

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

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

N° d'ordre:.....  
Série:.....

**MEMOIRE**

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTRE

**Thème**

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES COMPLEXES METALLIQUES DES  
DITHIOLE-1,2-THIONE-3 ET D'AUTRES MOLECULES SOUFREES**

**Par  
Boudraa NAOUEL**

Soutenu le : / / 2007

**Rapporteur :** Laifa

Univ. Mentouri Constantine

## SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE .....	01
CHAPITRE I: Etude théorique sur les complexes organométalliques	
I-1 Les complexes de coordination.....	06
I-1-1 Les métaux de transition.....	06
I-1-2 Les différents types de ligands .....	06
I-1-3 Classification des ligands selon Green.....	07
I-2 Stabilité des complexes organométalliques.....	11
I-3 Le principe base acide doux dur [HSAB] de Lewis.....	12
I-4 Complexes du mercure ( II ).....	14
I-5 Complexes du zinc ( II ).....	14
I-6 Complexes du cuivre ( II ).....	15
I-7 Nombre de coordination et structures de complexes.....	16
I-7-1 Coordinence 1,2 .....	16
I-7-2 Coordinence 3.....	16
I-7-3 Coordinence 4.....	17
I-7-4 Coordinence 5.....	18
I-7-5 Coordinence 6.....	19
I-7-6 Coordinence 7 à 12.....	19
I-8 Préparation des complexes organométalliques .....	20
I-9 Procédés de préparation .....	20
I-9-a A partir d'un sel métallique, d'un agent réducteur et d'un ligand.....	20
I-9-b A partir d'un métal et d'un ligand .....	21
I-9-c A partir d'un composé métallique et d'un ligand.....	22
CHAPITRE II: Synthèse et caractérisation des ligands soufrés	
II-1 Introduction.....	26
II-2 Synthèse des différents dithiole1,2 thione-3.....	26
II- 2-1 Préparation de la benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3.....	28
II-2-2 Préparation de la phényle-5 dithiole-1,2 thione-3.....	29
II-3 Réactivité des dithiolethiones .....	29
II-4 Conclusion.....	30

### CHAPITRE III : Etude structural du complexe $[\text{Hg}_2\text{I}_4(\text{benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3})_2]$

III-1 Introduction.....	33
III-2 Synthèse .....	33
III-3 Etude par spectroscopie infrarouge .....	35
III-4 Etude par spectroscopie RMN .....	35
III-5 Etude par diffraction des Rx.....	39
III-5-1 Conditions d'enregistrement et affinement de la structure.....	39
III-5-2 Description de la structure.....	42
III-6 Conclusion.....	47
III-7 Propriétés électriques du complexe $[\text{Hg}_2\text{I}_2(\text{benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3})_2]$ ...	48
.....	48
III-7-1 La résistivité.....	48
III-7-2 La constante diélectrique.....	49

### CHAPITRE IV : Etude structural du complexe $[\text{Hg}_2\text{Cl}_4(\text{benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3})_2]$

IV-1 Introduction .....	54
IV-2 Synthèse .....	55
IV-3 Etude par spectroscopie infrarouge .....	55
IV-4 Etude par spectroscopie RMN .....	56
IV-5 Etude par diffraction des Rx.....	58
IV-5-1 Conditions d'enregistrement et affinement de la structure.....	58
IV-5-2 Description de la structure.....	61
IV-6 Propriétés électriques.....	66
IV-7 Conclusion.....	67
IV-8 Etude comparative.....	68

### CHAPITRE V : Complexation de la benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3 avec le $\text{ZnCl}_2$ et le $\text{CuCl}_2$

V-1-1 Introduction.....	71
V-1-2 Synthèse... ..	71
V-1-3 Caractérisation du composé $\text{Zn}_x\text{Cl}_y(\text{benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3})_z$ .....	72
.....	72
V-1-3-1 Etude par spectroscopie infrarouge.....	72
V-1-3-2 Conclusion.....	73
V-2-2 Introduction.....	75

V-2-2 Synthèse.....	75
V-2-3 Caractérisation du composé $Cu_xCl_y(\text{benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3})_z$ .....	76
V-2-3-1 Etude par spectroscopie infrarouge.....	76
V-2-3-2 Conclusion .....	76
CHAPITRE VI : Comparaison de la réactivité de la benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3 avec les sels métalliques et les fers carbonyles.	
VI-1 Introduction.....	80
VI-2 Complexation des ligands.....	81
VI-2-1 Complexation par le $Fe_2(CO)_9$ .....	82
VI-3 Etude comparative.....	85
CHAPITRE VII : Partie expérimentale	
Partie expérimentale.....	88
CONCLUSION GENERALE.....	93
ANNEXES.....	95

## Introduction générale

Le développement de la chimie organométallique des éléments de transition, est beaucoup plus récent, cependant quelques composés organométalliques sont connus depuis plus d'un siècle comme les dérivés alcoylés du Zinc, du mercure et de l'arsenic. L'étude des composés organométalliques a souvent contribué d'une façon notable au développement à la fois pratique et théorique de la chimie. C'est ainsi que la préparation et l'étude des propriétés de l'iodure d'éthylzinc et de diéthylzinc conduisaient FRANKLAND (1853) [1] à établir le premier énoncé clair d'une théorie de la valence, dans laquelle il suggérait que chaque élément a une capacité de combinaison définie limitée. Récemment, la synthèse fortuite du ferrocène ( $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe(1951) et la détermination de sa structure l'année suivante, a grandement contribué à la compréhension de la liaison chimique. L'identification de la vraie nature des complexes a commencé par Alfred Werner qui est considéré comme le fondateur de la chimie de coordination.

Werner a montré que des molécules neutres étaient liées directement au métal afin que les sels complexes comme CoCl<sub>3</sub>.6NH<sub>3</sub> étaient correctement formulés [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> Cl<sub>3</sub><sup>-</sup>. Il a aussi démontré qu'il y avait des conséquences stéréochimiques profondes de la supposition que les molécules ou les ions (ligands) autour du métal occupaient des positions aux sommets d'un octaèdre ou d'un carré. Il a reçu le prix Nobel en 1913 pour ce travail [3]. Les études stéréochimiques de Werner ont été suivies plus tard par les idées de G.N. Lewis et N.V. Sidwick, qui ont proposé qu'une liaison chimique exige le partage d'un doublet électronique [4]. Cela a mené à l'idée qu'une molécule neutre avec une paire d'électrons (base de Lewis) peut donner ces électrons à un ion métallique ou un autre accepteurs d'électrons (acide de Lewis).

La plupart des composés organométalliques ont des propriétés physiques semblables à celles des composés organiques plutôt qu'à celles des composés inorganiques. Leurs propriétés chimiques varient beaucoup, leur stabilité thermique par exemple dépend nettement de leur composition chimique. Ainsi le tétraméthylsilane (Me<sub>4</sub>Si) reste inchangé après plusieurs jours à 500 °C, tandis que le tétraméthyltitane se décompose rapidement à la température ambiante. Ils présentent de même une large différence de stabilité cinétique à l'oxydation ; certains comme Me<sub>4</sub>Si, Me<sub>2</sub>Hg ne sont pas attaqués à la température ambiante par l'oxygène de l'air, tandis que d'autres (ex. Me<sub>3</sub>B, Me<sub>2</sub>Zn) s'enflamment spontanément.

Les complexes organométalliques et les complexes de coordination sont utilisés dans plusieurs domaines d'application et de ce fait un grand nombre de recherches ont été consacré à l'étude de ces composés. Ils sont utilisés comme, réactifs pour la synthèse organique, catalyseurs, modèles pour des catalyseurs hétérogènes, matériaux avec de nouvelles propriétés électriques (supraconducteurs, semi-conducteurs), optiques et magnétiques, médicaments. Il existe quelques exemples de composés organométalliques et de coordination présents dans les organismes vivants tels que la coenzyme B12, la chlorophylle, l'hémoglobine et les protéines bleues comme l'azurine.

Notre travail est basé essentiellement sur la préparation, l'étude structurale et l'étude des propriétés électriques de nouveaux complexes de la benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3. Ce ligand soufré hétérocyclique appartient à la famille des dithiole-1,2 thione-3 (DTT). Ces composés ont fait l'objet depuis plusieurs années de nombreuses investigations dans divers domaines d'application, inhibiteurs de corrosion [5], matériaux cathodiques pour accumulateur [6], et fongicides [7,8]. Récemment beaucoup d'études ont été consacrées à l'usage de ces composés comme médicaments antioxydants ou dans le traitement du cancer et d'autres maladies [9-13]. Ces propriétés thérapeutiques intéressantes ont incité des études électrochimiques pour une meilleure connaissance de leurs mécanismes d'action biologique [14-15]

En raison de leur richesse en atomes de soufre quelques dérivés des DTT ont été extensivement étudiés pour l'élaboration de nouveaux matériaux conducteurs ou supraconducteurs d'où ces propriétés viennent essentiellement des interaction S...S [16].

La chimie de coordination de ces composés soufrés est récente, l'action des métaux de transition sur les dithiole-1,2 thione-3 a été élaborée depuis plusieurs années, par exemple des réactions des divers dithiole-1,2-thione-3 avec du titane(III), de l'antimoine(V) et (III), du bismuth(III) et de l'étain(IV) ont été étudiées par F. Petillon et *al* [17] et des complexes ont été isolés. D'autres composés de coordination du nickel avec les dithiole-1,2-thione-3 ont été préparés [18]. Cependant les informations sur l'environnement du métal et les propriétés de coordination du ligand semblent insuffisantes.

Plus récemment des complexes d'un ligand de cette classe 4,5éthylènedithio-1,3-dithiole-2-thione ( $C_5H_6S_5$ ) ont été préparés et caractérisés cristallographiquement  $C_5H_6S_5CuI$ ,  $(C_5H_6S_5)_2PdI_2$  trois complexes d'argent(I) un complexe de cuivre(I) et un complexe de mercure(II). [19]

Nous présentons dans le premier chapitre une étude théorique sur les complexes organométalliques, dans le chapitre deux la synthèse et caractérisation de quelques dithiolethiones, dans les chapitres trois et quatre l'étude des complexes  $[Hg_2I_4(benzo-4,5$

dithiole-1,2 thione-3)<sub>2</sub>] et [Hg<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3)<sub>2</sub>]. La complexation de la benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3 avec les sels des métaux Zn(II), Cu(II) et la comparaison de la réactivité de ce ligand soufré vis-à-vis les sels métalliques avec celle vis-à-vis les sels carbonyles sera présentée dans les chapitres cinq et six, enfin on terminera par une conclusion générale.

## Bibliographie

- [1]- J.L. Wardell, Ed., *Organometallic Compounds of Zinc Cadmium and mercury*, Chapman and Hall, London, (1985).
- [2]- M. Rosenblum.—*Chemistry of the Iron Group Metallocenes, Part I*, Wiley, New York et Londres., (1965).
- [3]- S. M. Jørgensen, *Z. Anorg. Chem.*, 5 (1893) 147; 19 (1899) 109.
- [4]- B. Douglas, D. McDaniel, J. Alexander. *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*. John Wiley and Sons (1994).
- [5]- R.L. Martin et E.W. Purdy, Brevet US 4339349 A, 13 Juillet 1982.
- [6]- a) K.P. Stiehl, H. Viola, K. Wiesener, R. MAYER, H. Brueckner et W. Schneider, Brevet DD 242909 A1, 11 Février 1987.  
b) .P. Stiehl, H. Viola, K. Wiesener, R. MAYER, H. Brueckner et W. Schneider, Brevet DD 241978 A1, 7 Janvier 1987.
- [7]- a) B. Buathier et J. Moyne, Brevet FR73/24301, 27 Juin 1973.  
b) T. Sugino et S. Matsuoka, Brevet JP 75123811, 29 Septembre 1975.
- [8]- Fernando A. Giannini, Mario L. Aimar, Maximiliano Sortino, Roxana Gomez, Alejandro Sturniollo, Americo Juarez, Susana Zacchino, Rita H. de Rossi, Ricardo D. Enriz, *Il farmaco* 59 (2004) 245–254
- [9]- Y.Y. Maxuitenko, A.H. Libby, H.H. Joyner, T.J. Curphey, D.L. MacMillan, T.W. Kensler, B.D. Roebuck, *Carcinogenesis* 19 (1998) 1609.
- [10]- T.W. Kensler, J.D. Groopman, T.R. Sutter, T.J. Curphey, B.D. Roebuck, *Chem. Res. Toxicol.* 12 (1999) 113.
- [11]- M.S. Levi, R.F. Borne, J.S. Williamson, *Curr. Med. Chem.* 8 (2001) 1349.
- [12]- S. Lam, C. Macaulay, J.C. Leriche, Y. Dyachkova, A. Coldman, M. Guillaud, E. Hawk, M.O. Christen, A.F. Gadzar, *J. Natl. Canc. Inst.* 94 (2002) 1001.
- [13]- O. Gaudin, French Patent 941,543 (1949), US Patent 2,556,963 (1951), and 2,688,620 (1954).
- [14]- Marie-Laurence Abasq, Jean-Louis Burgot, André Darchen, Séverine Dervout, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 537 (2002) 145-150.
- [15]- Jean-Louis Burgot, André Darchen, Mokhtar Saïdi, *Electrochimica Acta* 48 (2002) 107-112.



- [16] a) Pullen A, Olk RM *Coord Chem Rev* 188 (1998) 211  
b) Kato R *Chem Rev* 104(2004) 531
- [17]- *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* Volume 37, Issue 9 , September 1975,  
Pages 1863-1870
- [18]- François Yves Petillon and Jacques Emile Guerchais *Can. J. Chem./Rev. can.chim.* 49(15): 2598-2604 (1971)
- [19]- a)-J. Dai, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, M. Maekawa, Y.Suenaga, Y. Ohno, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 2363.  
b)- J. Dai, M. Munakata, T. Kuroda-Sowa, Y. Suenaga, L.P. Wu, M.Yamamoto, *Inorg. Chim. Acta* 255 (1997) 163.  
c)- J. Dai, M. Munakata, L.P. Wu, T. Kuroda-Sowa, Y. Suenaga, *Inorg. Chim. Acta* 258 (1997) 65  
d)- J. Dai, M. Munakata, G.Q. Bian, Q.F. Xu, T. Kuroda-Sowa, M.Maekawa, *Polyhedron* 17 (1998) 2267.

## I-1 Les complexes de coordination : [1]

Un complexe de coordination est un édifice moléculaire constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre d'atomes, de molécules neutres ou d'ions donneurs d'électrons, appelés ligands. Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands.

### I-1-1 Les métaux de transition : [2]

Les éléments de transition présentent une configuration électronique incomplète de la sous-couche de valence d. Avec un esprit plus large, nous considérons aussi les éléments qui forment des composés, répondant aux mêmes conditions. Ceci inclut donc les métaux Cu, Ag, Au. Puis dans un sens très large, par simple similitude physique, le groupe 12, Zn, Cd, Hg peuvent être considérés un peu comme des métaux de transition sans vraiment l'être.

Tous ces éléments ont certaines propriétés générales en commun :

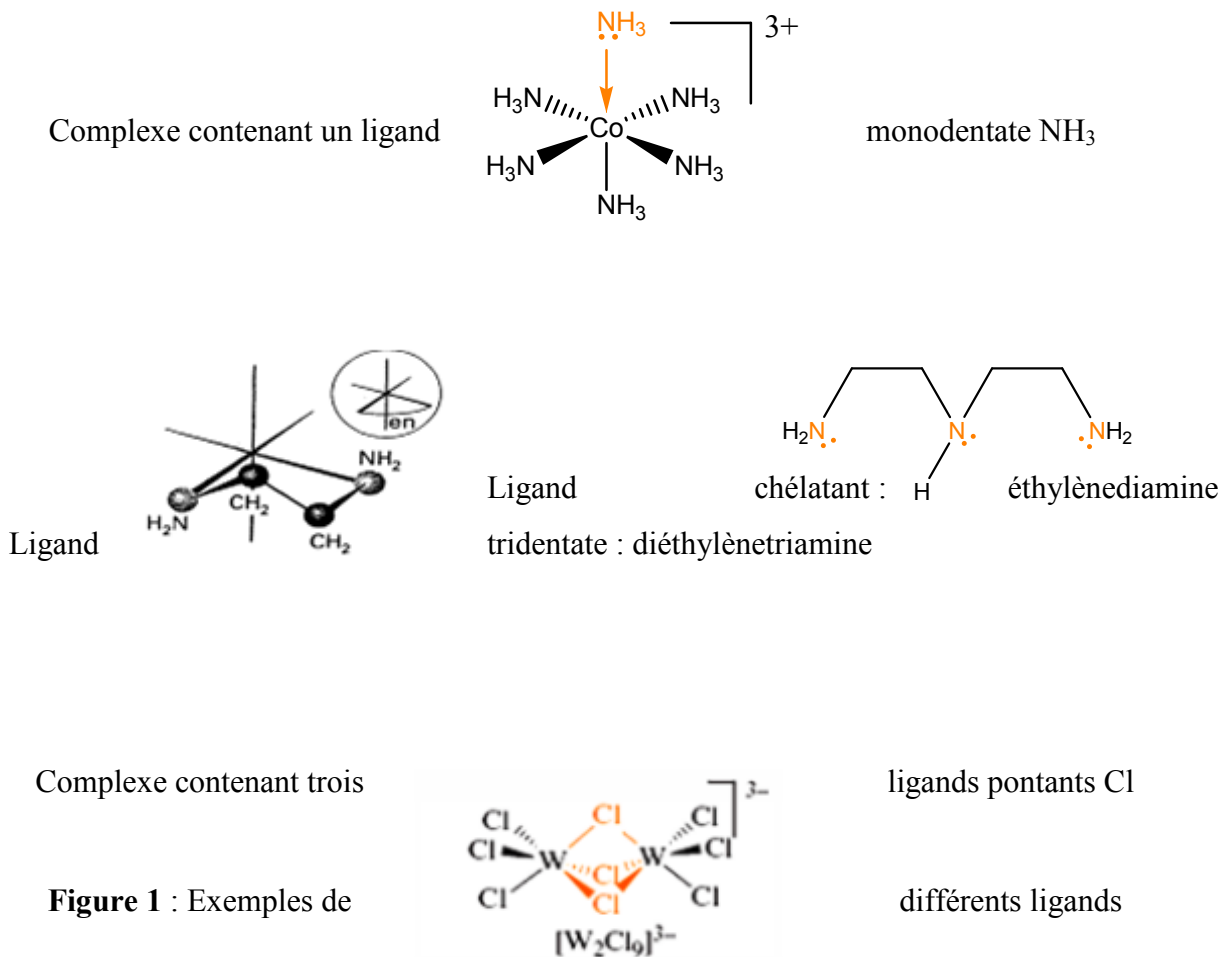
- ▶ Ce sont tous des métaux, relativement durs, ont des températures de fusion et d'ébullition élevées, conduisent la chaleur et l'électricité.
- ▶ Ils forment des alliages les uns avec les autres ainsi qu'avec les autres métaux.
- ▶ Ils peuvent former des ions avec une grande variété d'états d'oxydation.
- ▶ En raison de leur structure électronique ils forment de nombreux ions et complexes colorés.
- ▶ À cause de leur couche externe partiellement remplie, ils forment au moins quelques composés paramagnétiques.

Les métaux auxquels nous nous sommes intéressés dans ce travail sont le cuivre, le zinc et le mercure.

### I-1-2 les différents types de ligands:[3]

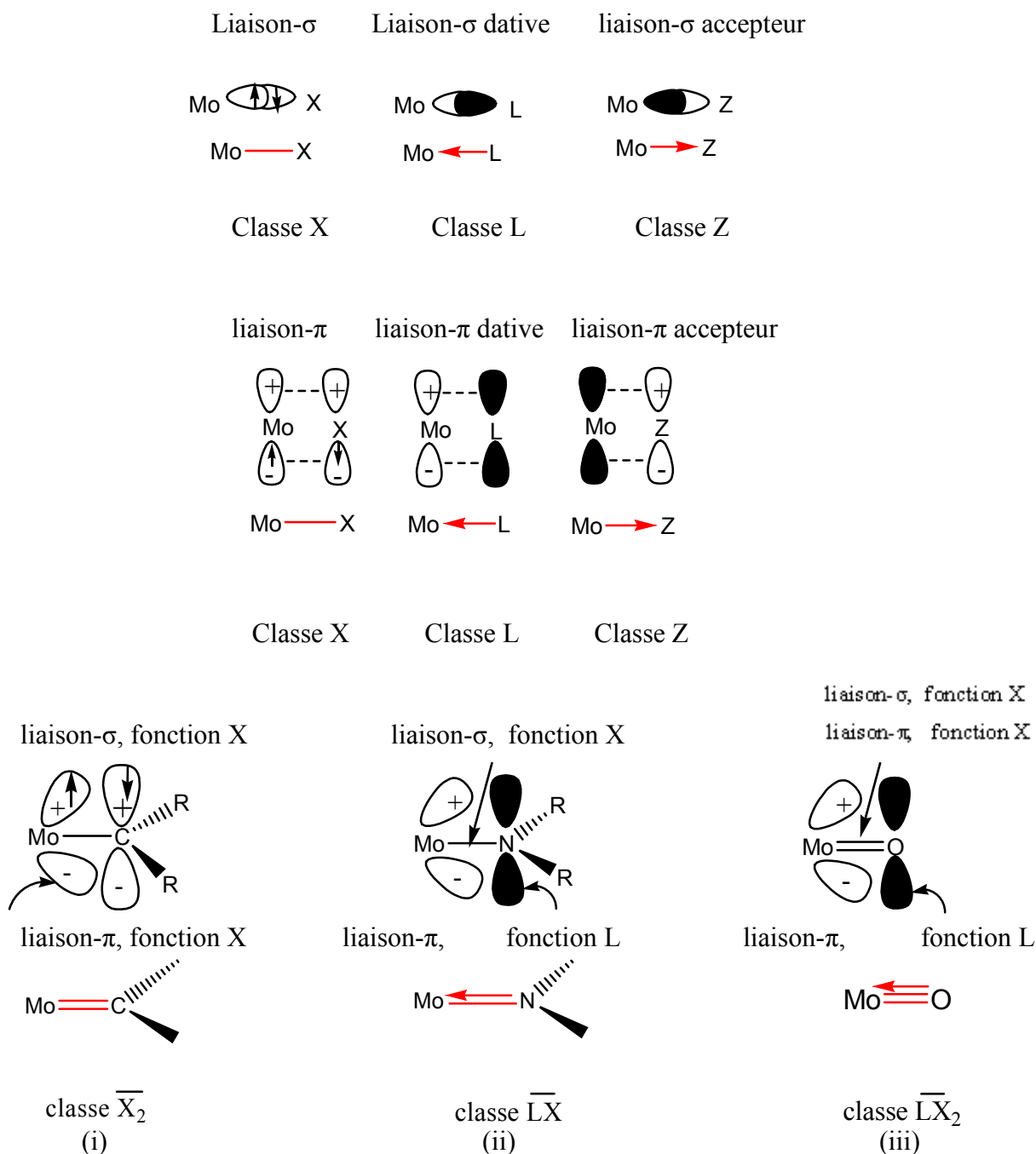
La majorité des ligands sont des anions ou des molécules neutres qui peuvent être considérés comme des donneurs des doublets d'électrons. Les ligands courants sont  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $CN^-$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $CH_3OH$  et  $OH^-$ . Lorsque des ligands comme ceux-ci donnent un doublet d'électrons à un seul atome métallique ils sont nommés *monodentates*, le complexe  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  et d'autres complexes comme  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[Pt(Cl)_4]^{2-}$ ,  $Fe(CN)_6^{3-}$  ne contiennent que des ligands monodentates  $NH_3$ ,  $Cl^-$  et  $CN^-$ . Les ligands contenant deux atomes dont chacun d'entre eux peut simultanément former une liaison en cédant deux électrons à un seule

ion métallique sont *bidentates chélatant*, comme l'éthylènediamine  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-H}_2\text{N}$  (en). Lorsque le ligand est attaché par trois liaisons ou plus il s'agit d'un ligand tridentate (diéthylènetriamine), tétradentate et ainsi de suite généralement polydentate. Les ligands peuvent également servir comme ponts entre plusieurs atomes métalliques, par exemple le complexe  $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$  qui contient trois atomes de chlore pontants.



**I-1-3-Classification des ligands selon Green [4,5]** : Le formalisme de M.L.H.Green est basé sur le nombre d'électrons et le nombre de valence et ramène tous les ligands à seulement trois types L, X et Z. les ligands du type L sont des ligands neutres à nombre pair d'électrons, apportent deux électrons appariés au métal, et ne modifient pas le nombre de valence de ce dernier. Leur dissociation du complexe avec les électrons de la liaison conduit à des molécules neutres. Un ligand du type X est à nombre impair d'électrons, apporte un électron au métal et modifie le nombre de valence de celui-ci d'une unité. La dissociation d'un ligand X du complexe avec les électrons de liaison conduit à des fragments anioniques. Les ligands du type Z sont des acides de Lewis. Le métal leur apporte deux électrons appariés, ce type de ligands modifie le nombre de valence du métal de deux unités. Pour illustrer le

développement et l'utilisation de sa méthode de classification, GREEN a utilisé des exemples de la chimie du Mo dont ont pris un exemple pour illustrer la nature de la liaison métal-ligand selon cette classification figure 2. Tous ces exemples sont pour les ligands monodentates.



**Figure 2** : Relation entre la nature de la liaison molybdène-ligand et la classe du ligand

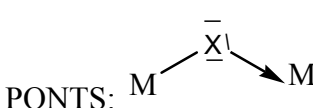
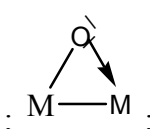

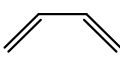
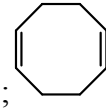
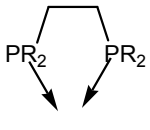
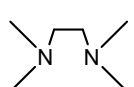
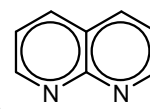
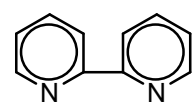
Les deux premières lignes sont des exemples de ligands monofonctionnels (se coordinent au métal par une seule fonction L ou X ou Z), la troisième ligne montre des exemples de ligands polyfonctionnels (se coordinent au métal par plus d'une fonction :  $X_2$ , LX,  $LX_2$ ). (i) seules les orbitales de la fonction X- $p_\pi$  sont représentées, (ii) seules les orbitales de la fonction L- $p_\pi$  sont représentées, (iii) seules les orbitales de la fonction Z- $p_\pi$  sont représentées.

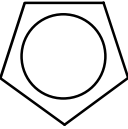
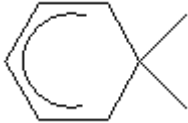
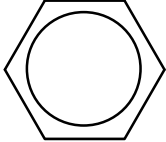
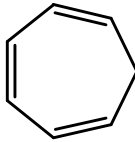
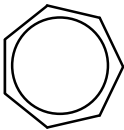
Les ligands polydentates peuvent être variés dans la manière dont ils se coordinent au métal. Par exemple le cyclopentadiényle peut se lier soit par un mode  $\eta^1$  (par un seul atome),  $\eta^3$  (par trois atomes), ou  $\eta^5$  (par cinq atomes). Toutefois il est nécessaire de vérifier la structure du système métal-ligand avant d'attribuer la classe du ligand. En effet dans certains cas non seulement les données structurales mais les données spectroscopiques magnétiques et physiques peuvent être nécessaires pour identifier la classe d'un ligand sans ambiguïté.

