le **cis-[PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>AsCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>AsPh<sub>2</sub>)].CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**

Synthesis of the second complexe : the **trans-[PtCl<sub>2</sub>(Pcy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]**, application of diffrent methodes of analyse RMN of <sup>31</sup>P, UV, IR, and the most important diffraction of RX .

Synthesis of other complexes with other ligands not been used yet like the SudanI , and the HexaméthyleSilazane, ....

### Key words :

Coordination chemistry, manipulation under inert atmospher, mononuclear complexe of platinum, phosphine ligands, arsine ligands, analyse with RX,

RMN ( $^1\text{H}$ ) ( $^{31}\text{P}$ ), IR, UV, catalyse, bioinorganic chemistry.