Le formalisme de GREEN est en particulier utile pour analyser les réactions fondamentales qui se produisent dans la sphère de coordination du métal dont la connaissance est nécessaire pour la conception de nouveaux complexes organométalliques et la prévision de leur utilisation dans la synthèse organique. Le tableau ci-dessous présente le classement de quelques ligands selon GREEN.

Tableau 1 : Classement des ligands selon GREEN

Electrons	ligand	formalisme
0	$BF_3$ , $CH_3$ , $AlCl_3$ , $SO_2$ , $H^+$	Z
1	H, $CH_3$ , -alkyle, -Ph, -aryle, $-CH=CH_2$ , $-C=CR$ , -CN, -COR- $\eta^1$ - $C_5H_5$ , $\eta^1$ - $C_3H_3$ , -F, -Cl, -Br, -I, - $SO_2R$ , -SCN, -OR, -NCO, - $ONO_2$ , $NR_2$ , - $PR_2$ , $AsR_2$ , $N_3$ , NO, - $SiR_3$ , $SnR_3$ , $GeR_3$ , - $Mn(CO)_5$ , - $Co(CO)_4$ , $AuPR_3$	X
	-S-S, - $SCH_2CH_2S$ , $-O_2^-$ , $-CO_3$ , $-SO_4^-$ , $=CR_2$ ,	$X_2$

2	$=NR, =O, =S$  $OH_2, OR_2, THF, DMSO, NR_3, PR_3,$ $P(OR_3), AsR_3, : CO, :CNR, :NCR, :CR_2,$ $CH_2=CH_2$	L
3	$\equiv C-R, \equiv N$  $\cdot NO, \cdot NR_2$  $\eta^2-acac, \eta^3-C_3H_5$  $\eta^2-O_2C-R, \eta^2-S_2C-NR_2,$  PONTS:  ;  ;	$X_3$           $XL$
4	   ;  =COD ;   Diamines, bipyridines   ;  ; 	$X_2L$           $L_2$

5	Diényle:  ( $\eta^5\text{C}_5\text{H}_5$ ou Cp);   $\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7$	XL <sub>2</sub>
6	Arènes:    cyclopentatriène	X <sub>2</sub> L <sub>2</sub>
7	 cyclopentatriényle	XL <sub>3</sub>
8	EDTA ; $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)_2 \end{array}$	L <sub>2</sub> X <sub>3</sub>

## I-2 Stabilité des complexes organométalliques :[6-7]

La plupart des complexes organométalliques stables ou isolables possèdent, dans la couche de valence, 18 électrons apportés par le métal et les ligands, ce qui correspond à la structure électronique d'un gaz rare. Toutefois de nombreux complexes ou intermédiaires réactionnels à 16 et même 14 électrons ont été observés ou caractérisés. A gauche du tableau périodique, pour le Scandium et Titane, Les orbitales 3d sont d'énergie plus élevée que celles des orbitales 4s et 4p, et pour les éléments à l'autre extrémités de la période : Ni, Cu et Zn, les orbitales 3d sont d'énergie trop faible pour que leurs électrons soient des électrons de valence. La contribution des orbitales 3d à la liaison métal-ligand sera peut 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 sont privilégiés les complexes du Ti(IV), ou du Co(I) et du Ni(II) à 16 électrons et du cuivre(I) à 14 électrons.

Les études des spectres électroniques des complexes des métaux de transition ont montré que pour des complexes analogues, la différence d'énergie  $\Delta$  augmente de 30 % environ de la première à la seconde série de transition et de la même quantité de la seconde à la troisième. Des mesures qualitatives de « stabilité », par exemple les températures de décomposition, semblent en accord, dans certains cas du moins, avec l'hypothèse selon laquelle les composés organométalliques de la troisième série de transition seraient plus stables que les complexes correspondants de la première ou de la seconde série.

La stabilité thermodynamique des complexes formés par de différents métaux suit des modes réguliers, comme ceux impliquant les effets du volume et la charge, des facteurs qui déterminent la puissance de l'acidité de Lewis d'un ion métallique. Cependant les métaux montrent des différences prononcées dans leurs tendances à former les complexes avec les différents atomes des ligands.

L'approche la plus récente de classification des interactions ion métallique-ligand est fondée sur le concept d'acides et bases durs et mous, souvent noté HSAB (hard and soft acids and bases)

### **I-3 Le principe base acide doux dur [HSAB]: [1-8-9]**

Présenté par Ralph Pearson dans les dix-neuf années 60 tôt comme tentative d'unifier la chimie inorganique et organique de réaction.

D'après la définition de Lewis des acides et des bases qui sont respectivement des accepteurs et des donateurs d'électrons, les cations sont des acides durs ou mous, tandis que les ligands sont des bases dures ou molles – soit HSAB. L'expérience montre, d'une manière générale, que les complexes les plus stables sont ceux qui contiennent des acides durs avec des bases dures et des acides mous avec des bases molles.

Les acides durs : sont caractérisés par une faible électronégativité ( $\chi$ ) de l'atome donneur, une valeur entre 0.7 et 1.6 est caractéristique des acides durs, ils sont relativement petits, relativement chargés ( $\geq 3+$ ). Les ions les plus chargés du côté gauche du bloc d,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , et  $\text{Al}^{3+}$  sont des exemples d'acides durs.



Les bases durs : sont caractérisées par un atome donneur petit, ayant une électronégativité ( $\chi$ ) très élevée (entre 3.4 et 4) ces deux facteurs implique un nuage électronique non polarisable de l'atome donneur. Les deux seuls atomes donneurs avec des électronégativités dans l'éventail spécifié sont l'oxygène et le fluor. Donc les bases dures sont ceux dont l'atome donneur est soit O ou F. Des exemples de bases durs sont  $O^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $OH_2$ ,  $CO_3^{2-}$  et  $PO_4^{3-}$ .

Les acides mous : sont caractérisés par un atome donneur: Gros, ayant une électronégativité ( $\chi$ ) intermédiaire jusqu'à élevée (entre 1.9 et 2.5) et faiblement chargé (+1, +2). Des exemples d'acides doux incluent  $Cu^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Au^+$ ,  $Ag^+$ , et  $Pb^{2+}$ , ces métaux sont tous rassemblés dans la même région du tableau périodique.

Les bases molles : sont caractérisées par un atome donneur dont l'électronégativité est intermédiaire à élevée (2.1-3.0), le volume est grand menant à la polarisabilité. Les exemples de bases molles sont  $S^{2-}$ ,  $PEt_3$ ,  $RSe^-$ ,  $I^-$ , et  $Br^-$ , ceux-ci se trouvent dans les groupes 15-17 dans les périodes avec  $n \geq 3$ .

En plus des deux catégories fondamentales "dur" et "doux", deux catégories supplémentaires sont utilisées :

Les acides limites : qui sont intermédiaires entre acides durs et doux. Donc ils ont tendance à avoir une charge moins faible et un volume un peu plus grand que les acides durs, et plus chargé et un volume un peu plus petit que les acides doux. Les ions  $2+$  du bloc d, tel que  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , et  $Zn^{2+}$ , sont des acides limites.

Les bases limites : qui sont intermédiaires entre les bases dures et molles. Elles ont tendance à être plus grosses et moins électronégatives que les bases dures, plus petites, et plus électronégatives que les bases molles. Les bases dont l'atome donneur est N ou Cl tel que  $NH_3$ ,  $Cl^-$ ,  $RCl$ , et la pyridine sont des bases limites.

Pour étudier la réactivité des dithioéthiones avec les différents métaux des transition nous avons choisi d'après la classification de PEARSON un acide mou  $Hg^{2+}$  et deux acides limites  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ .

**Acides durs**

	Na <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Be <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
Ca <sup>2+</sup>	Mo <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Sc <sup>3+</sup>
In <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup>
Zr <sup>4+</sup>	U <sup>4+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	Sn <sup>4+</sup>	

**Acides limites**

Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
Pb <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Sb <sup>3+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Ir <sup>3+</sup>
Ru <sup>2+</sup>				

**Acides mous**

Cu <sup>I</sup>	Ag <sup>+</sup>	Au	Pt <sup>I</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
Pd <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pt <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pt <sup>3+</sup>

**Figure 3** : Classification de quelques métaux selon Pearson**I-4 Complexes du mercure (II):**

Le mercure (II) a une grande tendance à former des complexes, et les nombres de coordinations caractéristiques et les arrangements stéréochimiques sont la coordination deux linéaire, et quatre tétraédrique. La coordination octaédrique est moins courante, peut de complexes de coordinence trois et cinq sont également connus.

Le mercure forme des composés organométalliques MR<sub>2</sub> avec une géométrie linéaire, il semble qu'il y a un caractère covalent considérable dans les liaisons mercure-ligand, spécialement dans les composés de coordinence 2. Plus de ligands peuvent être ajouté aux molécules linéaires HgX<sub>2</sub> pour donner des complexes tétraédriques, mais les deux ligands ajoutés seront faiblement liés au métal. Le Hg(II) montre une préférence marqué pour les ligands S plus que pour les ligands O, en effet le nom mercaptan pour les thiols (RSH) est parvenu de l'affinité du mercure pour le soufre. Des composés comme [Hg<sub>2</sub>(SPh<sub>3</sub>)]<sup>-</sup> et [Hg<sub>2</sub>(Sme)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> sont bien établis [10]. Les dithiocarbamates du mercure(II)[11], des exemples : Hg(Et<sub>2</sub>dtc)<sub>2</sub> et des espèces plus compliquées comme [Hg<sub>5</sub>(Et<sub>2</sub>dtc)<sub>8</sub>]<sup>2+</sup> sont également connus.

**I-5 Complexes du Zn(II) :**

Le Zinc(II) forme des composés avec une coordination quatre tétraédrique, avec peu d'exemples avec des nombres de coordinations élevés. Il forme également des composés organométalliques ZnR<sub>2</sub> linéaires.

Les ligands soufrés sont spécialement importants pour ce métal, ils ont été largement étudiés d'une part à cause de l'importance biologique de ce métal, d'autre part à cause de l'utilisation des dithiocarbamates du Zn et les composés relatifs comme accélérateurs de la vulcanisation du caoutchouc par le soufre. Les dithiocarbamates  $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$ , et les phosphorodithioates comme  $\{\text{Zn}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]_2\}_2$ ,  $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{PR}_2)_3]^-$ , et  $\text{Zn}_4\text{O}[\mu\text{-S}_2\text{P}(\text{or})_2]_6$  sont antioxydants [12]. Les thiolates de plusieurs types sont connus  $\text{Zn}(\text{Ph})_2$ ,  $[\text{Zn}(\text{Ph})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Zn}_4\text{Cl}_2(\text{SPh})_8]^{2-}$  [13].

### 1-6 Complexes du cuivre(II) [14,15]

Le cuivre(II) se trouve dans les sels et les complexes les plus stables du cuivre dans l'état solide et en solutions. Les complexes du cuivre(II) sont habituellement plans carrés, cependant il y a souvent deux ligands supplémentaires ou des molécules des solvants à des distances légèrement plus grandes-un au-dessus et un au-dessous du plan des quatre ligands les plus proches.

La configuration  $d^9$  fait du  $\text{Cu}^{\text{II}}$  un sujet d'une distorsion de Jahn-Teller s'il est placé dans un environnement avec une symétrie cubique 'octaédrique régulier ou tétraédrique'. Et cela a des effets profonds sur toutes ses stéréochimies. Avec une seule possible exception mentionné ci-dessous il n'est jamais observé dans ces environnements réguliers. Quand la coordinence est 6 'l'octaèdre' est rigoureusement distordu, comme indiqué par les données dans le tableau 3.

Tableau 2 : stéréochimie de quelque composés du cuivre(II)

Composé	Distances (Å°)
$\text{CuCl}_2$	4Cl à 2.30, 2Cl à 2.95
$\text{CsCuCl}_3$	4Cl à 2.30, 2Cl à 2.65
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2O à 2.01, 2Cl à 2.31, 2Cl à 2.98
$\text{CuBr}_2$	4 Br à 2.40, 2 Br à 3.18
$\text{CuF}_2$	4 F à 1.93, 2F à 2.27
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]$ dans $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4N à 2.05, 1O à 2.59, .O à 3.37.
$\text{K}_2\text{CuF}_4$	2 F à 1.95, 4 F à 2.08

## I-7 Nombre de coordination et Structures des complexes :

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. Les coordinences les plus courantes sont 4 et 6, mais les études structurales montrent que la coordinence peut aller de 2 jusqu'à 12.

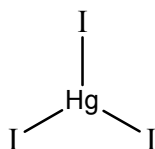
### I-7-1 Complexes de coordinence 1,2 [16]

Les complexes de coordinence 1 sont rares. Ce n'est que récemment que deux complexes ont été décrits, ces composés sont des complexes organométalliques de cuivre et d'argent avec un ligand possédant trois groupements phényle liés symétriquement à un phényle central, lui-même lié au métal à travers un autre carbone du cycle phényle : 2,4,6-triphénylphénylcuivre et -argent.

La coordinence 2 implique une géométrie linéaire, il est probablement possible d'obtenir des exemples de composés couvés. Cette coordinence est observée pour les atomes centraux avec la configuration électronique  $d^{10}$ , c'est-à-dire Cu(I), Ag(I), Au(I), Hg(II). L'exemple le plus connu est l'ion complexe formé par la dissolution d'un sel d'argent dans une solution aqueuse d'ammoniac,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ .  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $[\text{CuCl}_2]^-$  sont d'autres exemples de cette coordinence.

### I-7-2 Les complexes de coordinence 3 [17]

Cette coordinence correspond à une géométrie triangulaire plane ou à une géométrie pyramidale. Dans le second cas trois orbitales participent à la formation des liaisons métal-ligand et la quatrième orbitale est occupé par une paire électronique libre apparemment, la coordinence 3 est observé principalement dans les ions métalliques ayant de bas degrés d'oxydations, liés à des ligands volumineux. Les exemples de cette coordinence ne sont pas nombreux, l'anion  $[\text{HgI}_3]^-$  étant peu être un des mieux caractérisés. Dans cet anion les ions iodure sont disposés aux sommets d'un triangle équilatéral légèrement déformé dont l'atome de mercure se trouve au centre. D'autres exemples de coordinence trois dans la chimie des métaux de transition sont le complexe de fer(III)  $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ , le composé de chrome similaire, et le complexe formé lorsque les halogénures de cuivre(I) sont dissous dans une solution de thiourée  $[\text{Cu}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_3]$ . Bien que ceux-ci possèdent en générale une coordination plane autour du métal, dans quelques exemples, l'ion métallique se trouve légèrement en dehors du plan.

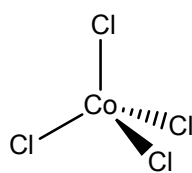


**Figure 4** : Exemple de coordinence 3 l'anion  $[\text{HgI}_3]^-$

### I-7-3 Coordinence 4 [18]

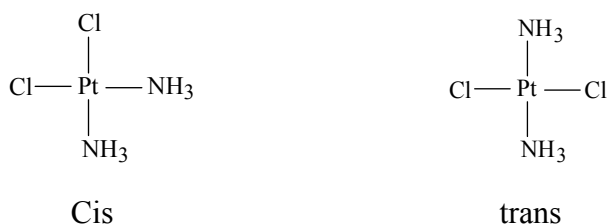
La coordinence 4 est très courante. Les complexes avec la coordinence 4 présentent deux arrangements des ligands possibles : tétraédrique ou carrée. La disposition tétraédrique de ligands est fréquente, on la trouve à la fois pour les métaux de transition et les autres éléments. Les complexes des métaux de transition dans leurs plus hauts degrés d'oxydation sont souvent tétraédriques et également souvent anioniques, 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  $[\text{FeCl}_4]^-$  et le chlorure de cobalt(II) donne l'ion bleu  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$

L'arrangement tétracoordiné dans lequel les ligands se trouvent sur les arêtes d'un carré (complexes plan-carrés), se trouve presque uniquement dans les complexes des métaux de transition. Cet arrangement 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 exemples les anions  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  et  $[\text{AuF}_4]^-$ .



**Figure 5** : Exemple de géométrie tétraédrique l'ion  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$

Le complexe,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ , peut présenter deux géométries en tenant compte des positions des ligands autour de l'atome central : dans la géométrie *cis* les mêmes ligands sont placés sur le même côté du carré et dans la géométrie *trans* les mêmes ligands occupent les positions diamétralement opposées.



**Figure 6** : Exemple de géométrie plan carré le complexe  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

#### I-7-4 Coordinence 5 [19]

De nombreux exemples de coordinence cinq ont été mis en découvert et il est clair à présent que cette coordinence est beaucoup plus fréquente qu'on ne le pensait. Bien que dans la pratique, elles soient souvent déformées, il existe deux structures pentacoordinées idéales, la bipyramide trigonale et la pyramide à base carrée. Ces deux structures sont énergiquement similaires il semble qu'il n'y a aucune méthode générale pour prévoir laquelle sera adoptée par un complexe donné. La faible différence d'énergie entre les deux géométries de coordinence cinq a été démontrée dans la structure cristalline du composé  $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  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  $[\text{Cu}(\text{bpy})\text{I}]^+$  sont des exemples de structures bipyramides trigonales. Les exemples d'anions sont  $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ ,  $[\text{SnCl}_5]^-$  et  $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ .

L'exemple peut-être le plus connu de pyramide à base carrée est le bisacétylacétonvanadyle,  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ . D'autres exemples de complexes pyramides à base carrée sont  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ ,  $[\text{InCl}_5]^{2-}$ ,  $[\text{TlCl}_5]^{2-}$ . 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.



**Figure 7** : Exemple de coordinence 5 :

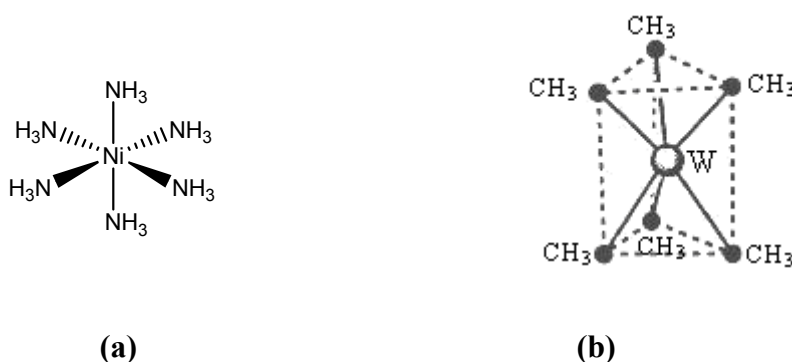
(a) Géométrie bipyramide trigonal complexe  $[\text{CuCl}_5]^{3-}$

(b) Géométrie pyramide à base carrée complexe  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$

**I-7-5 Coordination 6 [20]**

La majorité des composés de coordination que l'on rencontre sont hexacoordinés, la structure adoptée étant celle d'un octaèdre régulier ou légèrement déformé. 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.  $[\text{Al}(\text{acac})_3]$ ,  $[\text{InCl}_6]^{3-}$  et  $[\text{PCl}_6]^{3-}$  sont des exemples de complexes octaédriques des éléments des groupes principaux.

La géométrie trigonale prismatique est observée dans quelques complexes possédant des ligands soufrés comme  $[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3]$ . L'exemple le plus notable de cette forme de coordination six est le complexe  $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$  ; Alors que tous les complexes  $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{n+}$  sont octaédriques.



**Figure 8** : Exemple de coordination 6

(a) Géométrie octaédrique complexe  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

(b) Géométrie trigonale prismatique complexe  $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$

**I-7-6 Coordinences 7 à 12 [21]**

Les coordinences plus élevées que 6 se rencontrent rarement parmi les éléments de la 4<sup>ème</sup> période (rayon ionique petit) ; par contre on les trouve plus souvent parmi les éléments placés plus bas dans la classification périodique, avec un rayon ionique plus grand. C'est le cas des lanthanides et des actinides qui peuvent atteindre la coordination 12. Un exemple de coordination sept est le complexe  $\text{Na}_3[\text{ZrF}_7]$  dont l'anion a la structure d'une bipyramide pentagonale, mais dans  $(\text{NH}_4)_3[\text{ZrF}_7]$  il possède la structure d'un prisme trigonale où le septième ligand occupe une face rectangulaire. Deux exemples de complexes de coordination huit sont  $[\text{Zr}(\text{acac})_4]$  est un antiprisme carré et  $[\text{Zr}(\text{ox})_4]^{4-}$  est un dodécaèdre. L'exemple le plus spectaculaire de coordination neuf est celui de l'anion  $[\text{ReH}_9]^{2-}$  qui adopte une structure fréquente pour la coordination 9, un arrangement trigonale prismatique de six ligands ; chacune des trois faces rectangulaires étant occupée par un ligand supplémentaire.

Bien que des exemples existent, les coordinences de 10 et plus sont relativement rares. De plus, il semble que le concept de géométrie de coordination devienne alors moins applicable. En effet, alors que des géométries idéales peuvent être identifiées, la plupart des structures réelles présentent des déformations et il peut alors être quelque peu arbitraire d'affirmer que telle structure réelle dérive de telle structure idéale.  $K_4[Th(O_2CCO_2)(H_2O)_2] \cdot 2 H_2O$  est un exemple de coordinence 10,  $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ ,  $[Pr(naph)_6]^{3+}$  sont des exemples de coordinence 12.

### **I-8 préparation des complexes organométalliques :**

La stabilité thermique de nombreux composés organométalliques des éléments de transition est plutôt faible, la plupart se décompose entre 100 et 200°C et certains même à une température égale ou inférieure à la température ambiante. Il est donc nécessaire d'utiliser des conditions de température aussi douces que possible. Les composés organométalliques sont également instables vis-à-vis de l'oxygène. La sensibilité vis-à-vis de l'oxygène est généralement plus grande en solution qu'à l'état solide, de sorte que les réactions faisant intervenir des composés organométalliques doivent nécessairement se faire en l'absence d'oxygène. Pour cela, il faut travailler soit sous vide, soit sous atmosphère inerte, sous azote ou argon.

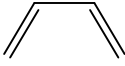
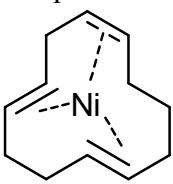
### **I-9 Procédés de préparation**

#### **I-9-a** *A partir d'un sel métallique, d'un agent réducteur et un ligand*

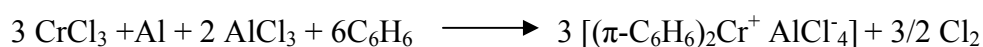
Le métal dans un halogénure métallique se trouve dans un état d'oxydation formel plus élevé que dans le composé organométallique désiré. Dans ce cas il faut ajouter un agent réducteur au milieu réactionnel. C'est un principe général pour la préparation de tous les complexes où le métal est dans un bas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



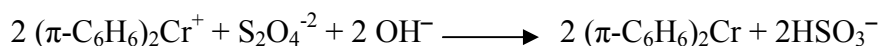
Tableau 3 : Exemples de préparation [22]

Sel métallique	Agent réducteur	Ligand	Produit
MnCl <sub>2</sub>	Ph <sub>2</sub> CO <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	CO/100 atm. 150 °C	Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>
CrCl <sub>3</sub>	Zn/Hg	CO	Cr(CO) <sub>6</sub>
CrCl <sub>3</sub>	Al(AlCl <sub>3</sub> )	Benzène	(π-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sup>+</sup>
FeCl <sub>3</sub>	RCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> MgX	Oléfine	complexe oléfine Fe <sup>0</sup>
NiCl <sub>2</sub>	R <sub>3</sub> Al		
(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> PtCl <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	Oléfine	Pt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> oléfine

La réduction d'un sel métallique par l'aluminium et le trichlorure d'aluminium en présence d'un hydrocarbure aromatique, constitue la plus générale des méthodes connues pour la préparation des complexes bis- $\pi$ -arinique [23]. Fischer et Hafner l'ont utilisée pour la première fois pour synthétiser des complexes bis- $\pi$ -arène-chrome (réduction de Fridel et Crafts, selon le procédé de Fisher).



Le cation obtenu est rapidement réduit en bis- $\pi$ -benzène-chrome ( $\pi\text{-C}_6\text{H}_6$ )<sub>2</sub>Cr par une solution aqueuse de dithionite de sodium.



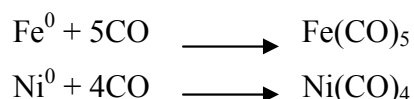
Les complexes aromatiques de nombreux métaux de transition du bloc *d*, peuvent être préparé de façon analogue.

La formation du cyclododécatriène-nickel à partir du chlorure de nickel (II) et du butadiène en présence de composés trialcoylés de l'aluminium est un exemple d'oligomérisation d'un ligand au cours de la formation d'un complexe.

### I-9-b A partir d'un métal et un ligand

Le métal dans le composé de départ est déjà à l'état d'oxydation convenable pour former le produit désiré, la substitution directe du ligand peut avoir lieu sans ajouter un agent réducteur

au milieu réactionnel. On peut citer, parmi les exemples les plus simples, la formation directe des carbonyles de fer [24] et de nickel à partir du métal et de l'oxyde de carbone.

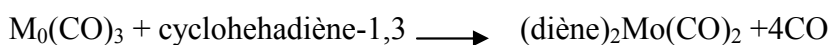


### I-9-c A partir d'un composé métallique et d'un ligand :

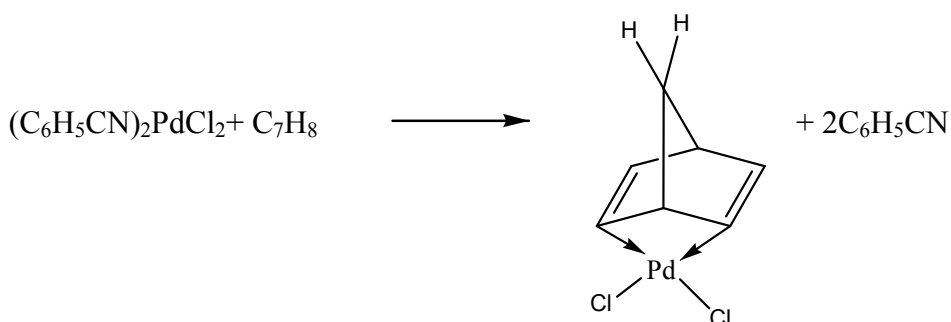
La réaction de nombreux sels métalliques en solution avec les oléfines peut conduire directement à la formation d'un complexe. Par exemple, le sel de Zeise, qui fut isolé la première fois en 1827 [25], est obtenu sous forme de cristaux jaunes, stables à l'air, en faisant barboter de l'éthylène dans une solution aqueuse de tétrachloroplatinate (II) de potassium



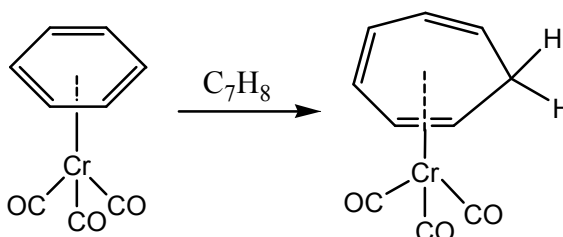
Les métaux carbonyles sont des produits de départ particulièrement utiles pour la préparation des complexes  $\pi$  des hydrocarbures. La réaction directe entre le ligand et le métal-carbonyle se fait souvent à température ambiante. Cependant on ne peut que rarement remplacer tous les groupement carbonyles par des ligands oléfinique. La substitution de quatre groupements CO par certains diènes ne peut s'effectuer que sous conditions très énergiques.



Les systèmes métal-tricarbonyle  $\text{M}(\text{CO})_3$  résistent généralement de façon notable à une substitution ultérieure. Par contre, des hydrocarbures insaturés déplacent facilement les groupements nitriles tels :



Ou d'autres hydrocarbures, par exemple :



## Bibliographie :

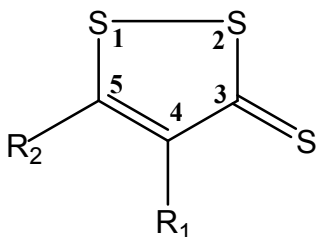
- [1]- S.F.A.Kettle, Physico-chimie inorganique.Ed.DeBoek (1999)
- [2]- F. A. Cotton, G. Wilkinson, P.L. Gaus, Basic inorganic chemistry, Ed. John Wiley (1995)
- [3]- Cotton F. A., Wilkinson G., Murillo C. A., Bochmann M., Advanced Inorganic Chemistry, 5<sup>th</sup> Ed.,. John Wiley & Sons, Inc., New York(1999).
- [4]- Chimie organométallique des métaux de transition. Première partie. Université de Rennes
- [5]- M.L.H. Green. Journal of Organometallic Chemistry .500 (1995) 127-148
- [6]- C.M.Lukehart, Fundamental Transition Metal Organométallic, Chemistry, Brook/cole, Monterey 1985.
- [7]- Bodie Douglas, Darl McDaniel, John Alexander. Concepts and Models of Inorganic Chemistry. John Wiley and sons, Inc.1994.
- [8]- R.G.Pearson, J.Am.Chem.Soc., 85 (1963) 3533-3543.
- [9]- R.G.Pearson, Chemical Hardness, Wiley-VCH 1997
- [10]- a) I.G.Danceetal.,Aust.J.Chem.37 (1984)1607.  
b) G.Christou et al.,Polyhedron. 3 (1984) 1247  
c) G.Henkel et la.,J.Chem. Soc Chem.Comm.,(1986) 1498.
- [11]- A.M.Bond et al ., J. Am. Chem. Soc., 109 (1987)1969.
- [12]- a) P.G.Harrison et al., J. Chem. Soc., Dalton trans., 925 (1986) 92  
b) R.L.Blankspoor, Inorg. Chem ., 24 (1985) 1126  
c) M.G.B.Drew et al., J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1986)1161  
d) R.W.Joyner et al., Chem. Soc.,Commun., (1986) 982.
- [13]- a) I.G. Dance et al ., AN gew. Chem. Int. Ed. Engl., 25 (1986) 165  
b) C.D Truck et al., Polyhedron., 4 (1985) 1263  
c) P.A.W.Dean et al ., Inorg . Chem., 26 (1987) 1633.  
d) C.D.Garner et al ., J. Chem . Sos. Dalton Trans., (1987) 1577.
- [14]- Kahn, Angrew. Chem. Rev., 47 (1982) 239
- [15]- B, J Hathway, Struct. Bonding Berlin., 57 (1984) 55.
- [16]- J.K. Stalik, P.W.R.Corfield, et D.W. Meek. Inorg.Chem.,2 (1973) 1668
- [17]- P.G. Eller ET al., Coor.Chem.Rev., 24 (1977) 1

- [18]- M.C.Favas, D.L.Kepert, Prog.Inorg.Chem vol 27, p 325
- [19]- R.P.Holmes, Prog.Inorg.Chem vol 32, p 119
- [20]- J.S.Wood, Prog.Inorg.Chem vol 16, p 227
- [21]- D.L.Kepert, Prog.Inorg.Chem vol 23, p 1
- [22]- S. Komiya, Synthesis of organometallic compounds. Ed. John Wiley., 1997
- [23]- E.L.Mueteries, J.R Gleeke, J.Wucher, and T.A. Albright. Chem.Rev., 82 (1982) 499
- [24]- C-H.Wei et L.F.Dahl, J.Am. Chem. Soc., 91(1969) 1351
- [25]- C.P Horowitz et D.F. Shriever.Organm. Chem., 23 (1984) 219

## II-1 Introduction:

Le soufre est un élément dont la chimie est très développée. L'oxydation de Swern est certainement la réaction la plus connue qui utilise cette chimie du soufre. Dans la classification périodique des éléments, le soufre se situe juste en dessous de l'oxygène, on aura donc des fonctions thiols (-SH) dont la réactivité est semblable à celle des fonctions hydroxyles (-OH). De même, on rencontrera des fonctions C=S, comme il existe des fonctions C=O. Néanmoins, il existe une grande différence entre l'oxygène et le soufre, en effet leur structure électronique est bien différente. L'oxygène  $^8\text{O}$  a pour structure  $1s^2 2s^2 2p^4$  alors que le soufre  $^{16}\text{S}$  pour structure le  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 3d^0$ . Les composés possédant une double liaison C=S sont en général moins stables que leurs homologues qui possèdent une liaison C=O. Et ceci à cause du fait que dans le cas du soufre, il existe des orbitales **d** libres dans lesquelles les électrons de la liaison  $\pi$  peuvent aller, ce qui n'est pas le cas pour l'oxygène.

Parmi les composés soufrés on trouve les dithiole-1,2 thiones-3 sont des composés hétérocycliques figure1 .La chimie de ces composés peu connus a fait l'objet de rares mises au point [1]

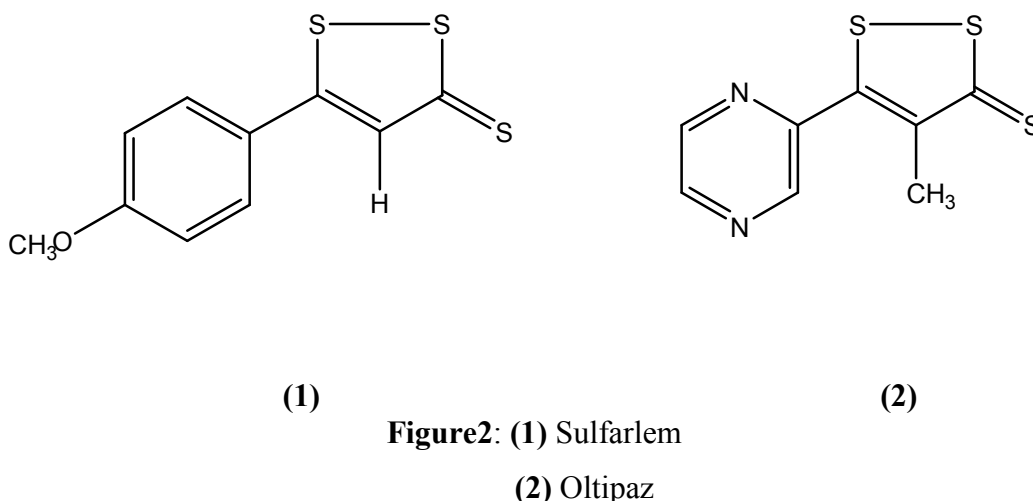


**Figure1** : Dithiole-1,2 thiones-3.

D'une manière générale, l'accès aux dithiole-1,2 thiones-3 implique des réactions de sulfuration de divers précurseurs, à l'aide du soufre ou de  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ . seules les positions 4 et 5 des dithiole-1,2 thiones -3 sont susceptibles d'être occupées par des groupements qui doivent, le plus souvent, être déjà inclus dans les précurseurs correspondants. Cette condition limite les possibilités de synthèse, ce qui explique le nombre réduit de structures connus dans la série de la dithiole-1,2 thiones-3. Cependant un certain nombre d'entre eux ont fait l'objet de brevets dans divers domaines d'application :

inhibiteurs de corrosion [2], matériaux cathodiques pour accumulateur [3], et fongicides [4,5].

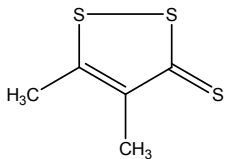
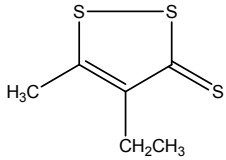
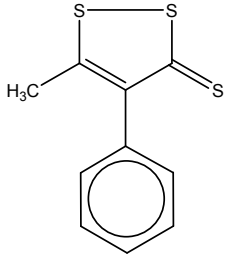
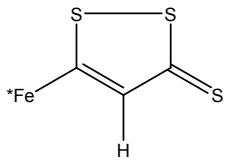
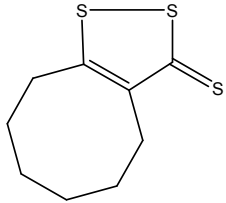
Dans le domaine pharmaceutique la para-méthoxy-phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (ou Sulfarlem) est connu depuis longtemps pour ces propriétés cholérétiques [6]. La méthyl-4 (pyrazinyl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3 (ou Oltipaz) a fait l'objet d'un vif intérêt. Depuis la découverte de ce composé [7] de nombreuses études lui ont été consacrées en raison de ses propriétés antibilharziennes [8-21]. L'abondance de ces études est largement justifiée par l'intérêt thérapeutique de l'Oltipaz.

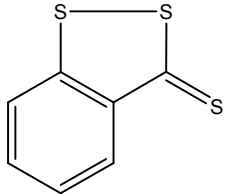
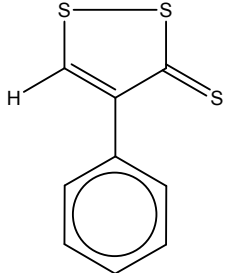
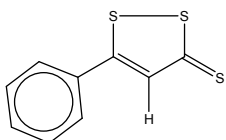


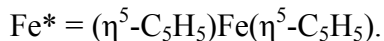
## II-2- Synthèse des 1,2-dithiole-3-thiones :

La préparation des dithiolethiones se fait selon les méthodes décrites dans la littérature, soit par sulfuration avec du soufre ou par  $P_4S_{10}$  ou  $P_2S_5$ . Des réactions de préparation de quelques 1,2-dithiole-3-thiones sont rassemblées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Réactions de préparation de quelques dithiolethiones.

Dithiolethione	Réactif 1	Réactif2	Référence
	$\text{CH}_3\text{-CO-C(CH}_3\text{)=C(SCH}_3\text{)}_2$	$\text{P}_2\text{S}_5$	<b>[22]</b>
	$\text{CH}_3\text{-CO-C(C}_2\text{H}_5\text{)=C(SCH}_3\text{)}_2$	$\text{P}_2\text{S}_5$	<b>[22]</b>
	$\text{CH}_3\text{-CO-C(Ph)=C(SCH}_3\text{)}_2$	$\text{P}_2\text{S}_5$	<b>[22]</b>
	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)C(O)CH=C(SCH}_3\text{)}_2$	$\text{P}_4\text{S}_{10}$	<b>[23]</b>
	$\text{O=C(CH}_2\text{)}_6\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{P}_4\text{S}_{10}$	<b>[24]</b>

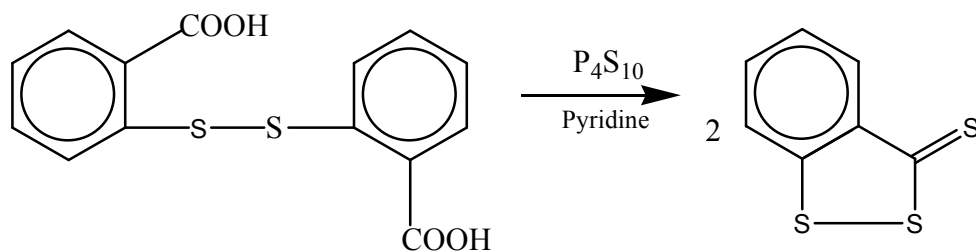
	$S_2(C_6H_4)_2(CO_2H)_2$	$P_4S_{10}$	[25]
	$PhCH(CH_3)_2$	S	[26]
	$PhCH=CH-CHO$	S	[27]



Dans le but de faire des réactions de complexation de ses composés soufrés par des sels des métaux de transition nous avons préparés des dithiolethiones qui sont la 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione, la 5-phényl-1,2-dithiole-3-thione.

### I-2-1 Préparation de la 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione :

Cette dithiolethione est obtenue par sulfuration de l'acide 2,2'-dibenzoïque selon le mode opératoire décrit par Klinsberg et Schreiber [25]:



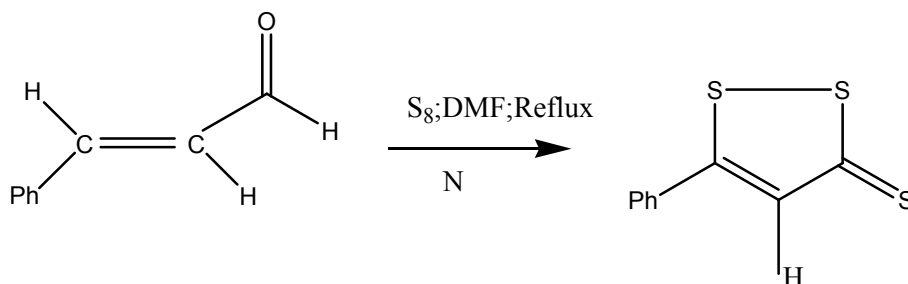
Le complexe obtenu est caractérisé par son point de fusion à 95.7°C, en infrarouge on attribue la bande 1014.5  $cm^{-1}$  à la vibration de la liaison C=S, une autre bande à 516.9



$\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration S-S. En RMN  $^1\text{H}$  le composé donne un multiplet à 7,4-8,4 ppm caractéristique aux protons du cycle benzénique. La fonction thione ( $\text{C}=\text{S}$ ) résonne à 216.745 ppm en  $^{13}\text{C}$ .

### I-2-2 Préparation de la 5-phényl-1,2-dithiole-3-thione :

Cette dithiolethione a été préparée par sulfuration du cinnamaldéhyde à l'aide du soufre selon la méthode décrite par Brown et Thompson [27].



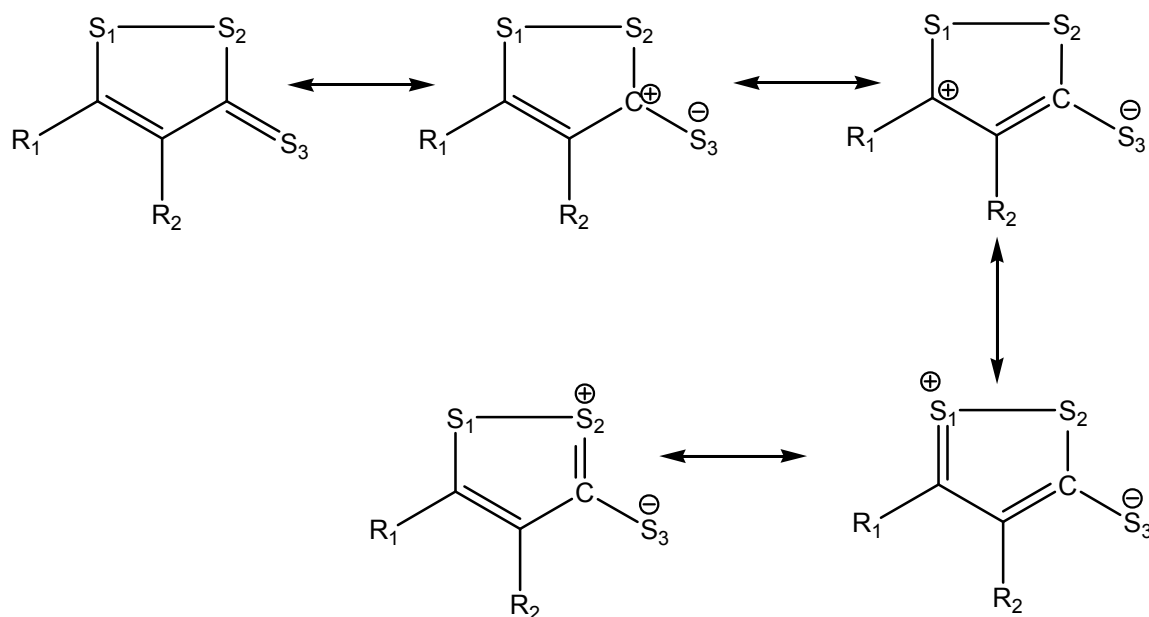
Le composé obtenu est caractérisé par son point de fusion à  $125.7^\circ\text{C}$ , la fonction thione ( $\text{C}=\text{S}$ ) qui résonne à 205,453-205.99 ppm en RMN  $^{13}\text{C}$ , un multiplet à 7 ppm en RMN  $^1\text{H}$  qui correspond aux 5 protons du phényle et un singulet à 7.19 ppm correspondant au proton en position 4.

### II-3 réactivité des dithiolethiones :

Les dithiole-1,2-thione-3 sont des cycles à cinq atomes (trois atomes de carbone et deux atomes de soufre) quasi plans, les atomes de carbone et l'atome de soufre S (3) sont hybridés  $\text{sp}^2$ , alors que les atomes de soufre S (1) et S (2) sont hybridés  $\text{sp}^3$  et sont distants de  $2,047 \text{ \AA}$ , valeur très proche de la distance moyenne ( $2.08 \text{ \AA}$ ) observée par ABRAHAMS.

Par ailleurs, les longueurs de  $\text{C}(3)\text{-S}(2)$  ( $1,74 \text{ \AA}$ ) et  $\text{C}(5)\text{-S}(1)$  ( $1,713 \text{ \AA}$ ) sont plus courtes qu'une simple liaison carbone-soufre ( $1,83 \text{ \AA}$ ), le caractère aromatique du cycle est donc appréciable. Quand à la liaison carbone-soufre du thiocarbonyle, elle est beaucoup plus proche d'une double que d'une simple liaison.

Toutes ces données sont en faveur d'une résonance entre différentes formes polaires.



Les différentes formes polaires des dithioles thiones

La structure de la dithiole-1,2-thione-3 a été confirmée par la mesure des moments dipolaires. (Voronkov et Coll) déterminés par la méthode L.C.A.O.M.O, ainsi que la structure électronique de plusieurs dérivés, ces calculs permettent de déduire que l'atome de soufre de la fonction thione est chargé négativement. A partir de cette carte électronique on peut envisager les centres actifs de ce donneur face à des accepteurs métalliques. Les trois atomes de soufre sont susceptibles de se lier au métal.

## II-4 Conclusion.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la préparation des dérivés des diholéthiones.

Les différents produits obtenus ont été identifiés par les méthodes spectroscopiques classiques à savoir (IR, RMN). Ces produits seront utilisés comme ligands dans les réactions de complexation.

## Bibliographie

- [1]- a) P.S. Landis, Chem. Rev., 65 (1965) 237  
b) N. Lozac'H et J.Vialle, The chemistry of Organic Sulfur Compounds, Vol.2, Pergamon Press, Oxford (1966) 257.
- [2]- R.L. Martin et E.W.Purdy, Brevet US 4339349 A, 13 Juillet 1982.
- [3]- a) K.P. Stiehl, H. Viola, K. Wiesener, R. MAYER, H. Brueckner et W. Schneider, Brevet DD 242909 A1, 11 Février 1987.  
b) .P. Stiehl, H. Viola, K. Wiesener, R. MAYER, H. Brueckner et W. Schneider, Brevet DD 241978 A1, 7 Janvier 1987.
- [4]- a) B.Buathier et J.Moyne, Brevet FR73/24301, 27 Juin 1973.  
b) T.Sugino et S. Matsuoka, Brevet JP 75123811, 29 Septembre 1975.
- [5]- Fernando A. Giannini, Mario L. Aymar, Maximiliano Sortino, Roxana Gomez, Alejandro Sturniollo, Americo Juarez, Susana Zacchino, Rita H. de Rossi, Ricardo D. Enriz, Il farmaco 59 (2004) 245–254
- [6]- a) S.R. Baiehring-Kuhlmeier, Med. Actual., 14 (1978) 229.  
b) J.Halpern et O.Gaudin, Arch. int. Pharmacodynam. Thérap., 83 (1950) 49.
- [7]- M. Barreau, C. Cortel et C. Jeanmark, Brevet FR 75/19408, 20 Juin 1975.
- [8]- D.D. Morrison, D.P. Thomson, D.R. Semeyne et J.L. Bennett, Biochem Pharmacol., 36 (1987) 1169.
- [9]- M.B. Fleury, M. LARGERON, M. Barreau et M. Vuilhorgne, Tetrahedron, 41 (1985) 3705.
- [10]- M.LARGERON, D. Fleury et M.B. Fleury, Tetrahedron, 42 (1986) 409.
- [11]- D.D.Morrison, Dissertation, Michigan State University, (1984).
- [12]- D. Heusse, M. Marlard, J. Bredenbac, B. Decoulaer, J.P. Leorey, A. Bieder et H. Jumeau, Arzneim. Forsch., 35 (1985) 1431.
- [13]- J. Moiroux et S. Deycard, J. Electrochem. Soc., 131 (1984) 2840.
- [14]- H.M.Ali, M.M.A. Homeida, S.M. Sulaiman et J.L. Bennett, J. Antimicrob. Chemother., 13 (1984) 465.
- [15]- H.M. Ali, S.M. Sulaiman, J.L. Bennett et M.M.A. Homeida, Chemotherapy, 30 (1984) 251.

- [16]- H.M. Ali, J.L. bennett, S.M. Sulaiman et J.Gaillot, *J.Chromatogr.*, 305 (1984) 465.
- [17] A. Beider, B. Decouvelaere, C. Gaillard, H. Depaire, D. Heusse, C. Leroux, M. Lemar, J.P. Leory, L. Raynaud, C. Snozzi et J. Gregorie, *Arzeim. Forsch.*, 33 (1983) 1289.
- [18]- C.H. WEL, *Acta Crystallogr.* C39 (983)1079.
- [19]- A.N. Masoud et E. Bueding, *J. Liq. Chromatogr.*, 6 (1983) 1291.
- [20]- J.P Corbet, J.M. Paris et C. Cortell, *Tetraedron Lett.*, 23 (1982) 3565.
- [21]- E. Bueding, P. Dolan et J.P. Leory, *Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol.*, 37 (1982) 293.
- [22]- A.Thuilier et J. Vialle, *Bul. Soc. Chem. Fr*(1962) 2187.
- [23]- M. Saidi, Thèse d'Université, Rennes 1988.
- [24]- L. Legrand et N. Loaac'h, *Bull. Soc. Chim. Fe.*,(1955) 79
- [25]- E. Klinsberg et A. M. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962 ) 2941
- [26]- E. Fisdels, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 4255.
- [27]- J.P.Brown et M. Thompson, *J. Chem. Sov., Perkin.*, I (1974) 863

### III-1 Introduction :

Les dithioles-1,2-thione-3 sont des composés hétérocycliques à plusieurs applications ; en chimie de coordination l'action de quelque métaux de transition sur ces dithioles-thiones a fait l'objet de plusieurs publications [1-4], ainsi que de nombreux complexes ont été isolés.

L'absence de technique suffisamment élaborées à l'époque n'a pas permis à certains auteurs d'émètent un jugement définitif sur le problème de la coordination de la dithiole-1,2 thione-3 au métal.

Les études entamées par François Pétilon [5] sur la complexation des dithioles-thione par certains métaux de transitions comme le cobalt(II) et le Nickel(II) dans divers solvants ont conduit à une série de complexes du type  $CoX_2L_2$  et  $NiX_2L_2$  (X= halogène et L= ligand dithiole thione) mais les renseignements concernant leur stéréochimie restent pour certains insuffisants.

Bien que ces dithiole-thiones soient potentiellement multidentates (elles possèdent trois atomes de soufre susceptibles de se lier au métal), dans la majorité des complexes isolés elles sont monodentates.[6]

Pour préciser les modes de liaison et l'entourage du métal central dans certains complexes des métaux de transitions nous avons repris l'étude d'action des éléments de transition sur les dithiole-thiones dans divers solvants organiques de différentes polarités.

Parmi ceux- ci l'ion  $Hg(II)$  dont la chimie de coordination avec les soufres donneurs a été intensivement étudiée, et les applications biologiques sont concernées. L'ion mercure(II) a une grande polarisabilité et, en conséquence montre une affinité spécifique aux ligands à soufre donneur d'électrons tel que la thione. Ainsi l'étude d'action des éléments de transition  $Hg(II)$ ,  $Ag(I)$  et  $Cu(I)$  sur les dérivés de la 1,3-dithiol-2- thione. Une série de composés ( $HgXL$ ), ( $AgXL$ ) et ( $CuXL$ ) a été isolée. La formule proposée par les auteurs de ces composés montre clairement la coordination du métal au ligand par l'intermédiaire du soufre de la fonction sulfide et thione. [7]

La complexation des dithiole-thiones par les fers carbonyles se comporte différemment et conduit à un mélange de complexes de différentes nucléarités.[8]

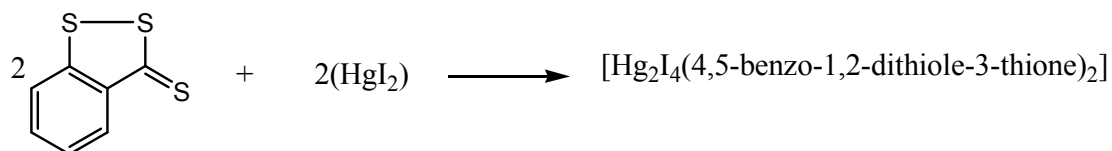
Il était intéressant d'étudier le comportement d'une molécule soufrée, à plusieurs atomes donneurs, vis-à-vis d'ions métalliques.

C'est ainsi que l'action du 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione sur l'iodure de mercure conduit à la formation d'un complexe qui fait l'objet d'une étude dans ce chapitre.

**III-2 Synthèse :**

La synthèse du complexe trans (di- $\mu$ -iodo bis(iodo(4,5-benzo -1,2 dithiole-3 thione)) mercure(II)) à été faite par action d'addition du ligand soufré 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione sur le sel métallique ( iodure de mercure ( $HgI_2$ )), à température ambiante dans l'acétone selon la méthode décrite dans la littérature[9]

Quelles que soient les proportions du mélange dithiole-thione-3 –sel métallique, nous obtenons toujours le même précipité.



Après filtration et lavage à l'éther de pétrole, on obtient avec un bon rendement une poudre de couleur orange, stable à l'air, présente une très grande solubilité dans les solvants polaires comme le THF, l'acétone à chaud, et peu soluble dans les solvants polaires protiques.

Pour les complexes du mercure (II) deux types de structures peuvent être essentiellement retenus vu la structure électronique du mercure: un dimère pseudo-tétraédrique avec un pont halogène et coordinat organiques en position trans, ou une géométrie trigonale plane de l'ion  $Hg^{2+}$ , cette dernière et en accord avec une hybridation du type  $SP^2$ .



**III-3 Etude du complexe  $[Hg_2I_4(DTT)_2]$  par spectroscopie infrarouge :**

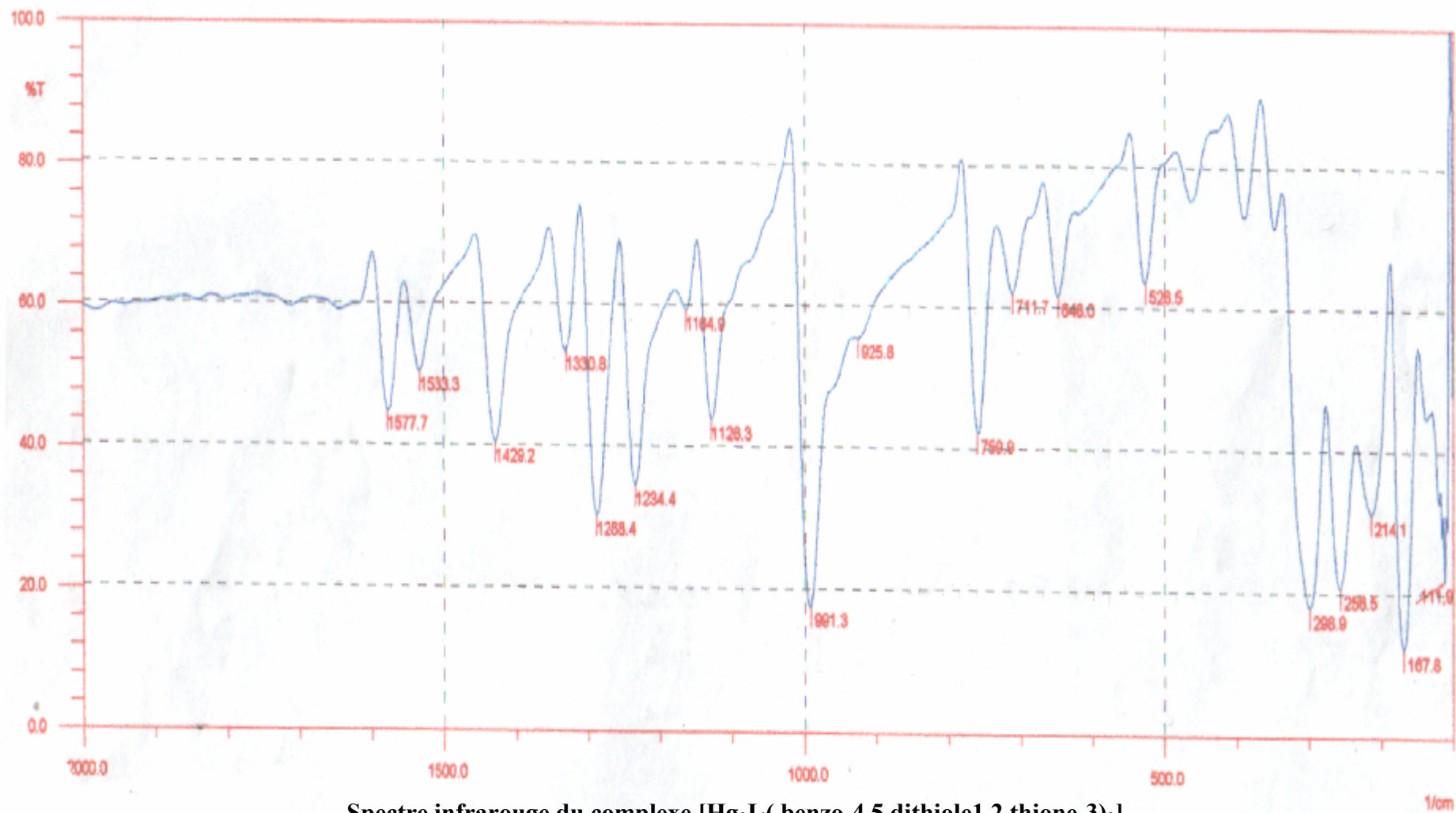
Le spectre infrarouge lointain du complexe montre des bandes d'absorption correspondantes d'une part aux liaisons métal halogène et d'autre part ) la liaison métal soufre. La forte bande à  $167.8\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à la vibration Hg-I , une autre vibration intense à  $256.5\text{ cm}^{-1}$  a été attribuée à la liaison Hg-S, l'apparition de cette bande est expliquée par la coordination du ligand sur le métal par un atome de soufre. Le déplacement de la vibration C=S vers  $991.3\text{ cm}^{-1}$  ( $1014$  dans le ligand libre) peut être dû à une coordination de la DTT sur le mercure par l'intermédiaire de l'atome de soufre de la fonction thione. En effet cet atome de soufre est stériquement libre et serait plus susceptible de se lier au métal que ceux du noyau qui possèdent des orbitales dans des directions angulaires.

**III-4 Etude du complexe  $[Hg_2I_4(DTT)_2]$  par spectroscopie RMN :**

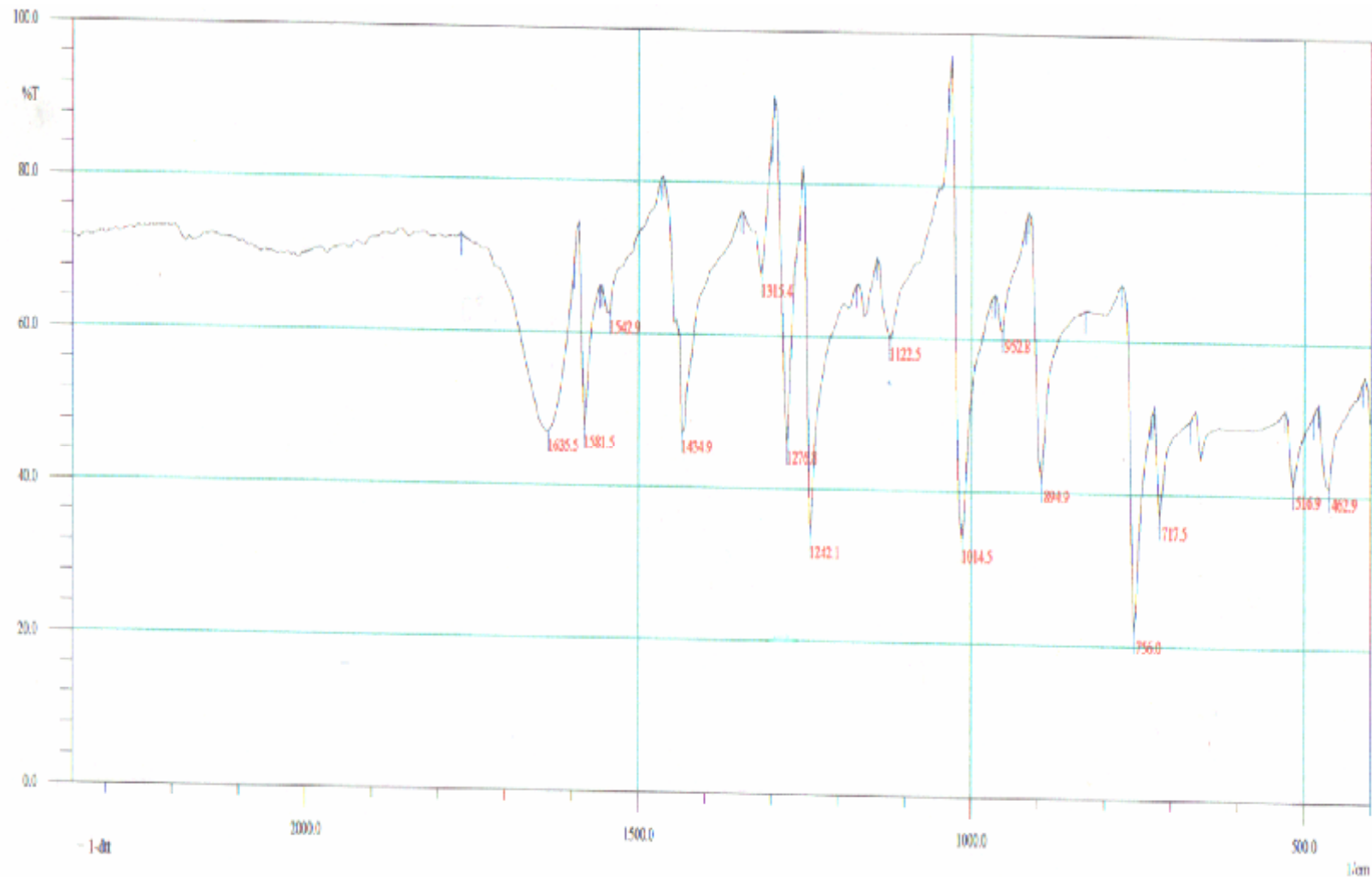
Le spectre RMN ( $^1H$ ), montre des pics à  $7,5\text{ ppm}$  et  $8.25\text{ ppm}$  caractérisant la présence du cycle benzénique du ligand dithiole thione.

La coordination du ligand au métal se traduit par un déblindage des protons du cycle benzénique. Le spectre RMN ( $^1H$ ) du complexe présente un léger déblindage de ces protons.

Toutes ces données spectroscopiques sont cependant insuffisantes pour déterminer la structure du complexe. Pour enlever toute ambiguïté et déterminer la structure exacte du complexe une étude cristallographique semble a priori nécessaire. La recristallisation du composé obtenu sous forme de poudre dans le THF conduit à des cristaux convenables.

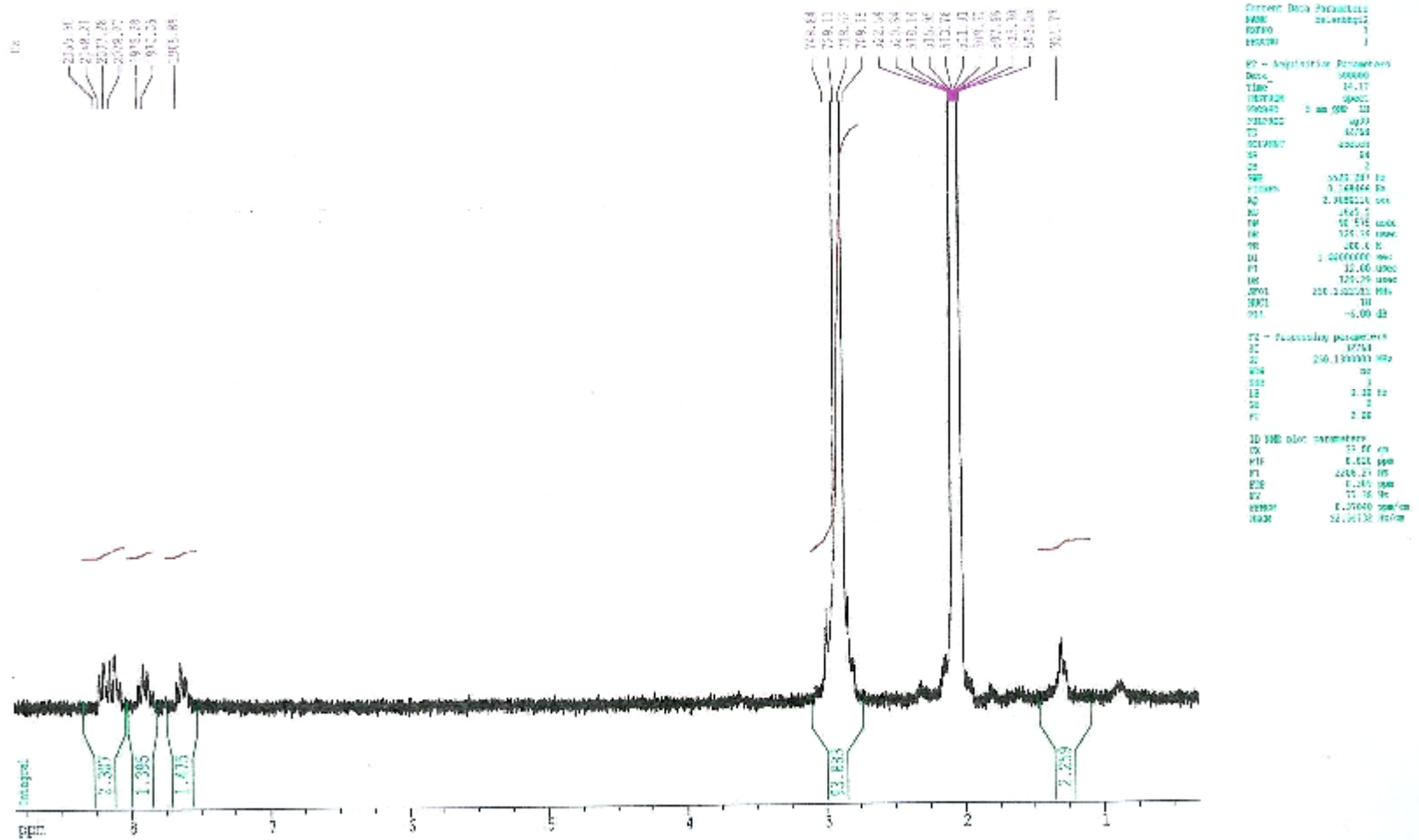
Spectre infrarouge du complexe  $[Hg_2I_4(\text{benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3})_2]$





**Spectre infrarouge du ligand benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3 libre**

Spectre proton :FCH: BSLNFB HG12  
 Spectre proton :FCH: BSLNFB HG12



Spectre RMN ( $^1\text{H}$ ) du complexe  $[\text{Hg}_2\text{I}_4(\text{benzo-4,5 dithiole1,2 thione-3})_2]$

### III-5 Etude du complexe $[Hg_2I_4(DTT)_2]$ par diffraction des Rx :

#### III-5-1 Conditions d'enregistrement et affinement de la structure.

La recristallisation du complexe dans le THF donne des cristaux de couleur jaune orangés convenables pour l'étude cristallographique.

Le complexe  $Hg_2I_4(4,5\text{-benzo-1,2- dithiole-3-thione})_2$  cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique, les paramètres de la maille sont:

$$a = 7.953(5) \text{ \AA}, b = 8.248(5) \text{ \AA}, c = 10.553(5) \text{ \AA}, \alpha = 105.622(5), \beta = 98.726(5)^\circ, \gamma = 626.0(6)^\circ$$

La collection des données a été réalisée sur un diffractomètre automatique ENRAF-NONIUS Mach3, équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation  $K_\alpha$  de Mo ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ).

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 (Farrugia, 1999).

Les données cristallographiques sont regroupées dans le tableau 1 et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le tableau 2 .

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitations thermiques anisotropes sont réunis dans les tableaux 1-4 en annexes.



Tableau 1: Données cristallographiques.

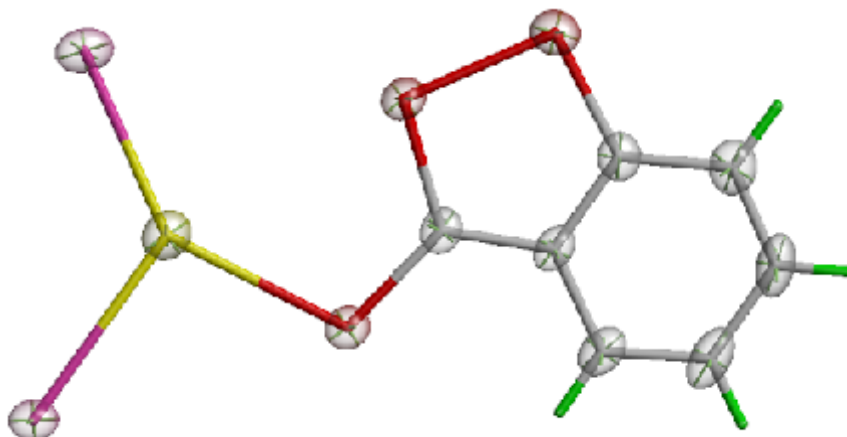
Composé	$[Hg_2 I_4(\text{benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3})_2]$
Couleur/forme	orange/ aiguilles
Dimensions du cristal (mm)	0.3 x 0.04 x 0.02
Formule chimique	$C_{14} H_8 S_6 I_4 Hg_2$
Masse moléculaire (g/mole)	1277.34
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
Paramètres de la maille	
a (Å)	7.9693(2)
b (Å)	8.2680(3)
c (Å)	10.5732(5)
$\alpha$ (°)	105.612(3)
$\beta$ (°)	98.719(2)
$\gamma$ (°)	104.785(2)
Volume (Å <sup>3</sup> )	630.34(4)
Z	2
Dc (g/cm <sup>3</sup> )	6.7301
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	35.117
F(000)	1120

Tableau 2 : Conditions d'enregistrement et affinement de la structure.

Diffractomètre	Enraf Nonuis Mach3
Radiation	$K\alpha$ du Mo
T(K)	293(2)
Nombre de réflexions mesurées	3449
Nombre de réflexions utilisées	3128
Limite de $\theta$ (°)	2.06-29.50
Limites h, k, l	$0 \leq h \leq 11$ $-11 \leq k \leq 11$ $-14 \leq l \leq 14$
$wR_2$	0.1728
R1 (all data)	0.0698
R1 (obs data)	0.0645
G.O.F	1.145

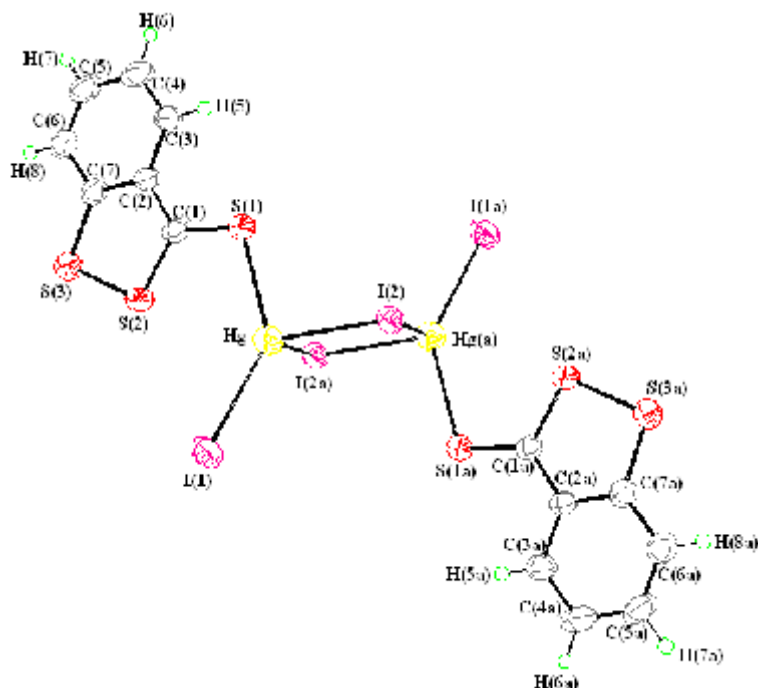
### III-5-2 Description de la structure :

L'unité asymétrique est constituée d'un atome de mercure tricoordonné par une molécule du ligand benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3 par le biais du soufre exocyclique, deux atomes d'iode.



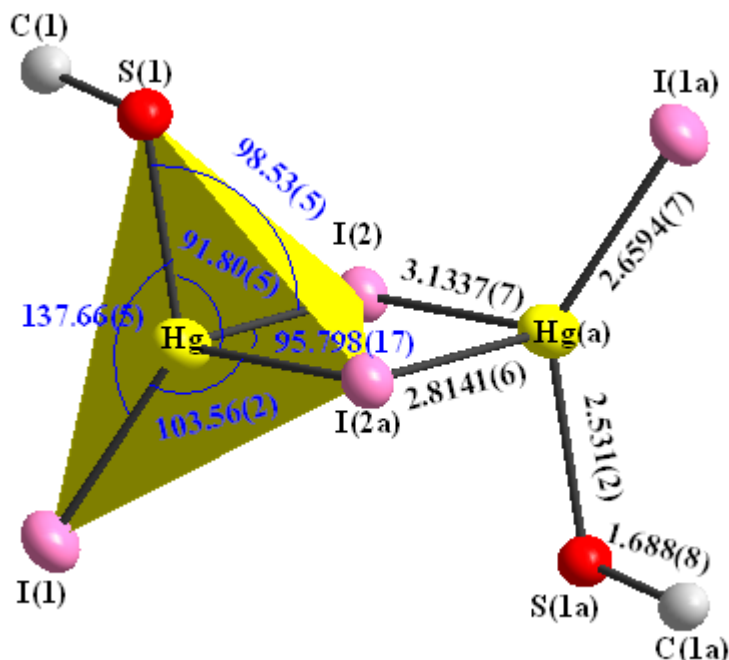
**Figure1** : Unité asymétrique

La formation d'une liaison Hg-I entre deux monomères inverses par un centre de symétrie donne ainsi un dimère qui est le complexe trans (di- $\mu$ -iodobis(iodo(benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3))mercure(II)



**Figure2** : Ortep du complexe trans (di- $\mu$ -iodobis(iodo(benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3))mercure(II)

L'atome de mercure est tétracoordonné avec une distorsion significative du tétraèdre ou les angles varient entre  $95,798(17)^\circ$ - $137,66(5)^\circ$  cette déformation est due à l'encombrement stérique autour de l'atome de mercure.



**Figure 3** : Angles (°) et liaisons (Å) sélectionnés du complexe

La jonction entre deux monomères est assurée par un atome d'iode ponteur .

La distance Hg-I est de  $2,8141(6)$  Å et de  $3,1337(7)$  Å, ces valeurs sont en accords avec ceux données par la littérature.

Deux autres liaisons du mercure sont formées par des iodures terminaux ou la distance Hg-I (terminal) est de l'ordre de  $2,6594(7)$  Å , est en accord avec celles observées dans la littérature pour les complexes à base mercure.

Le mode de coordination du ligand dithiolethione est monodentate ou la distance Hg-S est de  $2,531(2)$  Å cette valeur est entièrement en accord avec les valeurs données par la littérature.

Complex	Complexes observés dans la littérature
---------	--

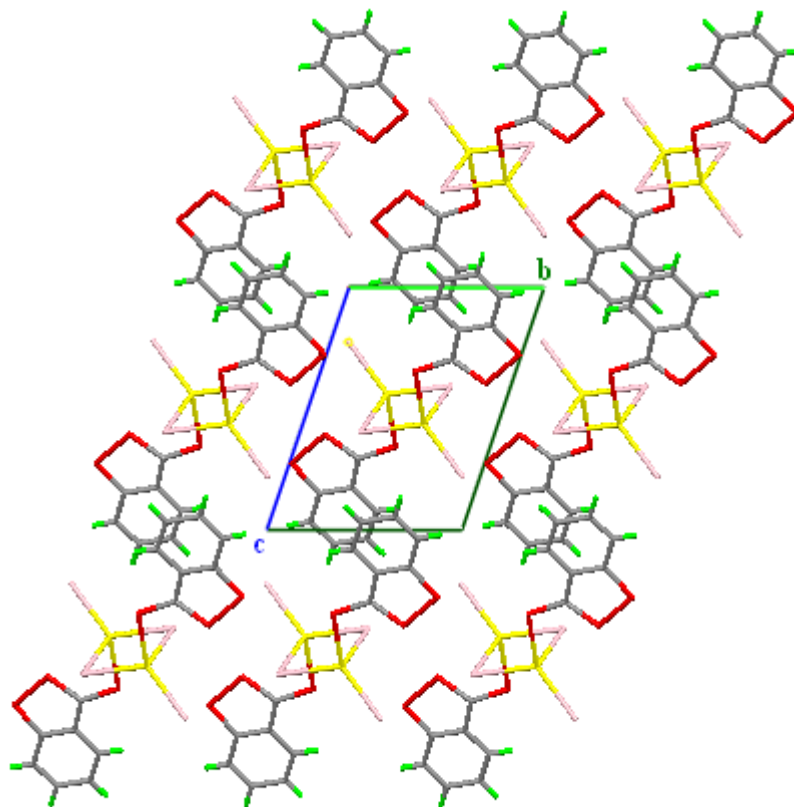
		complexe	distance en (Å)
Hg-I(1) (terminal)	2.6594(8)Å	Di-iodo-bis(o-chlorophenylbenzoylthiouré- kS) mercure(II)	2.6582(6) [11]
		$HgI_2(tzdtH)_2$ tzdtH = 1,3-Thiazolidine-2-thione	2.6876(9) [12]
		$[HgI_2(tzdtH)]_2$	2.6699(14) [11]
		$[(Me_2dmit)HgI_2]_n$ Me <sub>2</sub> dmit = 4,5bis(methylthio)-1,3-dithiole- 2-thione	2.6822(14) [13]
Hg-I(2) (ponté)	2.8140(7)Å	$[HgI_2(tzdtH)]_2$	2.790(1) 3.059(2) [11]
Hg-I(2a) (ponté)	3.1337(7)Å		
Hg-S(1)	2.531(2)Å	$[HgI_2(tzdtH)]_2$	2.510(3) [11]
		$[(Me_2dmit)HgI_2]_n$	2.583(4) [13]
		$[HgI_2L]$ L = 4,5-(phenylethylenedithio)-1,3- dithiole-2-thione	2.567 [14]

La distance S=C est de l'ordre de 1,688 (8) Å est plus longue que celle dans le ligand libre 1.645(5) Å [10]. Cette perturbation est due à la coordination du ligand par le soufre de la fonction thione

Tableau 3 : Angles et distances comparées a celles observés dans la littérature



L'empilement cristallin est constitué d'entités du complexe qui se développent dans les trois directions de l'espace. Ces molécules s'alignent le long de l'axe  $c$  à  $b = 1/2$  générant ainsi des chaînes parallèles à cet axe.



**Figure 4** : Projection de la structure sur le plan (100)

La molécule présente deux types de liaison l'une intramoléculaire figure 5, est due à l'interaction soufre- hydrogène de longueur 2,871(2) Å tableau 4. Cette liaison permet la stabilité de la molécule, l'absence des liaisons hydrogènes intermoléculaires explique que les molécules sont retenues entre elles uniquement par des interactions de type Van Der Waals. Le deuxième type de liaison est du à l'interaction S(2) ...I(1) de longueur 3,5001(19) Å et S(3) ...I(1) de longueur 3,7484(23) Å qui assurent le maintien de l'édifice cristallin et qui est du type Van Der Waals.

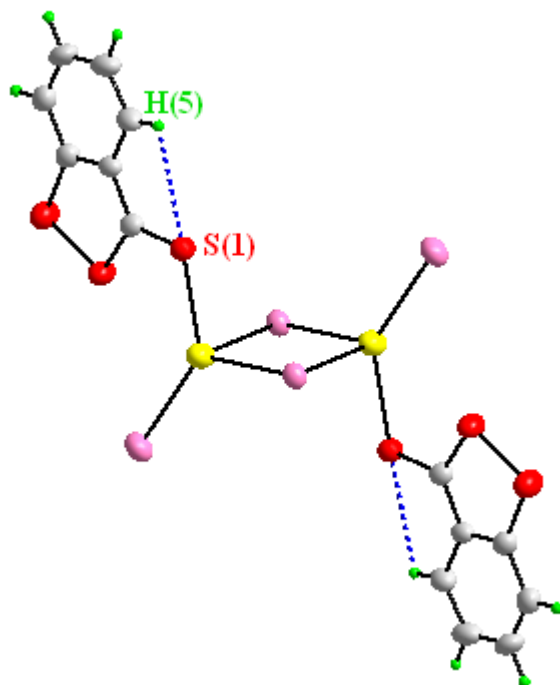


Figure 5 : Liaison hydrogène intramoléculaire

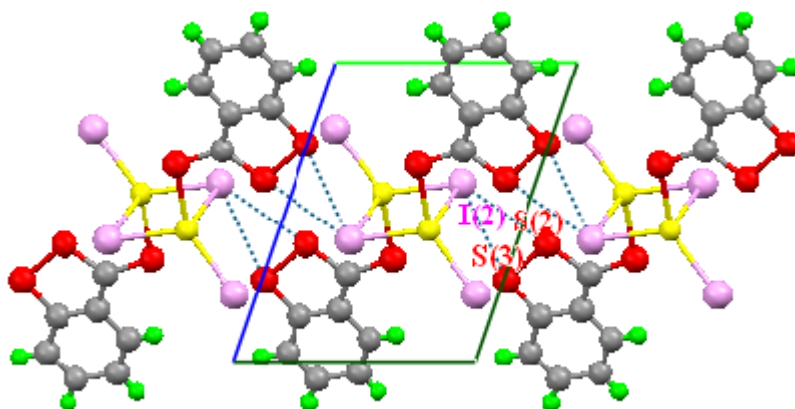


Figure 6 : Interactions Van Der Walls

Tableau 4 : Liaison hydrogène intramoléculaire.

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
C(3)-H(5)...S(1) <sup>i</sup>	0.930	2.871	3.203 (9)	102.46

Code de symétrie  $i ; x, y, z$

### III-6 Conclusion

La dithiole-1,2-thione-3 coordinat à soufre donneur, "base molle" selon PEARSON, régit avec le sel métallique de mercure pour donner le complexe trans (di- $\mu$ -iodobis(iodo(benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3))mercure(II). Ce complexe a été identifié par les différentes méthodes d'analyses ( IR, RMN, RX).

L'étude spectroscopique de ce complexe nous poussée à procéder à une étude cristallographique pour déterminer la structure sans ambiguïté.

La résolution de la structure par diffraction des rayons X nous a permis de mettre en évidence les points suivants:

- Complexe binucléaire ponté par les atomes d'iode.
- un entourage tétraédrique de l'ion central été confirmé.
- le ligand est potentiellement polydentate mais dans notre complexe il est monodentate.

### III-7 Propriétés électriques du complexe

Les propriétés électriques du complexe ont été mesurés dans le laboratoire de Couches minces et interfaces de l'Université Mentouri Constantine, à l'aide d'un électromètre, ce dernier nous a permis de mesurer la résistance et la capacité du complexe qui a été utilisé sous forme de pastilles. A partir de ces mesures nous avons déduit la résistivité et le constant diélectrique du complexe élaboré.

#### III-7-1 La résistivité :

La mesure de la résistivité a été faite sur des pastilles figure 6. Les contacts ont été faits avec la laque d'argent

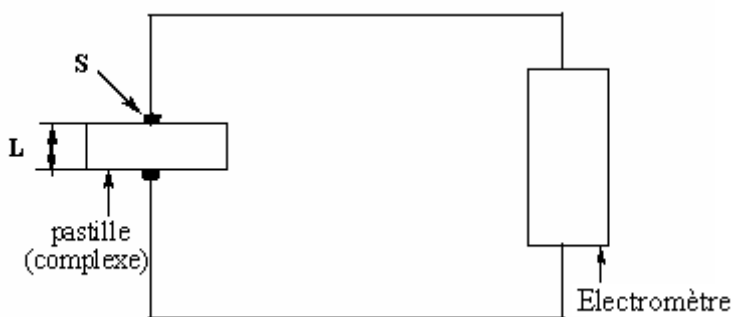


Figure 6 : Présentation du montage de mesure utilisé

La résistance d'un corps est une grandeur caractéristique, qui dépend du matériau d'une part, et de sa forme géométrique d'autre part.

$$R = \rho \frac{L}{S}$$

$R$  : la résistance.

$L$  : épaisseur de la pastille.

$S$  : la surface de contact.

$\rho$  : la résistivité ( en  $\Omega m$ , caractéristique du matériau).

Selon les valeurs de  $\rho$  on distingue plusieurs types de matériaux :

**a) Les conducteurs  $\rho < 10^{-6} \Omega m$**

Une partie des électrons possèdent une énergie suffisante pour se libérer presque totalement des forces d'interaction avec le réseau. Ces électrons libres sont les électrons de conduction des métaux. Leur niveau d'énergie est situé dans la bande de conduction.

**b) Les isolants  $\rho > 10^{10} \Omega m$**

Les électrons de la couche externe sont fortement liés aux atomes du cristal. L'énergie nécessaire pour les libérer est très élevée en particulier devant l'énergie thermique ou électrostatique qu'on peut fournir en élevant la température ou en appliquant un champ électrique. Leur mobilité est nulle.

**c) Les semi-conducteurs**

Ils ont une résistivité intermédiaire entre les conducteurs et les isolants et sont isolants au zéro absolu.

La résistivité d'un métal peut être de l'ordre de  $10^{-12} \Omega m$  à 1K (Kelvin) sans parler de la supraconductivité où la résistivité est rigoureusement nulle. La résistivité d'un bon isolant peut atteindre  $10^{20} \Omega m$ . On a donc un rapport de  $10^{32}$  entre un très bon conducteur et un très bon isolant.

*La résistivité du complexe  $[Hg_2I_4(\text{benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3})_2]$  est égale à  $1.76 \cdot 10^4 \Omega m$ . D'après ces valeurs on peut situer notre complexe dans la gamme des semi-conducteurs. Pour s'assurer de la nature exacte de notre composé des caractérisations complémentaires sont nécessaires tel que la photoconductivité ou des mesures de conductivité en fonction de la température.*

**III-7-2 Constante diélectrique :**

Les condensateurs permettent d'emmagasiner des charges électriques et donc de l'énergie électrique. Un condensateur est constitué de deux conducteurs placés à proximité l'un de l'autre, séparés par un milieu diélectrique ou de l'air. Lorsque l'espace d'air est remplacé par

un matériau diélectrique, la capacité du condensateur augmente. Un matériau diélectrique est un matériau qui a la propriété de faire augmenter la capacité d'un condensateur.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d}$$

$\epsilon_r$  : la permittivité relative du matériau.

$\epsilon_0$  : la permittivité du vide

S : surface de contact.

d : épaisseur de la pastille.

Le tableau suivant récapitule des constantes diélectriques relatives de quelques matériaux isolants.

Tableau 5 : constantes diélectriques relatives de quelques matériaux isolants

<b>Isolant</b>	<b>Constante diélectrique relative</b>
Air sec	1
Paraffine	2.2
Mica	6
Verre	5 à 7
Rutile, Rutiles-zircons, Titanate de calcium	30 à 220
Titanates et Zirconates de Baryum	500 à 15 000

La constante diélectrique relative de notre composé  $\epsilon_r = 968.5$ .

*D'après les mesures physiques réalisées sur un échantillon du complexe, on peut conclure que ce composé possède des propriétés diélectriques ( $\rho \uparrow$  et  $\epsilon_r \uparrow$ ) qui lui permettent d'avoir des applications, comme condensateur ou même comme isolant de grille pour les transistors à effet de champ.*

## Bibliographie :

- [1]- H. Patin, G. Mignani, C. Mahé, J. Y. LeMarouille, A. Benoit et D. Granjean, *J. Organomet. Chem.*, C1 (1981) 210.
- [2]- J. A. DeBeer et R. J. Haines, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 757
- [3]- N. S. Nametkin, V. D. Tyurin et M. A. Kukina, *J. Organometal. Chem.*, 49 (19781) 355
- [4]- D. Sayferth, R. S. Henderson et I. C. Song, *Organometallics*, 1, N°1, *Chem.*, (1985), 292, 9
- [5]- F. Petillon, J.E. Guerschais and D. M. L. Goudgame. *J. C. S. Dalton Trans.* 1209 (1973).
- [6]- Kazuo Kako. Yoshinori Sugitni and Kozo Naghashima. *J. inorg. Nucl. Chem.* 37 (1975) 2057-2060
- [7]- Jie Dai, Xin Wang, Guo- qing Bin, Jia-sheng Zhang, lin Guo, megumu Munakata. *Journal of Molecular Structure* 690(2004) 115-119.
- [8]- Alan Shaver, Orosmn Lopez et David Hrpp *Inorgnic Chimic Acta*, 119(1986) 13-18.
- [9]- F. Petillon .J.E. Guerschais and D.M.L. Goodgame .*J.C.S Dalton Trans.* 1209(1973).
- [10]- Gabriele Bocelli, Corrado Rizzilli, *Acta Cryst.* C45 (1989) 119-121.
- [11]- M. S. M. Yusof, B. M. Yamin and M. B. Kassim, *Acta Cryst.* E60 (2004) m98-m99.
- [12]- Zora Popović, Gordana Pavlović, Željka Soldin, Jasminka Popović, Dubravka Matković-Čalogović, and Maša Rajić. *Structural Chemistry*, Vol. 13, Nos. 5/6, December 2002 ( C° 2002)



[13]- Aurélien Hameau, Fabrice Guyon, Michael Knorr, Mironel Enescu, and Carsten Strohmann. Monatshefte für Chemie 137 (2006) 545–555

[14]- Dai J, Wang X, Bian GQ, Zhang JS, Guo L, Munakata M J Mol Struct 690 (2004)115

#### IV-1 Introduction:

La nature de la liaison entre les ions métalliques et les ligands continue à être un point intéressant de recherche dans la chimie de coordination. La recherche de nouveaux ligands avec une meilleure affinité pour les métaux toxiques tels que  $Hg^{2+}$  a attiré beaucoup d'attention [1]. En effet Le mercure est bien connu comme un élément très toxique qui s'accumule dans l'environnement et entre dans la chaîne de nourriture d'une variété d'animaux [2]. Les processus biochimiques impliqués dans le transport et le stockage de mercure incluent des interactions avec les protéines comme les metallothioneins [3]. La chimie de coordination du mercure (II) avec les ligands soufrés donneurs est par conséquent le sujet des recherches courantes [4]

Le mercure est un élément de transition appartenant au groupe (IIB), le nombre d'oxydation caractéristique des métaux de ce groupe est +II. Le mercure forme des composés organométalliques  $HgR_2$  avec des liaisons linéaires. Souvent plus de ligands peuvent être ajoutés aux molécules linéaires  $HgX_2$  pour donner des complexes tétraédriques, cependant ces ligands sont plus faiblement liés. Le  $Hg(II)$  montre une préférence aux ligands larges et polarisables.[5]

D'autre part l'action des métaux de transition en particulier le mercure sur dithiole-1,2-thione-3 n'a pas été suffisamment étudiée, malgré leurs diverses applications.

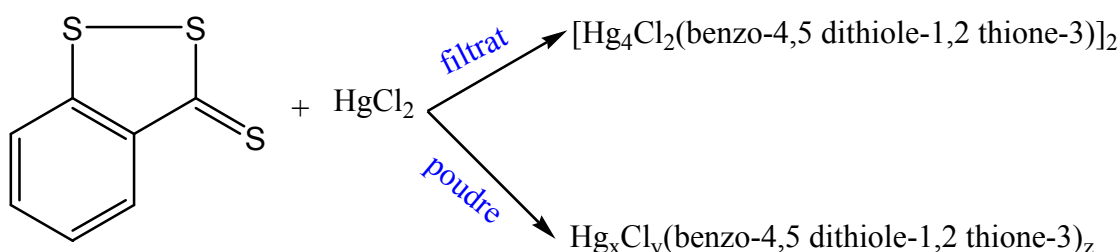
Dans le but de comparer l'effet des halogènes sur la réactivité du dithiole thione avec les sels métalliques du mercure, nous avons choisi le chlorure de mercure  $HgCl_2$  ou le chlore est moins volumineux et plus électronégatif que l'iode.

La 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione est un ligand potentiellement polydenté, mais dans le complexe  $[Hg_2I_4(DTT)]_2$  on trouve qu'un seule site actif a participé à la coordination qui est le soufre exocyclique. Donc on s'attend à ce que le ligand se coordine sur le mercure (II) selon le même mode de coordination que celui dans le complexe  $[Hg_2I_4(DTT)]_2$  ou bien il se coordine différemment.

## IV-2 Synthèse

La réaction d'addition de la benzo-4,5-dithiole-1,2-thione-3, sur le chlorure de mercure se déroule dans l'acétone, à température ambiante et à l'air libre selon le mode opératoire décrit dans [6]. Un précipité de couleur jaune, se forme immédiatement après l'addition de la solution du ligand. A la fin de la réaction, le mélange réactionnel est filtré, la poudre obtenue avec un rendement considérable, stable à l'air, présente une solubilité considérable, dans les solvants polaires comme le THF, l'acétone à chaud toute fois elle est moins soluble dans les solvants polaires portiques comme l'éthanol et le méthanol.

L'évaporation lente du solvant (acétone) du filtrat donne des cristaux de couleur orangée sous forme de plaquettes fines convenables pour l'étude cristallographique.



## IV-3 Etude de la fraction filtrat :

### IV-3-1 Etude par spectroscopie infrarouge :

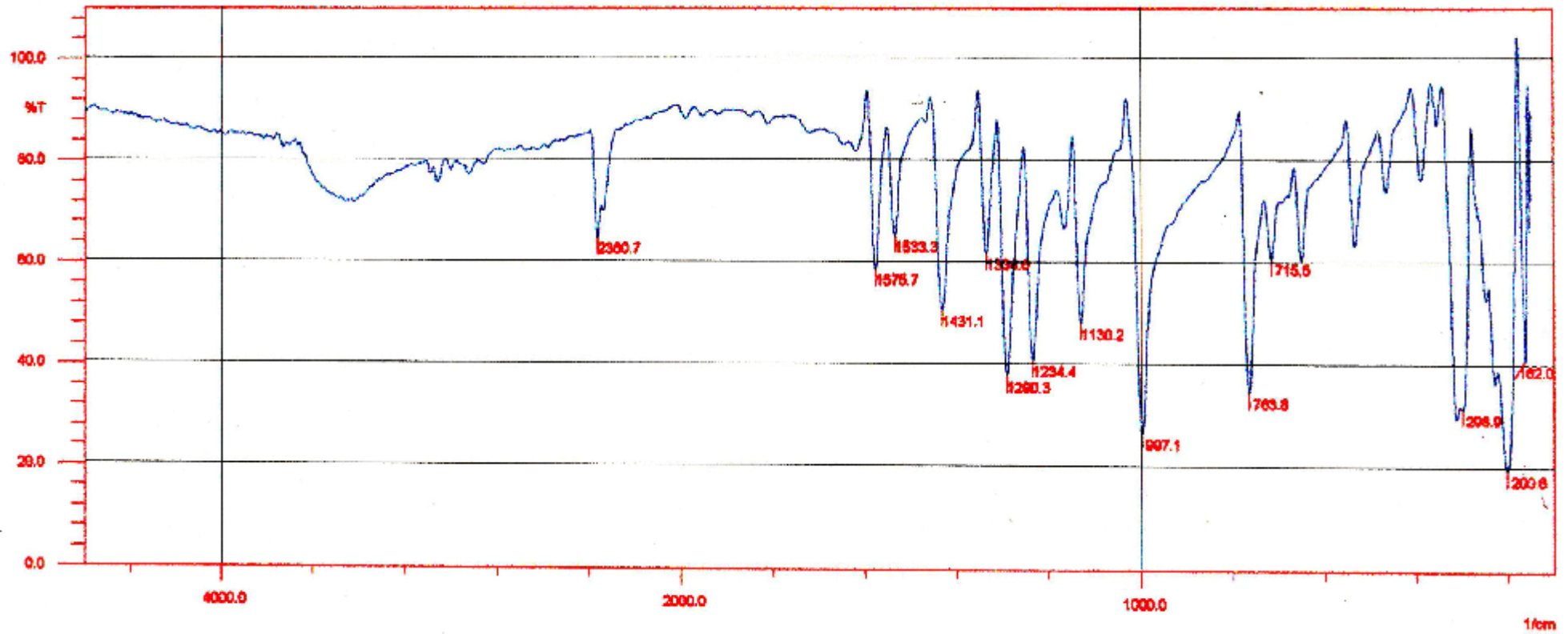
Les bandes d'absorption des liaisons sont attendues dans le domaine infrarouge lointain. Le spectre infrarouge du composé dans ce domaine présente trois bandes intenses, celle qui apparaît à  $298,9\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration Hg-S, le déplacement de la vibration C=S vers une fréquence plus basse (de  $1014\text{ cm}^{-1}$  dans le ligand libre à  $997,1\text{ cm}^{-1}$  dans le complexe) confirme la coordination du ligand soufré sur le métal par l'intermédiaire de l'atome de soufre de la fonction thione.

La bande d'absorption à  $200,6\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration Hg-Cl (terminal). La vibration  $162,6\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la liaison Hg-Cl (ponté).

Les données spectroscopiques montrent que c'est un complexe similaire au complexe di- $\mu$ -iodobis(iodo(benzo-4,5-dithiole-1,2 thione-3))mercure(II). Pour confirmer cette structure une détermination structurale par diffraction des Rx est indispensable.

**IV-3-2 Etude par spectroscopie RMN<sup>1</sup>H:**

Le spectre RMN<sup>1</sup>H ne nous renseigne pas sur la structure du complexe et on peut voir uniquement les quatre protons qui se répètent dans tous les spectres.



Spectre infrarouge du complexe  $[Hg_2Cl_4(\text{benzo-4,5-dithiole-1,2 thione-3})_2]$

### IV-3-3 Etude par diffraction des Rx :

#### IV-3-3-1 Conditions d'enregistrement et affinement de la structure :

La résolution structurale des cristaux obtenus après évaporation lente du solvant, montre que le complexe  $\text{Hg}_2\text{Cl}_4(\text{benzo-4,5-dithiole-1,2 thione-3})_2$  cristallise dans le système triclinique dans le groupe d'espace P-1, les paramètres de la maille sont:  $a = 7.46490(29)$ ,  $b = 7.76470(29)$ ,  $c = 10.0382(40)$ ,  $\alpha = 79.3964(15)$ ,  $\beta = 78.0008(16)$ ,  $\gamma = 71.1749(20)$ .

La collection des données a été réalisée sur un diffractomètre ENRAF-NONIUS Mach3, équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation  $K_\alpha$  de Mo ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ).

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 (Farrugia, 1999).

Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement des intensités diffractées sont regroupées respectivement dans les tableaux 1 et 2.

Tableau 1: Données cristallographiques

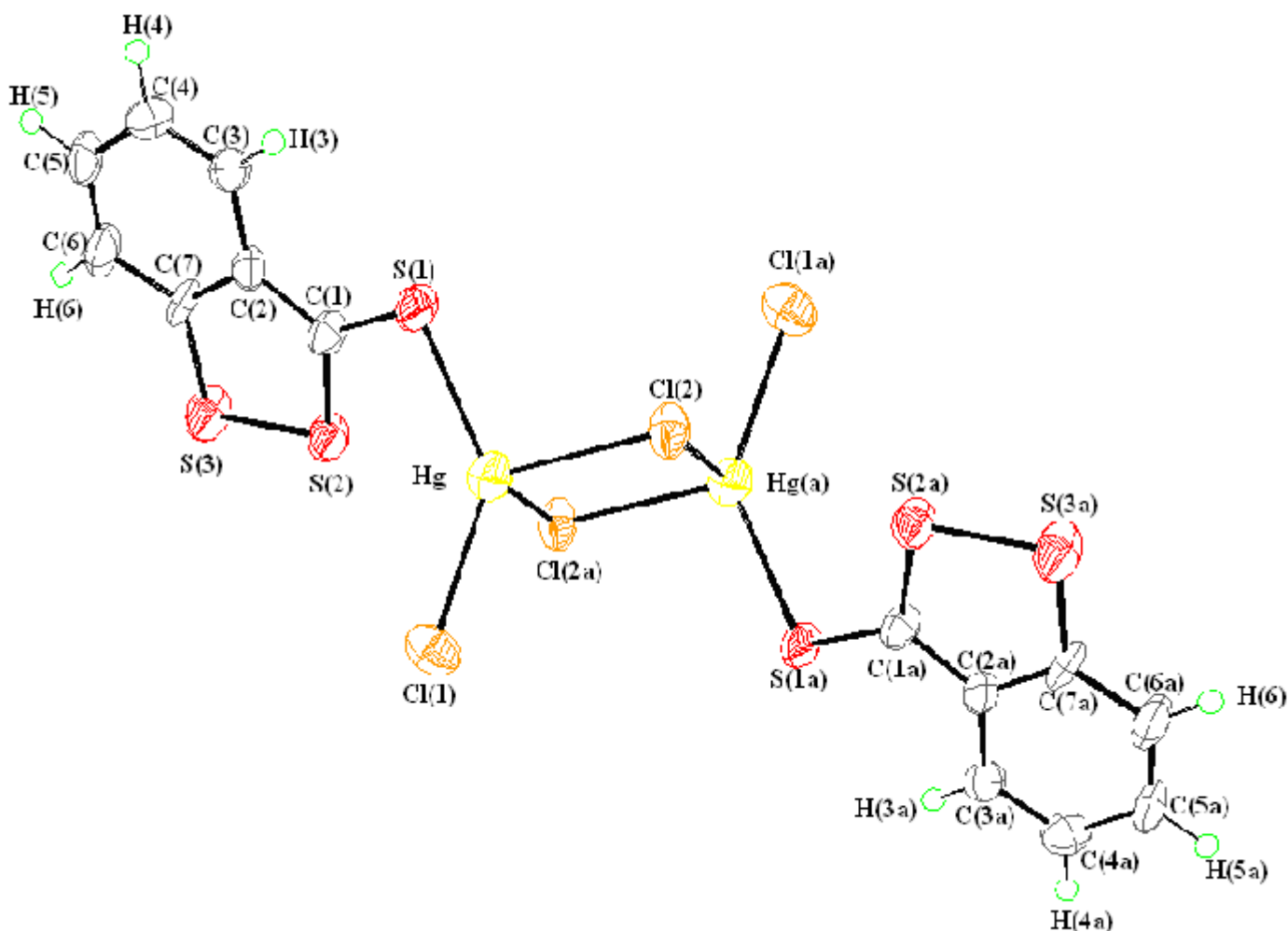
Composé	$Hg_2Cl_4(\text{benzo-4,5-dithiole-1,2 thione-3})_2$
Couleur/forme	Jaune/ plaquettes
Dimensions du cristal (mm)	0.43 x 0.13 x 0.05
Formule chimique	$C_{14}H_8S_6Cl_4Hg_2$
Masse moléculaire (g/mole)	455.77
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
Paramètres de la maille	
a (Å)	7.46490(29)
b (Å)	7.76470(29)
c (Å)	10.03820(40)
$\alpha$ (°)	79.3964(15)
$\beta$ (°)	78.0008(16)
$\gamma$ (°)	71.1749(20)
Volume (Å <sup>3</sup> )	534.371(37)
Z	2
Dc (g/cm <sup>3</sup> )	2.8326
Radiation	K $\alpha$ du Mo
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	15.433
F(000)	416.0

Tableau 2 : Conditions d'enregistrement et affinement de la structure

Diffractomètre	Enraf Nonuis Mach3
T(K)	293(2)
Nombre de réflexions collectées	2446
Nombre de réflexions utilisées	2089
Limite de $\theta$ (°)	2.92-27.5
Limites h, k, l	$-9 \leq h \leq 9$
	$-10 \leq k \leq 10$
	$-12 \leq l \leq 13$
$wR_2$	0.263
R1 (all data)	0.10
R1 (obs data)	0.09
G.O.F	1.163

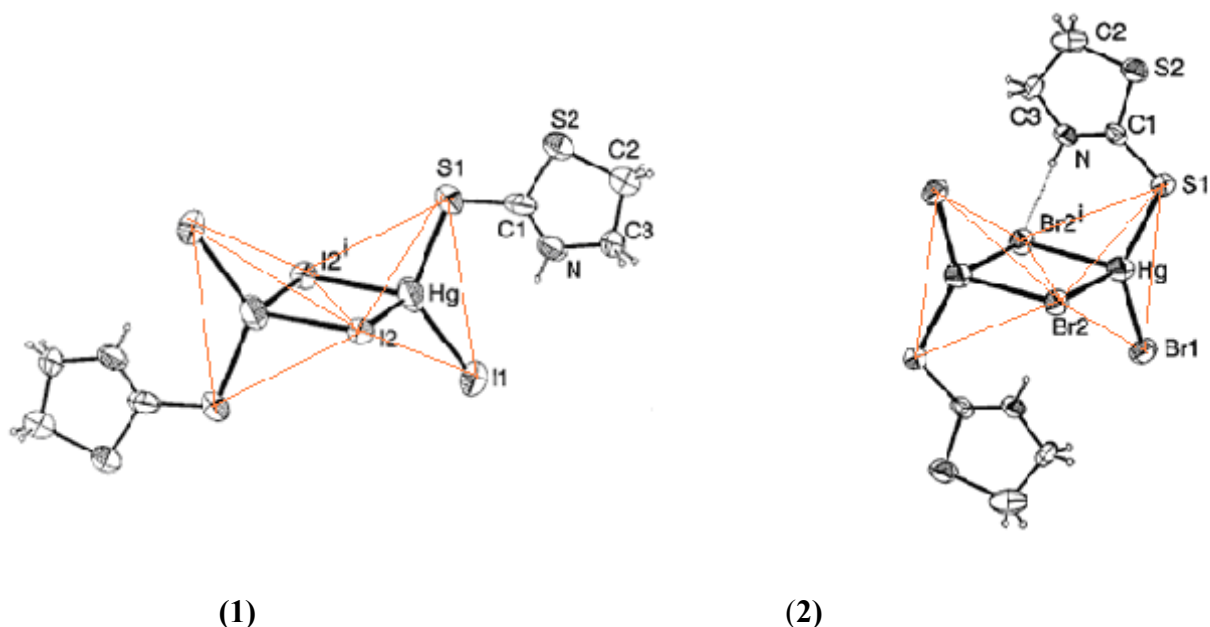


## IV-3-3-2 Description de la structure :



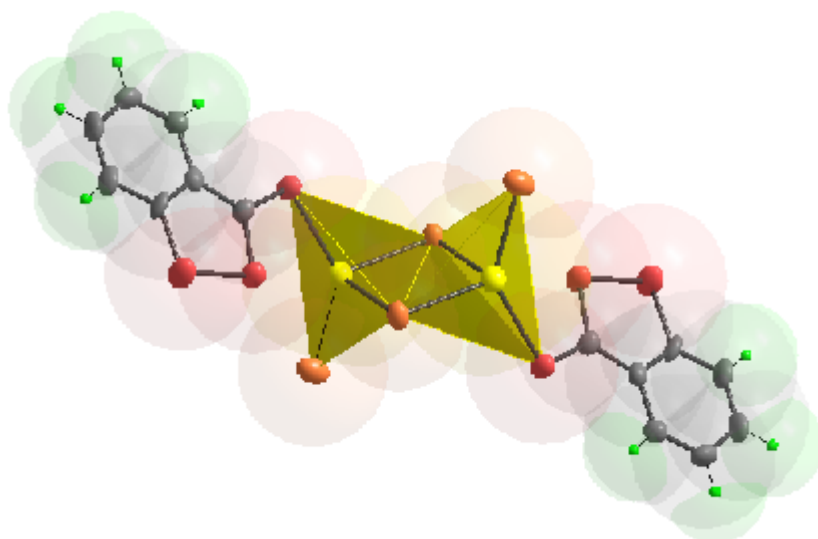
**Figure 1** : Ortep du complexe trans (di- $\mu$ -chlorobis(chloro (benzo-4,5-dithiole-1,2 thione-3))mercure (II))

La détermination structurale montre que le complexe  $[Hg_2Cl_4(\text{benzo-4,5-dithiole-1,2 thione-3})_2]$  figure1 est isostructurale au complexe  $[Hg_2I_4(\text{benzo-4,5-dithiole-1,2 thione-3})_2]$ . C'est un dimère centrosymétrique ponté par les chlores. L'atome de mercure est tétracoordiné avec une distorsion signifiante. Deux de ces liaisons sont formées par deux ponts des chlores asymétriques, les deux liaisons sont formées par un ion de chlore terminal et un atome du soufre exocyclique du ligand. Ce dimère centrosymétrique dont les deux tétraèdres de mercure partagent un arrête commun présente un motif structural qui est courant dans les complexes binucléaires du mercure(II) ponté par les halogènes, complexes (1) (2) [4] figure 2.



**Figure 2:** (1): Complexe *bis*[iodo- $\mu$ -iodo-(1,3-thiazolidine-2-thione-*S*)]mercure(II)

(2): Complexe *bis*[ bromo- $\mu$ -bromo-(1,3- thiazolidine-2-thione-*S*)] mercure(II)



**Figure 3:** Tétraèdres formés par les deux centres métalliques

La formation du dimère est favorisée par trois facteurs :

- 1- Chaque atome de mercure possède 18 électrons dans sa couche de valence, elle obéit à la règle de Tolman, tandis que le monomère possède 16 électrons.
- 2- Dans la majorité de ces composés le mercure (II) a une coordinence quatre tétraédrique [7].
- 3- La configuration trans du complexe minimise l'effet de répulsion exercé par le ligand organique et les doublets libres des chlores terminaux.

La distance Hg-S est de l'ordre de 2.456(6) Å est plus courte que le rayon covalent pour les atomes Hg et S tétraédriques 2.52 Å [8]. Cependant elle est comparable à la distance Hg-S dans le complexe du chlorure de mercure avec le ligand 4,5-éthylènedithio-1,3-dithiole-2-thione tableau 3.

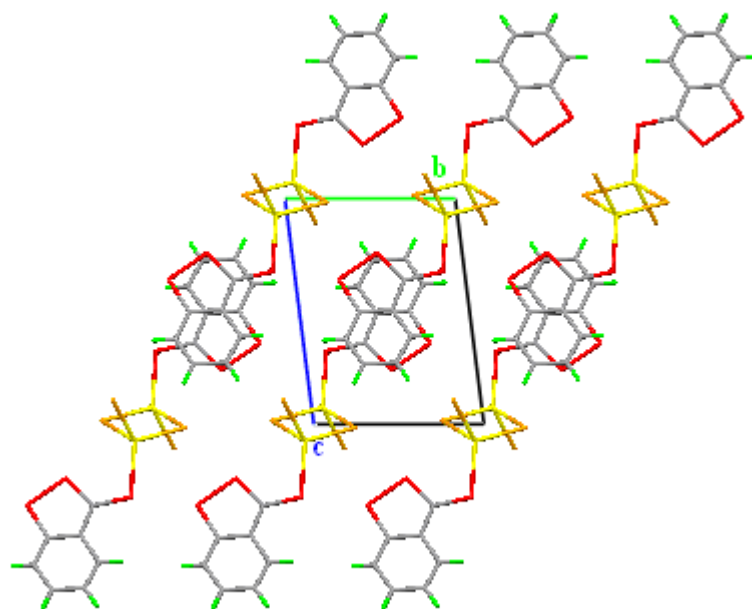
Les distances inter atomiques Hg-Cl ponteurs et Hg-Cl terminaux sont en accord avec les valeurs citées dans la littérature, tableau3.

L'influence de la coordination sur le ligand se traduit par un allongement de la liaison C=S qui est de l'ordre de 1.702(7) Å dans notre complexe et de 1.645Å dans le ligand libre dithiol-1,2- thione-3 libre [10]

Tableau 3 : distances principales comparées avec les valeurs citées dans la littérature.

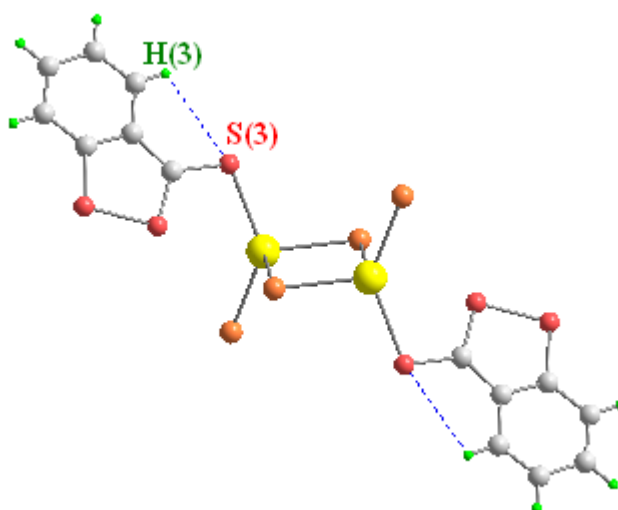
Liaison	Complexe[ $Hg_2Cl_4(4,5$ - benzo-1,2dithiole-3) $_2$ ]	Complexe [ $Hg_2Cl_4(C_5H_4S_5)_2$ ] [9]
Hg-S	2.456(6) Å	2.467(2) Å
Hg-Cl(1)	2.390(7) Å	2.395(2) Å
Hg-Cl(2)	2.521(6) Å	2.569(2) Å
Hg-Cl(2a)	2.814(6) Å	2.808(2) Å
S (1)-C(1)	1.70(2) Å 1.69(2)	1.702(7) Å

L'empilement cristallin de la structure est constitué d'entités du complexe qui se développent selon les trois directions du réseau. L'enchaînement de ces molécules selon la rangée [0 1-1] donne des chaînes parallèles à cette rangée.



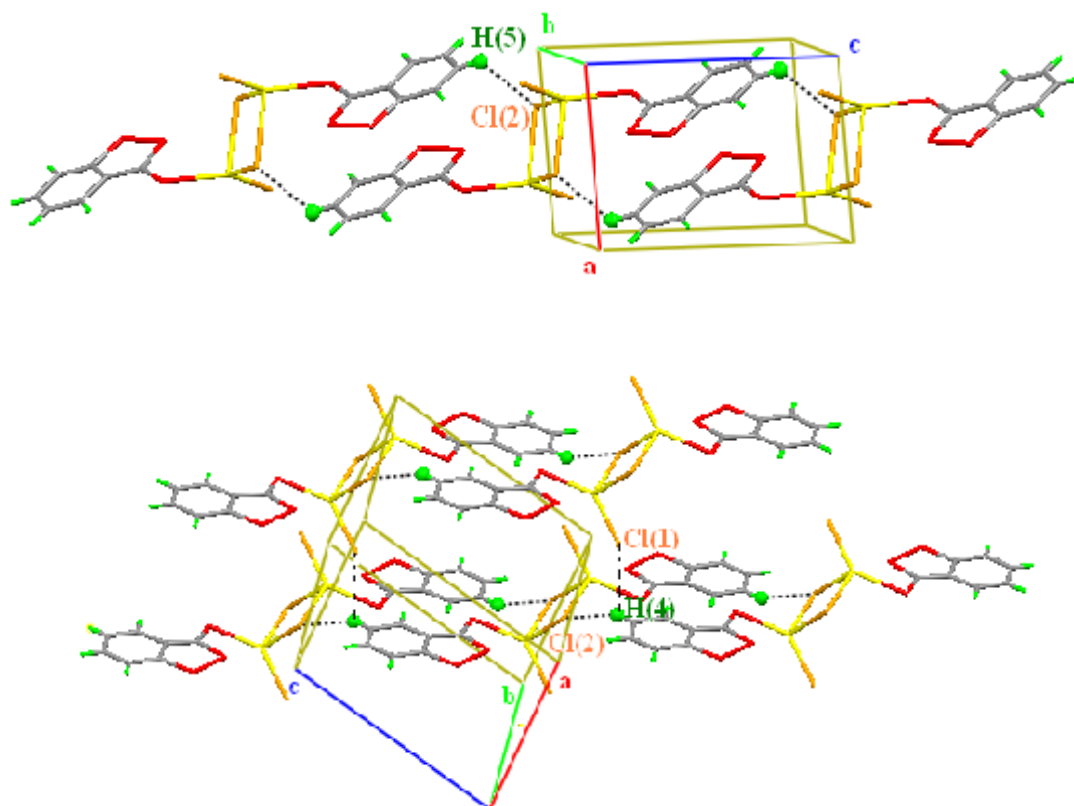
**Figure 4** : Projection de la structure sur le plan (100)

Cette structure présente deux types d'interactions, l'une est une liaison hydrogène intramoléculaire et l'autre intermoléculaire. La liaison hydrogène intramoléculaire s'établit entre l'hydrogène H(3) et le soufre S(3). Ce type de liaison permet la stabilité de la molécule figure 5.



**Figure 5** : liaison hydrogène intramoléculaire

La cohésion entre les différentes molécules est assurée principalement par les trois liaisons hydrogènes du type C-H...Cl. La première est établie entre l'atome d'hydrogène H(5) et l'atome de chlore Cl(2), les deux autres liaisons sont établies entre l'atome d'hydrogène H(4) et les atomes de chlore Cl(1) et Cl(2) figure 6.



**Figure 6** : Liaisons hydrogène intermoléculaire.

**Tableau 4** : Liaisons hydrogènes intra et intermoléculaire dans le complexe  $Hg_2Cl_4(4,5\text{-benzo-1,2dithiole-3})_2$

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
C(3)-H(3)...S1 <sup>i</sup>	0.930	2.897	3.216	101.65
C(4)-H(4)...Cl(2) <sup>ii</sup>	0.930	2.919	3.783	153.80
C(4)-H(4)...Cl(1) <sup>iii</sup>	0.930	2.981	3.488	115.85
C(5)-H(5)...Cl(2) <sup>iiii</sup>	0.930	2.949	3.374	109.38

Codes de symétrie : <sup>i</sup>  $x, y, z$  ; <sup>ii</sup>  $-x, -y+2, -z+1$  ; <sup>iii</sup>  $x, +y, +z+1$  ; <sup>iiii</sup>  $x, +y-1, +z+1$

**IV-3-3-3 Propriétés électriques :**

Les mesures électriques réalisées sur le composé selon les mêmes méthodes que précédemment ont conduit aux résultats suivants :

Constante diélectrique  $\epsilon_r = 555$  et une résistivité  $\rho = 3.03 \cdot 10^6 \Omega m$ . Ces valeurs sont en accord avec des composés moléculaires et peuvent être utilisés comme des isolants.

#### IV-3-3-4 Conclusion

La complexation de la 4,5-benzo-1,2 dithiole-3 thione avec le chlorure de mercure a donnée un complexe similaire au complexe di- $\mu$ -iodobis(iodo (benzo-4,5 -1,2 dithiole-3 thione)) mercure (II). C'est un dimère centrosymétrique ponté par les chlorures avec une géométrie pseudo tétraédrique du métal et une coordination monodentate du ligand dithiole thione.

Le complexe obtenu possède des propriétés électriques importantes (c'est un composé isolant).

**IV-3-3-5 Etude comparative :**

- Les deux complexes cristallisent dans le même groupe d'espace P-1.
- Les complexes  $[Hg_2Cl_4(4,5-benzo-1,2dithiole-3)_2]$  (**2**) et  $[Hg_2L_4(benzo-4,5 dithiole-1,2 thione 3)_2]$  (**1**) sont isosturcturaux.
- La différence des distances interatomiques dans les deux complexes explique l'effet exercé par chaque halogène voir tableau 4.

**Tableau 5** : comparaison des distances interatomiques et angles de liaisons des complexes  $[Hg_2L_4(4,5-benzo-1,2dithiole-3)_2]$  et  $[Hg_2Cl_4(4,5-benzo-1,2dithiole-3)_2]$

Complexe $[Hg_2L_4(4,5-benzo-1,2dithiole-3)_2]$		Complexe $[Hg_2Cl_4(4,5-benzo-1,2dithiole-3)_2]$	
Distance (Å)	Angle (°)	Distance (Å)	Angle (°)
Hg-S(1) 2.531(2)	I(1)-Hg-I(2) 118.35(2)	Hg-S(1) 2.456(6)	Cl(1)-Hg-Cl(2) 115.7(2)
Hg-I(1) 2.6594(7)	I(1)-Hg-S(1) 137.65(6)	Hg-Cl(1) 2.390(8)	Cl(1)-Hg-S(1) 136.8(3)
Hg-I(2) 2.8141(6)	I(1)-Hg-I(2a) 103.56(2)	Hg-Cl(2) 2.521(6)	Cl(1)-Hg-Cl(2a) 91.4(2)
Hg-I(2a) 3.1337(7)	I(2)-Hg-S1 98.54(6)	Hg-Cl(2a) 2.814(6)	Cl(2)-Hg-S(1) 105.0(2)
S(1)-C(1) 1.688(8)	I(2)-Hg-I(2a) 95.80(2)	S(1)-C(1) 1.69(2)	Cl(2)-Hg-Cl(2a) 89.43(18)
S(2)-S(3) 2.051(4)	I(2a)-Hg-S(1) 91.80(6)	S(2)-S(3) 2.054(9)	Cl(2a)-Hg-S(1) 103.5(2)
S(2)-C(1) 1.709(9)	Hg-I(2)-Hg(a) 84.20(2)	S(2)-C(1) 1.69(2)	Hg-Cl(2)-Hg(a) 90.57(17)
S(3)-C(7) 1.735(10)	Hg-S(1)-C(1) 106.3(3)	S(3)-C(7) 1.74(2)	Hg-S(1)-C(1) 105.9(7)
	S(3)-S(2)-C(1) 97.5(3)		S(3)-S(2)-C(1) 97.8(8)
	S(2)-S(3)-C(7) 94.2(3)		S(2)-S(3)-C(7) 94.5(8)
	S(1)-C(1)-S(2) 120.1(5)		S(1)-C(1)-S(2) 121.2(12)
	S(1)-C(1)-C(2) 124.8(7)		S(1)-C(1)-C(2) 124.8(17)
	S(2)-C(1)-C2 115.1(7)		S(2)-C(1)-C(2) 114.0(16)



- La distorsion du tétraèdre est expliquée par l'encombrement stérique provoqué d'une part par le ligand 4,5-benzo-1,2dithiole-3 et l'halogène d'autre part dans les deux complexes, d'où l'angle qui a la plus grande déviation est  $I(1)-Hg-S(1)$   $137.65(6)^\circ$ ,  $Cl(1)-Hg-S(1)$   $136.8(3)^\circ$ .
- La différence de la distance  $Hg-S(1)$ , dans les deux complexes montre la forte coordination du ligand dans le complexe **(2)**.
- Dans les deux complexes le ligand DTT se coordine par le soufre exocyclique ce qui explique que les deux réactions suivent le même mode de mécanisme.
- Les interactions principales qui assurent la cohésion entre les molécules dans le complexe **(1)** sont du type Van Der Waals. Tandis que dans le complexe **(2)** l'édifice cristallin est essentiellement maintenu par des liaisons hydrogène de type C-H...Cl.
- Les deux complexes sont des isolants, cette propriété vient de l'absence des interactions S...S qui sont responsable de la conductivité électrique [11]
- Dans les deux complexes le ligand est monodentate.

## Bibliographie :

- [1]- J. Morris Bramlett a,1, Hee-Jung Im a, Xiang-Hua Yu a, Tianniu Chen a, Hu Cai a, Lee E. Roecker b, Craig E. Barnes a, Sheng Dai c, Zi-Ling Xue a, *Inorganica Chimica Acta* 357 (2004) 243–249
- [2]- Baird, C. *Environmental Chemistry*, 2<sup>nd</sup> edn.; Freeman: New York, (1999).
- [3]- Kaim W.; Schwederski, B. *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*; Wiley: Chichester, (1994).
- [4]- Zora Popović, Gordana Pavlović, Zeljka Soldin, Jasminka Popović, Dubravka Matković-Calogović, and Mas'ra Rajić *Structural Chemistry*, Vol. 13, Nos. 5/6, December 2002 (C° 2002)
- [5]- Bodie Douglas, Darl McDaniel, John Alexander. *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*. John Wiley and sons, Inc. (1994).
- [6]- F. Petillon .J.E. Guerchais and D.M.L. Goodgame .J.C.S Dalton Trans. 1209 (1973).
- [7]- P.F. Wells., *Structural Inorganic Chemistry*, 5<sup>th</sup> Edition . Clakeron Press. Oxford. (1986)
- [8]- a) Grdenić, D. *Quart. Rev.* 19 (1965) 303.  
b) Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*; Cornell Univ. Press: Ithaca, New York, (1960).
- [9]- Jie Dai, Megumu Munakata, Guo-quig Bian, Qing-feng Xu, Takayoshi Kuroda-Sowa et Maekawa. *Polyhedron*. 17 (1998) 2267-2770.
- [10]- Gabriele Bocelli, Corrado Rizzilli, *Acta Cryst.* C45 (1989) 119-121.
- [11]- Aurélien Hameau, Fabrice Guyon, Michael Knorr, Mironel Enescu, et Carsten Strohmman. *Monatshefte für Chemie* 137 (2006) 545–555

**V-1-Complexation de la benzo-4,5 dithiole-1,2thione-3 avec le  $ZnCl_2$  :****V-1-1 Introduction**

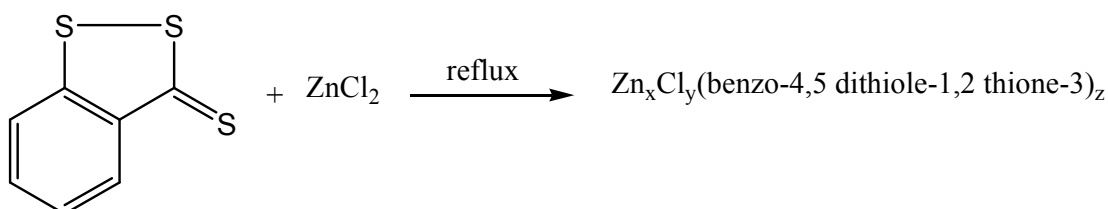
Les composés organométalliques du Zinc sont historiquement importants, car ils ont été les premiers composés organométalliques préparés, leur découverte par Edward Frankland [1] en 1849 a jouée une partie décisive dans le développement des idées modernes de la liaison chimique.

Les ligands soufrés sont spécialement importants pour le zinc, ils ont été largement étudiés d'une part à cause de l'importance biologique de ce métal, d'autre part à cause de l'utilisation des dithiocarbamates du Zn et les composés relatifs comme accélérateurs de la vulcanisation du caoutchouc [2]. En biologie l'ion  $Zn^{2+}$  est présent dans de nombreuses enzymes ; il semble parfois avoir un rôle structurale, en maintenant la protéine dans une conformation particulière, il forme des liaisons relativement forte avec les ligands soufrés, en générale avec l'acide aminé cystéine,  $(HS-CH_2-CH(NH_2)-COOH)$  qui font partie de la séquence des acides aminés de la protéine- ainsi la chaîne protéinique, ou plusieurs chaînes, se trouvent bloqués dans un arrangement particulier.[3]

Le Zn, est un élément du groupe IIB, est moins réactif que le Hg vis-à-vis " les bases molles " ce qui confirme sa qualité d'acide intermédiaire de la classification de PEARSON. Un composé du chlorure de zinc (II) et de la DTT a cependant été mis en évidence par KAZUO [4]. D'autres exemples de coordination du soufre sur la thiourée [5], la molécule éthylène thiourée [6].

**V-1-2 synthèse**

La complexation a été faite selon le mode opératoire décrit dans [10], par action du  $ZnCl_2$  sur la benzo dithiolethione dans l'acétone à reflux. Le composé résultant de la réaction se présente sous forme de cristaux orange stables à l'air, solubles dans la majorité des solvants soit polaires et non polaires.



**V-1-3 Caractérisation du composé  $Zn_xCl_y(DTT)_z$** **IV-1-3-1 Etude par spectroscopie infrarouge :**

Le spectre IR du composé présente une bande d'absorption à  $314,4\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée à la vibration de la liaison Zn-S, deux autres bandes intenses à  $106,1$  et  $171,1\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison Zn-Cl (terminal).

L'apparition d'une bande à  $518\text{ cm}^{-1}$  attribué à la liaison S-S montre que cette fonction n'a pas participé à la coordination. Le tableau ci-dessous récapitule des attributions proposées de quelques bandes.

Tableau1 : Bandes d'absorptions principales du complexe ( en  $\text{cm}^{-1}$ )

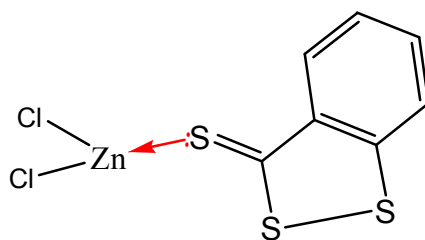
Composé	$\nu_{Zn-S}$	$\nu_{Zn-Cl}$	$\nu_{S-S}$	$\nu_{C=S}$	$\nu_{C-S}$	$\nu_{C=C}$
$ZnCl_2$ libre	–	166.1 171.7	–	–	–	–
Complexe	314.4	171.7- 106.1	518	1016.4	719.6	1444- 1581.5

La recristallisation du composé dans le solvant THF donne de bons cristaux convenables pour l'étude structurale.

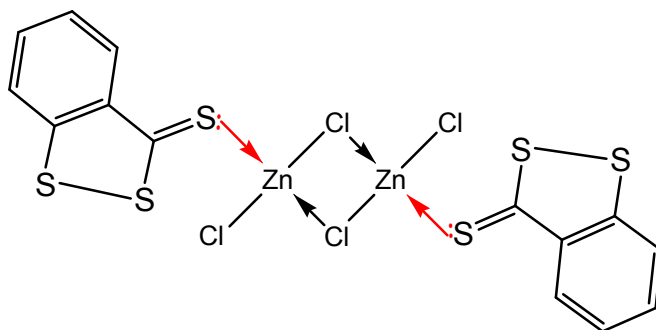
**.IV-1-3-2 Conclusion :**

Il est difficile de déterminer avec exactitude l'entourage du métal dans ce composé. En l'absence d'une étude cristallographique détaillée, seul l'examen des spectres IR et le mode de coordination de la DTT dans le complexe  $[Hg_2I_4(DTT)_2]$  et  $Hg_2Cl_4ODTT_2$  nous permet de suggérer une coordination du zinc.

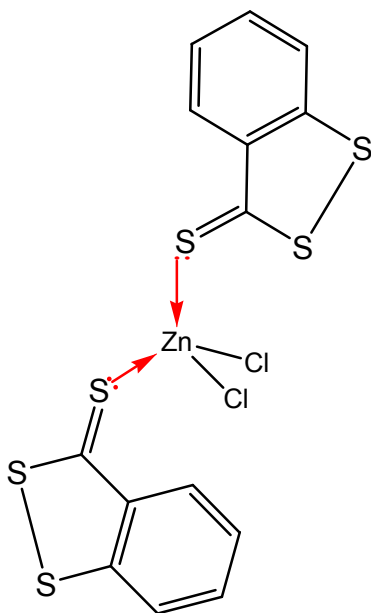
Dans ce cas de complexation deux types de coordinences sont possibles, soit une coordinence 3, qui correspond à la structure suivante :

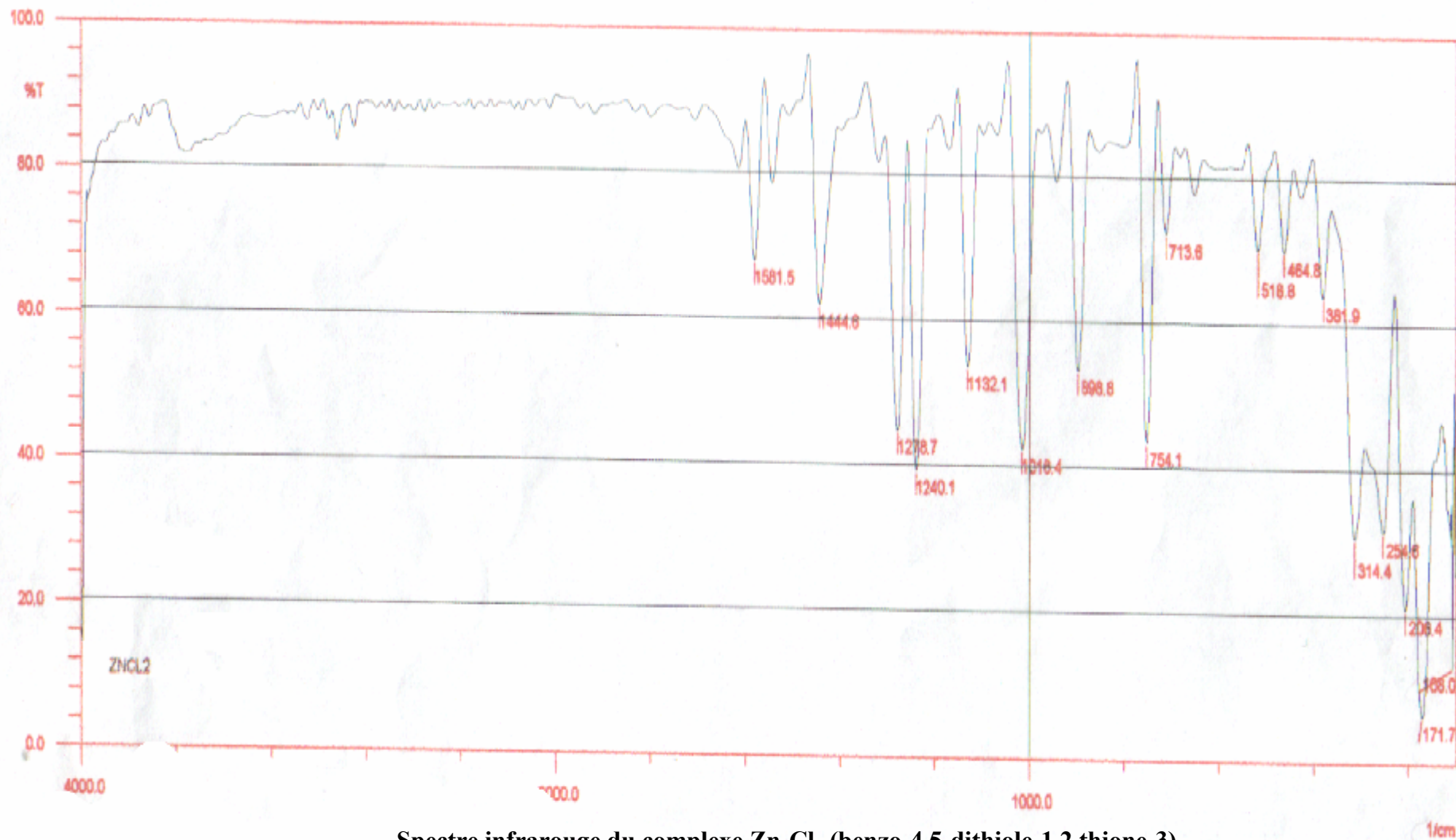


Ou bien une coordination quatre du Zin(II). L'absence d'une vibration correspondante à la liaison Zn-Cl ponté élimine la stéréochimie suivante du complexe :



De ce fait la dithiole-1,2-thione-3, coordiat à soufre donneur, "base molle", selon PEARSON réagit avec le  $Zn(II)$  pour donner des complexes de type  $MX_2(DTT)_2$ , avec un entourage tétraédrique de l'ion central.

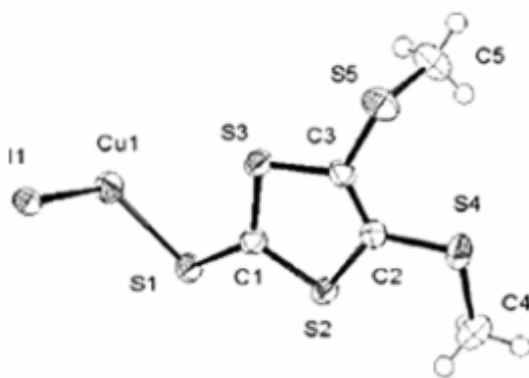




Spectre infrarouge du complexe  $Zn_xCl_y$  (benzo-4,5-dithiole-1,2 thione-3) $_z$

**V-2- Complexation de la benzo-4,5 dithiole-1,2thione-3 avec le  $CuCl_2$** **V-2-1 Introduction**

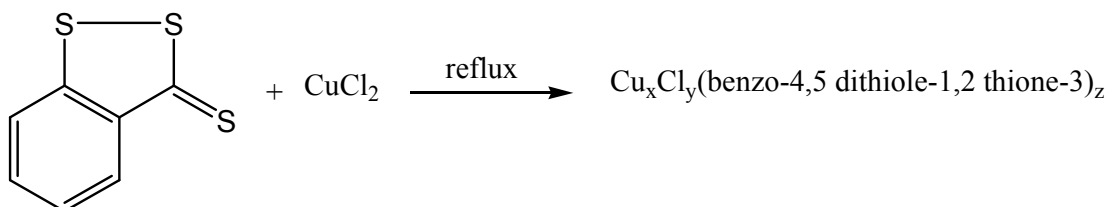
Nous venons de voir que l'obtention de complexes de la DTT, avec  $HgI_2$ ,  $HgCl_2$  et même  $ZnCl_2$  est possible, une généralisation avec quelques métaux de la première série de transition va maintenant être envisagée. Dans cette série le cuivre avait retenu, jusqu'à présent, l'attention des auteurs. Plusieurs composés avec le  $CuCl_2$  et  $CuI_2$  ont été signalés, parmi ceux-ci la complexation du 1,3- dithiole-2-thione avec  $CuCl_2$  ou la coordination est assurée par la fonction thione [8], aussi l'étude de la coordination du cuivre (I) figure 1 avec les soufres donneurs a été largement étudiée avec 4,5-bis( méthylthio)-1,3- dithiole-2-thione [9].



**Figure 1** : Complexe  $[C_5H_6S_5Cu]$

**V-2-2 synthèse :**

Le complexe a été préparé par réaction d'addition de la 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione sur le chlorure de mercure dans un mélange de solvants éthanol-diméthoxypropane à reflux selon [10], donne lieu à une précipitation presque immédiate d'un solide marron brun, stable à l'air et peu soluble dans divers solvants.



**V-2-3 Caractérisation du complexe  $Cu_2Cl_4DTT_2$ .****V-2-3-1 Etude par spectroscopie infrarouge :**

Les bandes infrarouges caractéristiques du composé sont, la vibrations à  $466.7\text{cm}^{-1}$  qu'on peut attribuer à la liaison Cu-S (en générale elle varie entre  $370$  et  $460\text{cm}^{-1}$ ) [11], la bande  $283\text{cm}^{-1}$  est due à la vibration de la liaison Cu-Cl terminal, pour une liaison Cu-Cl ponté on constate l'apparition de la bande correspondante à  $169.1\text{cm}^{-1}$ . Le déplacement de la fréquence  $\nu\text{C}=\text{S}$  vers  $1008\text{cm}^{-1}$  peut être expliqué par la coordination du ligand soufré sur le métal par le soufre de la fonction thione.

Tableau 2 : Bandes d'absorptions principales du complexe ( en  $\text{cm}^{-1}$ )

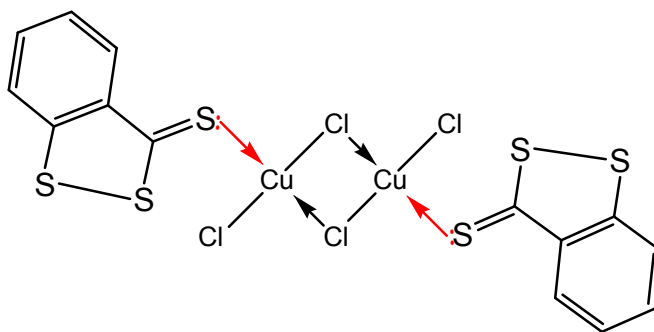
$\nu\text{Cu-Cl}$	$\nu\text{Cu-S}$	$\nu\text{C}=\text{S}$	$\nu\text{S-S}$	$\nu\text{C}=\text{C}$	$\nu\text{C-S}$
283.5(terminal)	466.7	1008	528	1433.0	756
169.7(ponté)				1579.6	

**V-2-3-2 Conclusion**

Comme les autres complexes de DTT la bande de vibration  $\nu\text{C}=\text{S}$  a été déplacée vers les petits nombres d'onde par suite de la coordination avec le cuivre(II).

Une telle variation a de même été observée dans les complexes [10-11] ou l'allongement de la liaison  $\text{C}=\text{S}$  a été perturbée ; une coordination pour le soufre de la fonction thione a cependant été conclue pour tous ces produits.

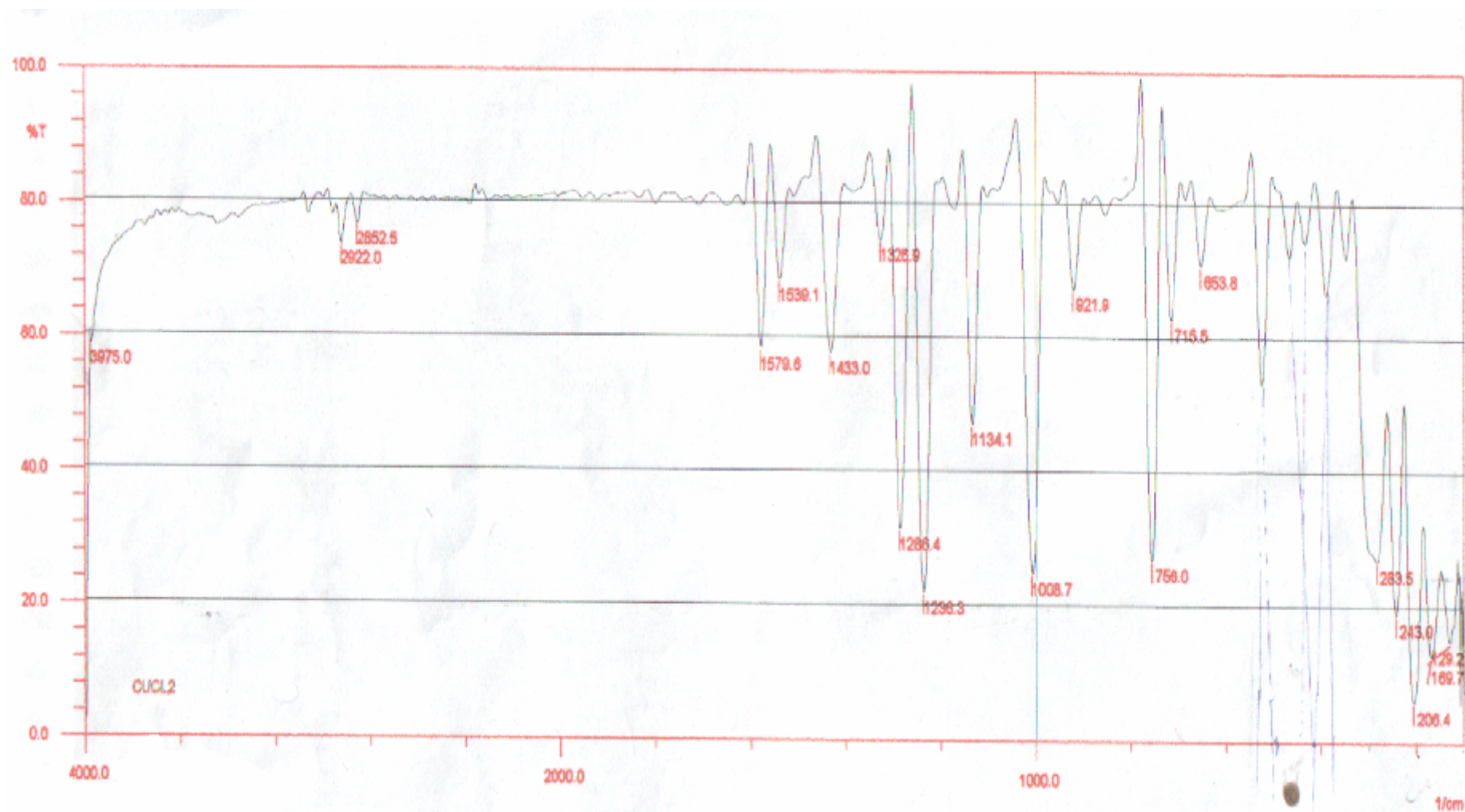
En l'absence d'une étude cristallographique, seul l'examen des spectres infrarouges et les donnés bibliographiques nous permet de suggérer une coordinence du cuivre. La présence des bandes d'absorption d'une liaison Cu-Cl(terminal) et Cu-Cl(ponté) nous permet de proposer la structure suivante :





Dans la majorité des complexes obtenus par les différents auteurs, ces derniers concluent que le  $Cu^{2+}$  est réduit par le ligand au  $Cu^{1+}$  [10].

Les propriétés électriques du complexe ont été mesurés dans le laboratoire de Couches minces et interfaces de l'Université Mentouri Constantine, à l'aide d'un électromètre, ce dernier nous a permit de mesurer la résistance et la capacité du complexe qui a été utilisé sous forme de pastilles. A partir de ces mesures nous avons déduit la résistivité et le constant diélectrique dont les valeurs sont de  $4.41.10^6 \Omega.cm$  et 371.267 respectivement. D'après ces valeurs on peut situer ce complexe dans la gamme des semi-conducteurs.



Spectre infrarouge du complexe  $CuCl_x$ (benzo-4,5-dithiole-1,2 thione-3)

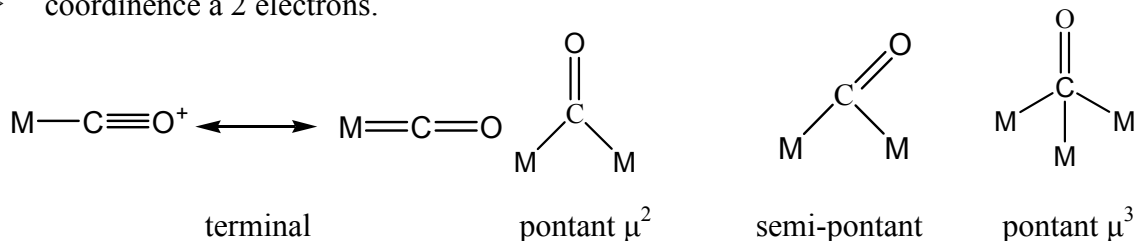
## Bibliographie :

- [1]- J.Wardell, Ed., Organometallic compounds of Zinc, Cadmium and Mercury, Chapman and Hall, London, 1985.
- [2]- F.Albert Cotton , Geoffrey Wilkinson. Advanced Inorganic Chemistry, fifth edition. John Wiley and Sons 1988.
- [3]- S.F.A.Kettle, Physico-chimie inorganique. Ed. DeBoeck 1999
- [4]- KAZUO, Yoshinori Sugetani and Kozo Nagashima J. inorg. Men. Chem, 37 (1975) 2057-2060.
- [5]- F-A. Cotton, O. D. Fautaud J. T. Magui, inorg. Chem. 3 (1964) 17.
- [6]- R. I Carlin and S.L Holt, Jr., inorg. Chem.. 2 (1963) 849.
- [7]- F.Petillon .J.E.Guerchais and D.M.L.Goodgame .J.C.S Dalton Trans.1209(1973).
- [8]- Hye Jui Nan, Hajin Lee, Dong-youn Noh polyhedron 23(2004) 117-123.
- [9]- Jie Dai, Wei yang, Zhi Gaug leu, Qui-yu Zhin, Deing-Xian Jie polyhedron 23(2004) 1447-1451.
- [10]- Jie Dai, Wei yang, Dug Zian Jie. Polyhedron 23(2004) 1447-1451.
- [11]- Yu-Fang Shen, Chen-Jie Fang, Zheng-He Peng, \*, Dao-Cong Lia, Yun-Hong Zhou. Spectrochimica Acta A62 (2005) 132–139
- [12]- F. Pettion, J. E. Guechais and D. M. L Goodgame. J. C. S. Dalton Trus. 1209 (1973).

### VI-1 Introduction

Les métaux carbonyles sont des complexes formés par un métal de transition et l'oxyde de carbone; de formule générale  $M_n(CO)_x$ , n est compris entre 1 et 4 et x entre 4 et 12, mais les valeurs 7 et 11 sont exclues. Les fers carbonyles  $Fe(CO)_5$ ,  $Fe_2(CO)_9$ ,  $Fe_3(CO)_{12}$  font partie des métaux carbonyles stables. Les modes de coordination connus pour l'oxyde de carbone sont les suivants :

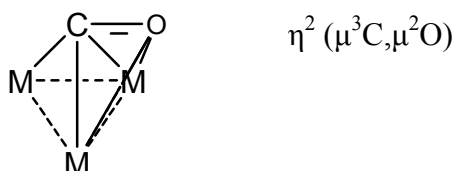
- coordination à 2 électrons.



- Coordination à 4 électrons.



- Coordination à 6 électrons.



Dans l'immense majorité des cas, l'oxyde de carbone joue le rôle de coordinaat à deux électrons. Le mode de coordination à 4 électrons a été découvert par les chimistes australiens en 1975 [1] et le mode à 6 électrons a été découvert par des chimistes allemands en 1981 [2].

Ces hauts degrés de coordinations se traduisent en IR par des fréquences  $\gamma(CO)$  fortement abaissées : par exemple,  $\gamma(CO) = 1330 \text{ cm}^{-1}$  pour le carbonyle à 6 électrons décrit par les chercheurs allemands[2] contre  $1850-2100 \text{ cm}^{-1}$  pour un carbonyle "normal" à 2 électrons. L'affaiblissement de la liaison C...O se traduit également par son allongement : par exemple,  $r(C...O) = 1.303 \text{ \AA}$  dans l'exemple à 6 électrons [2] contre  $1.10-1.18 \text{ \AA}$  pour un carbonyle courant.

En pratique on peut détecter analytiquement la présence d'un carbonyle par deux techniques reines qui sont la spectroscopie infrarouge et la RMN du carbone 13. sur le spectre infrarouge d'un métal carbonyle, les vibrations d'élongation des liaisons C=O donne naissance à des absorptions exceptionnellement intenses et facilement détectables. De la position, de la forme

de l'intensité et du nombre des bandes correspondantes, on peut déduire des renseignements précieux sur la symétrie locale du métal carbonyle, sur les modes de coordination du CO et sur les constantes de force des liaisons carbone-oxygène. En générale, les CO terminaux donnent des bandes d'absorption dans la gamme 1900-2100  $\text{cm}^{-1}$  et les CO ponteur dans la gamme 1700-1850  $\text{cm}^{-1}$ .

La deuxième technique de détection des motifs M-CO utilisés en routine est la RMN du carbone 13. La résonance des carbonyles apparaît en générale dans la plage 190-230 ppm (référence  $\text{Me}_4\text{Si}$ ).

L'action des métaux carbonyles sur les molécules organiques contenant un ou plusieurs atomes de soufre a donné lieu à de nombreux travaux [3]. Ces travaux sont justifiés par les applications en synthèses organiques ou dans les études de sulfuration des composés organiques [4]. C'est ainsi que la réaction du fer carbonyle avec les groupements fonctionnels contenant du soufre a fait l'objet de nombreux travaux, on peut citer le thiophène[5], les 1,2-dithianes,[6] les thioamides[7], les mercaptans [8], les dithioesters[9], les xantades[10], les thiocarbonates[11], les dithioesters[12], les thiobenzophénones[13], les dithiocarbamates[14]. Ces réactions réalisées par voie thermique en présence de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  ou  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  conduisent généralement à des complexes binucléaires

hexacarbonylés dans lesquels les atomes de soufre peuvent apporter de un à trois électrons de valence aux centres métalliques.

Certains ligands soufrés réagissent avec le fer carbonyle pour donner des complexes polynucléaires comme le binucléaire  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2$ , trinucléaire  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$ , et le tétranucléaire  $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{S}_3\text{R}$  contenant des atomes de soufre engagés par quatre à six électrons.

Les différents complexes tétranucléaire décrits dans la littérature sont obtenus à partir des substrats suivants : dithiole-1,2 thione-3 [15], s-ferrocyl-S'-methyledithiocarbonate[16],  $\text{Me}_2\text{NC}(\text{S})\text{Cl}$  [17], la 2-mercaptopyridine[18] et le tétrathianaphthalène[19].

Pour comparer la réactivité des dithiole thione avec les sels des métaux de transition ( $\text{MX}_y$ ) avec ( $\text{M}$ = métal de transition et  $y$  varie selon le degré d'oxydation du métal métalliques) et les métaux carbonyles de types  $\text{Mn}(\text{CO})_z$

Nous exposons dans cette partie les résultats des réactions de complexation des 1,2-dithiole-3-thiones par le  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  et le  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

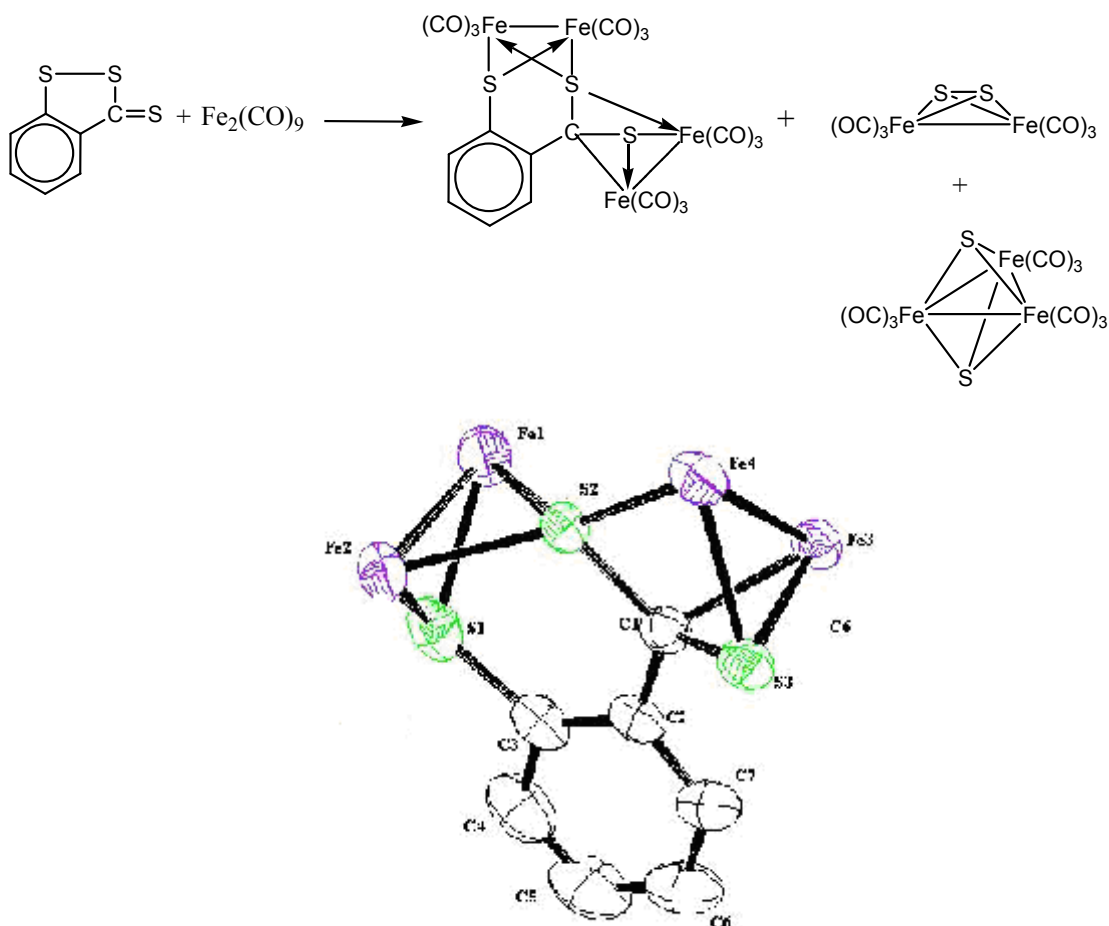
## VI-2 Complexation des ligands :

La préparation des composés organométalliques du fer carbonyle s'effectue généralement sous activation thermique sur les ligands organiques [20].

**VI-2-1 Complexation par le  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  :**

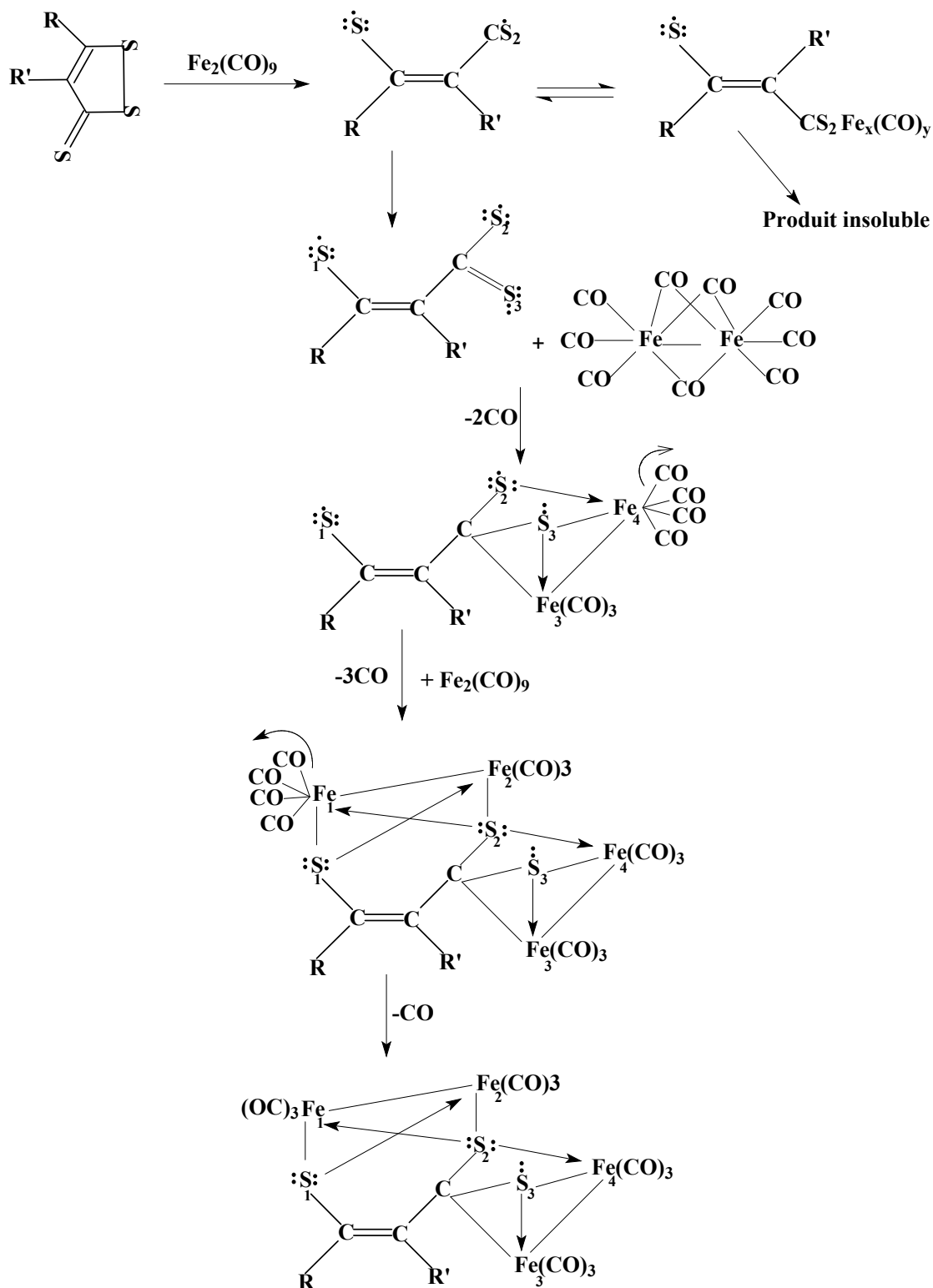
Les réactions du Fer carbonyle  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  avec les dithiole-1,2 thione-3 se font selon le mode opératoire décrit dans la littérature [21].

La réaction de complexation de la benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3 avec le  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  conduit à la formation d'un mélange de complexes : un binucléaire  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2$ , un trinucéaire  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$ , et (ou) le tetranucléaire  $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\text{C}_7\text{H}_4\text{S}_3)$ .



**Figure 1** : Ortep du complexe tétranucléaire  $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\text{C}_7\text{H}_4\text{S}_3)$

Le mécanisme de la réaction de formation des tétranucléaires a été étudié et proposé par : E.L. Laifa [22].



**Figure2** : Mécanisme proposé pour la formation des complexes tétranucléaires

Ce mécanisme permet au carbone C(1) de changer d'état d'hybridation, le passage de l'état  $\text{sp}^2$  à un système tétraédrique  $\text{sp}^3$  et la formation d'une liaison fer-carbone confirme le mécanisme proposé.

Les deux électrons  $\pi$  de la double liaison C=S sont partagés entre les deux atomes de métal Fe(3) et Fe(4) tandis que le soufre thionique donne son doublet au fer(3) et l'atome de soufre S(2) apporte un doublet au fer(4), de même pour le deuxième motif symétrique ou le soufre (1) donne un doublet au fer (2) et le soufre S(2) apporte un doublet au fer (1)

Chaque ligand monoxyde de carbone apporte deux électrons, nous avons donc des complexes dont lequel chaque atome de fer possède 18 électrons dans sa sphère de coordination et acquit par la suite la structure d'un gaz rare soit 36 électrons.



**VI-2-2 Etude comparative**

- Les réactions de complexation de la benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3 avec les halogénures de mercure (II) sont des réactions d'addition qui ont conduit à la formation d'un complexe dinucléaire, tandis que les réaction de complexation de ce ligand soufré avec les fers carbonyles sont des réactions de substitution qui donnent naissance à plusieurs complexes de différentes nucléarités.
- Dans le cas des fers carbonyles la réaction de préparation des complexes s'effectue sous activation thermique. Ce facteur a causé une rupture de la liaison S-S et par conséquent l'ouverture de l'hétérocycle. Le ligand est ainsi très réactif et a participé à la coordination avec tous ses sites actifs à savoir les deux atomes de soufre de l'hétérocycle, l'atome de soufre de la fonction thione, et la double liaison de la fonction thione. Le mode de coordination qui en résulte est polydentate. Cependant dans le cas des sels de mercure où les complexes sont préparés à la température du laboratoire le ligand soufré a conservé sa structure et a participé dans la formation des liaisons métal ligand uniquement avec le soufre exocyclique. Le mode de coordination est ainsi monodentate.
- Les réactions de complexation de la benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3 avec les fers carbonyles se déroulent sous atmosphère inerte ; alors que dans le cas des halogénures de mercure les réactions de préparation de ces complexes ont réussi même à l'air libre.
- Les complexes des halogénures de mercure présentent des propriétés physiques très importantes.
- Dans les deux cas de complexation les complexes sont préparés avec un bon rendement. Ils sont stables à l'air et à l'humidité.

**Bibliographie :**

- [1]- R- Cotton et C.J.. Commons, Australian J. Chem., 28 (1975) 1673.
- [2]- W.A Herrman, H. Biersack, M .L. Ziegler, K.Weidenhamer, R. Siegle et D. Rehder, J.Am. Chem. Soc., 103 (1981) 1962.
- [3]- a)-E. W. Abel et B. C. Crossa, Organomet. Chem. Rev., 2 (1967) 443  
b)-L. Marto et B. M. Monostory, "Complexes with sulfur containing Ligands", dans E. A. K. Van Gustof, F. W. Grevels et I. Fischer, " The Organic Chemistry of iron ", Académic Press New York, Vol. 2 (1981) 283  
c)- L. Linford et H. G. Raubenheimer, Adv. Organomet. Chem., 32 (1991) 1.  
d)- H. Vahrenkamp, Angew. Chem. Internat. Ed. Engl., 14 (1975) 322.
- [4]- a)- B. C. Weigand et C.M. Friend, Chem. Rev., 92 (1992), 491.  
b)- R. J. Angelici, Acc. Chem. Res., 21 (1988) 387.
- [5]- A. E. Ogilvy, M. Draganjac, T. B. Rauchfuss et S. R. Raithby, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1982) 140.
- [6]- H. Alper et A. S. K. Chan, Inorg. Chem., 13 (1974) 223.
- [7]- A. Shaver, P. J. Fitzpatrick, K. Steliou et I. S. Butler, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 1313.
- [8]- N. S. Nametkin, V. D. Tyurin et M. A. Kukina, J. Organomet. Chem., 149 (1978) 355.
- [9]- A. Lagadec B. Misterkiewicz, H. Patin et J. Y. Le Marouille, J. Organomet. Chem., 315 (1986) 201
- [10]- a)- H. Patin, G. Mignani, R. Dabard et A. Benoit, J. Organomet. Chem., C21 (1979) 168  
b)-H. Patin G. Mignani, R. Dabard et A. Benoit, J. Y. Le Marouille et D. Grandjean, Inorg. Chem., 20 (1981) 4351.

- [11]- H. Patin, G. Mignani C. Mahé, J. Y. Le Marouille, T. G. Southerm, A. Benoit et D. Grandjean, *J. Organomet. Chem.*, 179 (1980) 315.
- [12]- A. Lagadec, B. Misterkiewicz, A. Darchen, D. Grandjean et H. Patin, *Organometallics*, 7 (1988) 242.
- [13]- H. Alper et C. K. Foo, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2928.
- [14]- Alper et A. S. K. Chan, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 4905.
- [15]- P. H. Bird, V. Siriwardane, A. Shaver, O. Lopez et D.N. Harpp, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1981) 513.
- [16]- H. Patin, G. Mignani, C. Mahé, J. Y. LeMarouille, A. Benoit et D. Grandjean, *J. Organomet. Chem.*, C1 (1981) 210
- [17]- W. K. Dean, *J. Organomet. Chem.*, 135 (1977) 195.
- [18]- G. Le borgne et D. Grandjean, *J. Organomet. Chem.* 92 (1975) 381.
- [19]- B. K. Teo, F. Wudl, J. J. Hausser et A. Kruger, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4862.
- [20]- BIRD et SIRIWARDANE [P. H. Bird, V. Siriwardane, A. Shaver, O. Lopez et D.N. Harpp, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1981) 513.
- [21]- P. H. Bird, V. Siriwardane, A. Shaver, O. Lopez et D.N. Harpp, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1981) 513.
- [22]- El Laifa .thèse doctorat . Université Mentouri Constantine.

## Les techniques expérimentales

Au cours de notre travail, les techniques suivantes ont été utilisées lors de la synthèse ou pour caractériser les produits préparés.

### **CHROMATOGRAPHIE :**

Le suivi des réactions a été réalisé par les CCM. Ces analyses chromatographiques ont été effectuées sur plaques de gel de silice (MERCH 60 F254 de 0.2 mm d'épaisseur. Sur support d'aluminium.

### **SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE :**

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à transformé de Fourier NICOLET 205. Les échantillon ont été examinés dans l'état solide (poudres) sous forme de pastilles.

### **DIFFRACTION DES RX :**

L'enregistrement des intensités diffractées a été réalisé sur un diffractomètre ENRAF-NONIUS Mach3, équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD.

## VI. Préparation des ligands

### VI.1.1 préparation de la benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3 :

À une solution de 20g d'acide 2,2'-dithiodibenzoïque dans 200ml de pyridine, on ajoute 20g de pentasulfure de phosphore. Le mélange est chauffé à reflux pendant une heure. Après refroidissement, la solution est diluée avec l'eau, puis filtrée. Le résidu orange obtenu est lavé avec de l'éthanol préalablement refroidi dans la glace, puis recristallisé dans l'hexane. Ce ligand a été préparé avec un rendement de 60% au lieu de 20% donné par la littérature.

#### ◇ Caractéristiques du ligand

$T_{\text{fus}}=95.7^{\circ}\text{C}$

RF=0.6

Rendement : 60%

RMN<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δppm/TMS) :

7,45-7,43 (m, 1H) ; 8,23-8,20 (d,1H).

RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δppm/TMS) :

224 C(3) ; 152,5-141,2-133,12-128,97-126,43-124,73 C (4-9).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):

462.9- 516.9- 717.5- 756.0- 894.9- 1014.5- 1242.5- 1276.8- 1434.9- 1542.9- 1581.5- 1635.5.

### VI.1.2. préparation de la phényle-5 dithiole-1,2 thione 3:

À 8.978g de soufre dissout dans 100ml de diméthyle formamide et chauffé à reflux sous argon, on additionne 0.053g de cinnamaldehyde. Le chauffage est maintenu pendant 8 heures. Après refroidissement le mélange est filtré, le résidu est lavé avec le diméthyle formamide après distillation du solvant du filtrat sous pression réduite on ajoute 20ml du toluène la fraction insoluble est recristallisée dans l'éthanol.

#### ◇ Caractéristiques du ligand :

$T_{\text{fus}}=125.7^{\circ}\text{C}$

RF=0.56

Rendement : 40%

RMN<sup>1</sup>H (89,55 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δppm/TMS) :

7,53 (m, 5H, Ph) ; 7,16 (m, s, 1H, H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (22,50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm/TMS}$ ) :

215,50 C(3) -172.60 C(5) - 135.75 C(4) - 132.45 - 131.50 - 129,40 126,8

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):

383.8 - 534.2 - 661.5 – 698.2 – 759.9 – 846.7 – 1039.6 – 1188.1 – 1325.0 – 1442.7 –  
1483.2 – 1525.6 – 1616 – 3413.8.

## VI-2. Réactions de complexation

### V-2-1 Préparation du complexe [ $\text{Hg}_2\text{I}_4(\text{benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3})_2$ ]:

Dans un ballon bicole on mélange 0.460g (0.0025mole) de 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione dissout dans 15ml d'acétone avec 1.136g (0.0025) de  $\text{HgI}_2$  dissout dans (20ml d'acétone+10ml de Méthanol) on a remarqué la formation d'un précipité orange dès le mélange des réactifs. Après 24 heures d'agitation le mélange réactionnelle est filtré le résidu est lavé avec l'éther de pétrole.

Recristallisation: dans le THF

#### ❖ Caractéristiques du complexe

$T_{\text{fus}}=192.5^\circ\text{C}$

RF = 0.16

Rendement : 85.9%

RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ,  $\delta\text{ppm/TMS}$ ) :

7.5-8.25 ( m 4H benzénique )

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):

167.8- 214.1- 256.5- 298.9- 526.6- 759.9- 991.1- 1234.4- 1288.4 1429.2- 1577.7

### VI-2-2 Préparation du complexe [ $\text{Hg}_2\text{Cl}_4(\text{benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3})_2$ ]:

Dans un ballon bicole en introduit 0.552g (0.003mole) de la 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione avec 25 ml d'acétone on maintient l'agitation, après dissolution complète de la dithiolethione on ajoute 0.8145g (0.003mole) de  $\text{HgCl}_2$  anhydre dissout dans 10ml d'acétone. On a constaté la formation d'un précipité jaune après le mélange des deux réactifs, l'agitation est maintenue pendant 3 jours. Le mélange réactionnel est filtré,

le résidu est lavé avec l'éther de pétrole. L'évaporation lente du solvant dans le filtrat donne des cristaux convenables.

Recristallisation : dans l'acétone.

#### ❖ Caractéristiques du complexe

$T_{\text{fus}} = 222^{\circ}\text{C}$

RF = 0.10

Rendement : 35 %.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):

171.7- 206.4- 243- 243.0- 287.4- 538.1- 765.7- 1001.0- 1238.2- 1294.1- 1433.0- 1579.6.

#### VI-2-4 Complexation de la benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3 par le $\text{ZnCl}_2$ :

Dans un ballon tricolore on mélange 1eq de  $\text{ZnCl}_2$  0.027g ( $2 \times 10^{-4}$  mole) dissout dans 12ml d'acétone avec 0.0737g ( $4 \times 10^{-4}$  mole) du ligand soufré (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione dissout dans 14ml du même solvant on chauffe cette solution à reflux sous gaz inerte (Ar) pendant 3 heures. Le complexe est soluble dans l'acétone, le solvant s'est évaporé après quelque jours on a constater des cristaux sous forme d'aiguilles rouges, il sont lavés avec de l'Hexane plusieurs fois.

#### ❖ Caractéristiques du complexe

$T_{\text{fus}} = 92.9-93.1^{\circ}\text{C}$ .

Rendement= 65%

RF = 0.7

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):

171.7- 206.4- 254.5- 314.4- 518.8- 754.1- 1016.4- 1240.1- 1278.7- 1444.6- 1581.5.

#### VI-2-3 Complexation de la benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3 avec le $\text{CuCl}_2$ :

Le chlorure de cuivre (II) tétra hydraté est déshydraté pendant quelques jours dans l'étuve pour avoir le  $\text{CuCl}_2$  anhydre.

Dans un ballon bicolore muni d'un réfrigérant on mélange 0.104g ( $7.752 \times 10^{-4}$  mole) de  $\text{CuCl}_2$  dissout dans 10ml d'Ethanol avec 0.5g (0.0271 mole) de la 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione dissout dans 45ml d'Ethanol, on chauffe à reflux pendant 3 heures.

Le complexe se présente sous forme d'une poudre noir qui commence a ce former

avant le début du reflux, après refroidissement le mélange est filtré, le résidu est lavé avec de l'éthanol puis recristallisé.

Recristallisation: dans le THF.

❖ **Caractéristiques du complexe**

$T_{\text{fus}}=67^{\circ}\text{C}$ .

Rendement= 60%

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):

169.7- 206.4- 243- 283.5- 528- 756.0- 1008.7- 1236.3- 1286.4- 1433.0- 1579.6-  
2852.5- 2922.0.

RF = 0.11



## Conclusion générale

La complexation de la 4,5 benze-1.2- dithiol -3 thione avec l'iodure et chlorure de mercure donne lieu à des complexes isostructuraux, ce sont des dimères halogéno-ponté, dans un motif structural courant dans les complexes à base de mercure. Le métal ainsi présente une géométrie de coordination pseudo- tétraédrique.

La structure cristalline des complexes révèle le mode de coordination du ligand soufré sur le mercure qui se traduit par une seule liaison métal-ligand formé par l'intermédiaire de l'atome de soufre exocyclique, donc dans ce cas de complexation le ligand est monodentate.

Des mesures physiques effectuées sur les complexes  $[\text{Hg}_2\text{I}_4(\text{DTT})_2]$   $[\text{Hg}_2\text{Cl}_4(\text{DTT})_2]$  sous forme de pastilles, révèlent des propriétés électriques, permittivité élevée  $\epsilon_r = 960$   $\epsilon_r = 555$  respectivement qui leur permet d'avoir des applications comme condensateurs, ou comme isolant de grille pour les transistors à effet de champ.

Les spectres infrarouge des composés obtenus après de la complexation de la DTT avec les chlorures des métaux Cu (II) Zn (II) montrent des bandes d'absorption attribuée à la liaison métal –soufre ce qui confirme la coordination du ligand sur le métal.

Les résultats obtenus des réactions de complexation de la DTT avec les fers carbonyles sont totalement différents par rapport aux réactions de complexation avec les sels métalliques :

Complexation avec les sels métalliques :

- Mode de coordination du ligand monodentate.
- Complexes ponté par les halogènes
- Complexes dimères
- Stables à l'air

Complexation avec les fers carbonyles

- Des clusters.
- Mode de coordination polydentate
- Des clusters ponté par les soufres
- Stables à l'air.

### *Conclusion générale*

Les résultats obtenus à l'issue de ce travail offrent des perspectives pour la conception de nouveaux complexes qui sont utilisés comme, produits de synthèse, catalyseurs, ils présentent un intérêt biologique et pharmaceutique certain et possèdent des propriétés électriques très intéressantes.

Vu la richesse du ligand en soufres donneurs il peut être utilisé dans l'environnement comme capteur des cations lourds dans les milieux pollués.

## ANNEXE I

Complexe : trans(di- $\mu$ -iodo bis (iodo(benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3))  
mercure(II))

Tableau I : *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotrope équivalents*  
( $\text{\AA}^2$ )

	x	y	z	U(eq)
Hg	1.32487(5)	0.62042(5)	0.56080(4)	0.0509(1)
I(1)	1.42479(9)	0.90828(8)	0.77687(7)	0.0485(2)
I(2)	1.37349(7)	0.30790(6)	0.59451(5)	0.0355(2)
S(1)	1.0854(3)	0.4842(3)	0.3425(2)	0.0368(5)
S(2)	1.1672(3)	0.8670(3)	0.3919(2)	0.0428(6)
S(3)	1.0545(4)	0.9898(3)	0.2738(3)	0.0503(7)
C(1)	1.0532(9)	0.6541(11)	0.2931(8)	0.0326(19)
C(2)	0.9325(9)	0.6357(11)	0.1719(7)	0.0312(19)
C(3)	0.8255(11)	0.4703(12)	0.0745(9)	0.041(2)
C(4)	0.7141(13)	0.4692(17)	-0.0380(10)	0.051(3)
C(5)	0.7104(14)	0.6309(17)	-0.0598(10)	0.054(3)
C(6)	0.8096(13)	0.7882(15)	0.0304(10)	0.046(3)
C(7)	0.9248(11)	0.7938(12)	0.1495(9)	0.038(2)

Tableau II: *Distances interatomiques* (Å)

Hg-I(1)	2.6594(8)
Hg-I(2)	2.8140(7)
Hg-S(1)	2.531(2)
Hg-I(2_a)	3.1337(7)
S(1)-C(1)	1.688(9)
S(2)-S(3)	2.051(4)
S(2)-C(1)	1.709(9)
S(3)-C(7)	1.735(10)
C(1)- C(2)	1.427(11)
C(2)-C(3)	1.428(12)
C(2)-C(7)	1.404(13)
C(3)-C(4)	1.369(14)
C(4)-C(5)	1.42(2)
C(5)-C(6)	1.344(17)
C(6)-C(7)	1.424(14)
C(3)-H(1)	0.9300
C(4)-H(2)	0.9300
C(5)-H(3)	0.9300
C(6)-H(4)	0.9300

Tableau III: Angles de liaisons (°)

Tableau IV: Facteurs d'agitation thermique anisotropes ( $\text{\AA}^2$ )

I(1)-Hg-I(2)	118.35(2)
I(1)-Hg-S(1)	137.65(6)
I(1)-Hg-I(2_a)	103.56(2)
I(2)-Hg-S(1)	98.54(6)
I(2)-Hg-I(2_a)	95.80(2)
I(2_a)-Hg-S(1)	91.80(6)
Hg-I(2)-Hg_a)	84.20(2)
Hg-S(1)-C(1)	106.3(3)
S(3)-S(2)-C(1)	97.5(3)
S(2)-S(3)-C(7)	94.2(3)
S(1)-C(1)-S(2)	120.1(5)
S(1)-C(1)-C(2)	124.8(7)
S(2)-C(1)-C(2)	115.1(7)
C(1)-C(2)-C(3)	124.3(8)
C(1)-C(2)-C(7)	115.9(8)
C(3)-C(2)-C(7)	119.7(7)
C(2)-C(3)-C(4)	119.1(10)
C(3)-C(4)-C(5)	120.3(11)
C(4)-C(5)-C(6)	121.7(10)
C(5)-C(6)-C(7)	119.3(11)
S(3)-C(7)-C(2)	117.2(6)
S(3)-C(7)-C(6)	122.9(8)
C(2)-C(7)-C(6)	119.9(9)
C(2)-C(3)-H(1)	120.00
C(4)-C(3)-H(1)	120.00
C(3)-C(4)-H(2)	120.00
C(5)-C(4)-H(2)	120.00
C(4)-C(5)-H(3)	119.00
C(6)-C(5)-H(3)	119.00
C(5)-C(6)-H(4)	120.00
C(7)-C(6)-H(4)	120.00

	<b>U(1,1)</b>	<b>U(2,2)</b>	<b>U(3,3)</b>	<b>U(2,3)</b>	<b>U(1,3)</b>	<b>U(1,2)</b>
Hg	0.0596(3)	0.0447(2)	0.0408(2)	0.0047(2)	0.0004(2)	0.0196(2)
I(1)	0.0549(4)	0.0363(3)	0.0474(3)	0.0025(2)	0.0120(3)	0.0144(3)
I(2)	0.0359(3)	0.0294(3)	0.0388(3)	0.0080(2)	0.0099(2)	0.0085(2)
S(1)	0.0361(9)	0.0330(9)	0.0370(9)	0.0083(7)	0.0038(7)	0.0093(7)
S(2)	0.0417(10)	0.0320(9)	0.0429(11)	0.0055(8)	-0.0059(8)	0.0077(8)
S(3)	0.0534(12)	0.0353(10)	0.0543(13)	0.0112(9)	-0.0027(10)	0.0131(9)
C(1)	0.026(3)	0.037(4)	0.032(3)	0.009(3)	0.006(2)	0.008(3)
C(2)	0.024(3)	0.037(4)	0.027(3)	0.004(3)	0.004(2)	0.008(2)
C(3)	0.031(3)	0.043(4)	0.037(4)	0.002(3)	0.002(3)	0.009(3)
C(4)	0.040(4)	0.069(7)	0.032(4)	0.002(4)	-0.001(3)	0.016(4)
C(5)	0.050(5)	0.074(7)	0.034(4)	0.012(4)	-0.004(4)	0.028(5)
C(6)	0.044(4)	0.054(5)	0.043(5)	0.012(4)	0.009(4)	0.024(4)
C(7)	0.038(4)	0.043(4)	0.034(4)	0.013(3)	0.007(3)	0.015(3)

## ANNEXE II

Complexe : trans(di- $\mu$ -chloro bis (chloro( benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3))  
mercure(II))

Tableau I : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotrope équivalents ( $\text{\AA}^2$ )

	x	y	z	U(eq)
Hg	0.27064(16)	0.93642(14)	0.07314(10)	0.0453(3)
Cl(1)	0.1766(10)	0.8377(10)	-0.1064(8)	0.051(2)
Cl(2)	0.3403(8)	1.2408(7)	0.0156(6)	0.0406(16)
S(1)	0.2382(10)	0.8712(8)	0.3244(6)	0.0403(19)
S(2)	0.4207(10)	0.5017(8)	0.2412(7)	0.0429(19)
S(3)	0.4173(11)	0.2560(8)	0.3584(8)	0.052(2)
C(1)	0.292(3)	0.641(3)	0.361(2)	0.032(6)
C(2)	0.238(3)	0.546(3)	0.491(2)	0.032(6)
C(3)	0.125(3)	0.636(3)	0.611(2)	0.035(6)

C(4)	0.077(4)	0.532(4)	0.726(3)	0.046(8)
C(5)	0.127(4)	0.339(4)	0.734(3)	0.046(8)
C(6)	0.231(4)	0.250(4)	0.623(3)	0.045(8)
C(7)	0.286(3)	0.355(3)	0.504(2)	0.033(6)

Tableau II: *Distances interatomiques (Å)*

Hg-Cl(1)	2.390(8)
Hg-Cl(2)	2.521(6)
Hg-S(1)	2.456(6)
Hg-Cl(2a)	2.814(6)
S(1)-C(1)	1.69(2)
S(2)-S(3)	2.054(9)
S(2)-C(1)	1.69(2)
S(3)-C(7)	1.74(2)
C(1)-C(2)	1.42(3)
C(2)-C(3)	1.47(3)
C(2)-C(7)	1.40(3)
C(3)-C(4)	1.34(4)
C(4)-C(5)	1.41(4)
C(5)-C(6)	1.38(4)
C(6)-C(7)	1.38(4)
C(3)-H(3)	0.9300
C(4)-H(4)	0.9300
C(5)-H(5)	0.9400
C(6)-H(6)	0.9300



Tableau III: *Angles de liaisons (°)*

Cl(1)-Hg-Cl(2)	115.7(2)
Cl(1)-Hg-S(1)	136.8(3)
Cl(1)-Hg-Cl(2a)	91.4(2)
Cl(2)-Hg-S(1)	105.0(2)
Cl(2)-Hg-Cl(2a)	89.43(18)
Cl(2a) -Hg-S(1)	103.5(2)
Hg-Cl(2)-Hg(a)	90.57(17)
Hg-S(1)-C(1)	105.9(7)
S(3) -S(2) -C(1)	97.8(8)
S(2)-S(3)-C(7)	94.5(8)
S(1)-C(1)-S(2)	121.2(12)
S(1)-C(1)-C(2)	124.8(17)
S(2)-C(1)-C(2)	114.0(16)
C(1)-C(2)-C(3)	124(2)
C(1)-C(2)-C(7)	118.2(19)
C(3)-C(2)-C(7)	117.3(18)
C(2)-C(3)-C(4)	119(2)
C(3)-C(4)-C(5)	122(3)
C(4)-C(5)-C(6)	121(3)
C(5)-C(6)-C(7)	118(3)
S(3)-C(7)-C(2)	115.4(15)
S(3)-C(7)-C(6)	121.6(19)
C(2)-C(7)-C(6)	123(2)
C(2)-C(3)-H(3)	120.00
C(3)-C(4)-H(4)	119.00
C(4)-C(3)-H(3)	121.00
C(5)-C(4)-H(4)	119.00
C(4)-C(5)-H(5)	120.00
C(6)-C(5)-H(5)	119.00
C(5)-C(6)-H(6)	21.00
C(7)-C(6)-H(6)	121.00

Tableau IV: *Facteurs d'agitation thermique anisotropes ( $\text{\AA}^2$ )*

	<b>U(1,1)</b>	<b>U(2,2)</b>	<b>U(3,3)</b>	<b>U(2,3)</b>	<b>U(1,3)</b>	<b>U(1,2)</b>
Hg	0.0561(6)	0.0414(5)	0.0399(5)	-0.0023(4)	-0.0064(4)	-0.0188(4)
Cl(1)	0.045(3)	0.051(4)	0.062(4)	-0.025(3)	-0.008(3)	-0.010(3)
Cl(2)	0.039(3)	0.029(2)	0.051(3)	-0.004(2)	0.001(2)	-0.012(2)
S(1)	0.058(4)	0.026(3)	0.034(3)	-0.003(2)	0.001(2)	-0.014(2)
S(2)	0.053(4)	0.029(3)	0.042(3)	-0.009(2)	0.008(3)	-0.013(2)
S(3)	0.064(4)	0.025(3)	0.054(4)	-0.007(2)	0.011(3)	-0.008(3)
C(1)	0.033(10)	0.027(10)	0.030(10)	0.000(8)	-0.001(8)	-0.006(8)
C(2)	0.033(11)	0.036(11)	0.032(10)	0.000(8)	-0.005(8)	-0.019(9)
C(3)	0.042(12)	0.030(10)	0.032(11)	-0.003(8)	-0.007(9)	-0.011(9)
C(4)	0.051(15)	0.056(15)	0.035(12)	-0.019(11)	0.007(11)	-0.021(12)
C(5)	0.066(17)	0.039(13)	0.040(13)	0.015(10)	-0.011(12)	-0.033(12)
C(6)	0.052(15)	0.045(13)	0.038(12)	0.014(10)	-0.007(11)	-0.026(12)
C(7)	0.033(11)	0.037(11)	0.023(10)	0.010(8)	0.002(8)	-0.014(9)

## Résumé

Ce travail est consacré à la synthèse, la caractérisation et étude de nouveaux complexes des dithiole-1,2 thione -3.

Les dithiole-1,2 thione-3 sont préalablement préparés et caractérisés par les méthodes spectroscopiques classiques.

Les réactions de complexation de la benzo-4,5 dithiole-1,2thione-3 avec les différents sels des métaux de transition sont effectuées selon les méthodes décrites dans la littérature.

La complexation de la benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3 avec l'iodure et chlorure du mercure (II) donne naissance à des complexes dimères centrosymétriques, où l'atome de mercure présente une géométrie de coordination pseudo-tétraédrique.

Les complexes obtenus par complexation de la benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3 avec les chlorures des métaux Cu(II) Zn (II) ont été caractérisés par spectroscopie IR. Sur la base des données obtenus des spectres nous avons proposés des structures à savoir  $[\text{CuCl}_4(\text{DTT})_2]_2$ ,  $\text{ZnCl}_2(\text{DTT})_2$ .

Des mesures physiques réalisées sur ces complexes révèlent des propriétés électriques intéressantes.

La complexation de la benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3 avec les fers carbonyles conduit à la formation des complexes polynucléaires.

La comparaison de la réactivité des ligands soufrés avec les métaux carbonyles comme les fers carbonyles et les sels des métaux de transition montre que le ligand réagit différemment.

### Mots clés :

Dithiolethione , complexes de mercure ,diffraction des Rx , métaux de transition

## ملخص

هذه الأطروحة مخصصة لتحضير و دراسة بنية مركبات جديدة لتنائي تيول تيون  
نم تحضير وتحليل لتنائي تيول تيون بواسطة الطرق المطيافية الكلاسيكية .  
تفاعلات التعقيد مع أملاح المعادن الانتقالية تمت حسب الطرق المذكورة في المراجع.  
تفاعل بنزو-5,4 تنائي تيول تيون مع ملح الزئبق ( II )  $HgI_2$  و  $HgCl_2$  يؤدي إلى معقد جديد ثنائي مركزي التناظر  
حيث كل ذرة زئبق لها محيط شبه رباعي الأوجه.  
التركيبية المتحصل عليها من تفاعل هذا المرتبط الكبريتي مع كلور معادن النحاس ( II ) الزنك ( II ) تم تحديدها بواسطة  
مطيافية تحت الحمراء البعيدة و بناء على هذه المعطيات تم اقتراح بعض البنى لهذه المركبات .  
بعض القياسات الفيزيائية على هذه المعقدات كشفت عن خصائص كهربائية مهمة.  
تفاعل تركيب تنائي تيول تيون مع معادن حديد الكربونيل تؤدي إلى عدة مركبات متعددة النواة.  
دراسة مقارنة لتفاعل تنائي تيول تيون مع حديد الكربونيل ومع أملاح المعادن الانتقالية تبين بان هذا المتفاعل بسلك طريقتين  
مختلفين بالنسبة لهذه المعادن الانتقالية.

### كلمات دالة:

مرتبط تنائي تيول تيون ،البنية البلورية ،الأشعة السينية ،المعادن الانتقالية .

## Summary

This work is dedicated to the synthesis, the characterization and structural survey of the new complexes of the dithiole -1,2 - thione -3.

The dithiole-1,2 thione-3 is prepared previously and is characterized by the classic spectroscopic methods.

The reactions of complexation of benzo-4,5 dithiole1,2-thione-3 with the different salts of the transition metals is done according to the methods described by the literature.

The complexation of the benzo-4,5 dithiole1,2-thione-3 with the iodide and chloride of mercury (II) gives a complex dimer centrosymetrique original, every atom of mercury is surrounded by a pseudo tetrahedral environment.

The complexes gotten by complexation of the benzo-4,5 dithiole1,2-thione-3 with the chlorides of metals Cu (II) Zn (II). Are identified on the data base IR spectroscopy and we proposed some structures  $[\text{CuCl}_4(\text{DTT})_2]_2$ ,  $\text{ZnCl}_2(\text{DTT})_2$ .

Physical measures achieved on these complexes show that they possess interesting electric properties.

The complexation of the benzo-4,5 dithiole1,2-thione-3 with Iron carbonyles conducted to the formation of the complexes with different nuclearities .

The comparison of the reactivity of the benzo-4,5 dithiole1,2-thione-3 with the metals carbonyls and the salts of the transition metals shows that the ligand reacts differently.

### **Keywords:**

Dithiolethione, mercury complexes, the Rx diffraction, transition metal.